

Vizes cézium-halogenid oldatok
szerkezetvizsgálata
(doktori értekezés)

Mile Viktória

Témavezető: Dr. Pusztai László

Magyar Tudományos Akadémia,
Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

2010

ELTE TTK, Kémia Doktori Iskola

Vezetője: Dr. Inzelt György

Elméleti és Fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program

Vezetője: Dr. Surján Péter

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	7
Bevezető	8
Rövidítések	12
1. Rendezetlenség kondenzált fázisokban	14
1.1. Fogalmak	14
1.2. Kísérleti módszerek	17
1.2.1. Diffrakció	17
1.2.2. Elektromágneses sugárzás abszorpciójához kapcsolódó technikák	20
1.3. Számítógépes szimulációk	21
1.3.1. Monte Carlo, avagy a munkára fogott véletlen	22
1.3.2. Molekuláris Dinamika	24
1.3.3. Fordított (Reverse) Monte Carlo	27
2. Cézium-halogenid-oldatok vizsgálata	34
2.1. Mit szeretnénk megtudni?	34
2.2. Irodalmi áttekintés	35
2.3. A vizsgálati módszer	38
2.4. Miért a cézium-halogenid oldatok, avagy mit tudunk meg a kísérletekből?	42
2.5. A molekuláris dinamika alkalmazása a legideálisabb modellvegyület, a CsCl oldatain	46
2.5.1. Potenciálok	47
2.6. Mennyire különbözik az MD a kísérlettől?	48
2.7. A Reverse Monte Carlo modellezés eredményei	53
2.7.1. Kísérleti adatok illeszkedése	53
2.7.2. Az MD-ből származó <i>pdf</i> -ek illesztése	55

2.7.3. Az MD-ből származó és az RMC-vel finomított $g_{ij}(r)$ -ek közötti eltérések	61
3. Szerkezeti paraméterek	64
3.1. Szerkezeti hasonlóságok a <i>prdf</i> -ek alapján	64
3.2. A hidratált ionok, vízmolekulák jellemzése	68
3.3. A hidrogénkötést jellemző szögek	77
Összefoglalás és kitekintés	80
Függelék	83
Irodalomjegyzék	97
Tézisek	104
Publikáció	106
Összefoglalás	107
Summary	108

Ábrák jegyzéke

1.	A cél, amit el szeretnénk érni.	9
1.1.	7,6 mol%-os CsBr oldat SWM4-DP-rig merev vízpotenciál alkalmazásával számított O-H parciális radiális eloszlás függvénye. A függvény jellemző részei/tartományai: (a) atomok által kiszorított térfogat; (b) intramolekuláris csúcs: esetünkben a vízmolekulán belüli O-H kötés távolsága; (c) első intermolekuláris csúcs (víz esetében ez jellemzi a H-kötést); (d) első csúcst követő minimum, ahol az átlagos sűrűséghez képest kevesebb részecske található, (e) második intermolekuláris csúcs; (f) korrelálatlan rész.	15
1.2.	Vízmodellek: (a) vízmodellek paraméterei; (b) a töltések, illetve a Lennard-Jones tagok lehetséges elhelyezkedései	26
2.1.	7,5 mol%-os CsCl oldat neutron- és röntgendiffrakciós adatainak együttes (egyszerre történő) értelmezése RMC módszerrel (fekete), valamint az erre az oldatra készült molekuláris dinamikai számítás TIP4P-2005-rig vízmodell alkalmazásával (piros). Az ábra demonstrálja, hogy e két kísérleti adatsor nem elegendő a szerkezet kéttest-korrelációk szintjén történő leírására.	40
2.2.	Megközelítésünk egyes lépéseit összefoglaló sematikus ábra.	41
2.3.	A neutrodiffrakciós mérési adatok.	44
2.4.	A röntgendiffrakciós kísérleti adatok.	44
2.5.	Az egyes <i>pdf</i> -ek hozzájárulása röntgendiffrakciós kísérleti adatokhoz.	46
2.6.	A vízmodellek csoportosítása.	48
2.7.	Az MD-ből számolt $F^X(Q)$ összehasonlítása a mérttel a 1,5 mol%-os CsCl oldatra. 49	
2.8.	Az MD-ből számolt $F^N(Q)$ összehasonlítása a mérttel a 15,06 mol%-os CsCl oldatra.	50
2.9.	A különböző vízmodellek felhasználásával készült MD számítások néhány $g_{ij}(r)$ -je.	51

2.10. A neutronszórási görbék illeszkedései, valamint az MD-ből származó $F(Q)$	54
2.11. A röntgenszórási görbék illeszkedései, valamint az MD-ből származó $F(Q)$	55
2.12. CsCl 15 mol%-os oldat parciális radiális eloszlásfüggvényei, melyeket RMC-vel kaptunk a két kísérlet, valamint a TIP4P-2005-rig merev vízmodell alkalmazásával készült MD $g(r)$ -ek egyidejű illesztésével. Feketével jelöltem az RMC, míg pirossal az MD számítás eredményeit.	56
2.13. Az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek RMC illeszkedései különböző vízpotenciálokra CsCl 15 mol%-os oldatokban. Fekete vonal: RMC, piros vonal: MD.	57
2.14. Az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek RMC illeszkedései különböző vízpotenciálokra CsCl 15 mol%-os oldatokban. Fekete vonal: RMC, piros vonal: MD.	58
3.1. Az ionok hidrátzféráját jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: Cs-O (fekete), Cs-H (piros), X-O (zöld), X-H (kék).	65
3.2. A víz-víz korrelációk, köztük a H-kötést jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: O-O (fekete), O-H (piros), H-H (zöld).	66
3.3. Az ion-ion párkorrelációkat jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: Cs-Cs (fekete), Cs-X (piros), X-X (zöld).	67
3.4. A koordinációs szférák illusztrációja (két dimenzióban). (Az ábrát az [1]-es hivatkozásból vettem át.)	69
3.5. A koordinációs számok eloszlása CsF 15 mol%-os vizes oldatára (SWM4-DP-rig vízmodell).	72
3.6. A CsO, XO és OO (első) koordinációs számok eloszlásai az összes vizsgált cézium-halogenid oldatban (vízmodell: SWM4-DP-rig).	75
3.7. Az X...H-O és H-O...H szögeloszlások az összes vizsgált oldatban (vízmodell: SWM4-DP-rig).	78
3.8. Egy pillanatfelvétél a 15 mol%-os CsCl oldatról. Cs ⁺ : barna, Cl ⁻ : zöld, O: piros és H: fehér.	79
9. Vízmodellek: (a) vízmodellek kölcsönhatási helyei (site-ok); (b) a töltések, illetve a Lennard-Jones tagok lehetséges elhelyezkedései	83
10. A három r_i , ameddig az integrálást végeztük a kontakt ionpárok keresése közben.	96

Táblázatok jegyzéke

2.1. A legvalószínűbb részecske-részecske távolságot megadó <i>pdf</i> -ek maximumának pozíciói (Å-ben)	37
2.2. A koordinációs számokra vonatkozó irodalmi áttekintés. (X és N: röntgen- és neutrodiffrakció; iN: inelasztikus neutronszórás; AXD: anomális röntgenszórás; MD: molekuláris dinamika; *: az irodalmi forrás által 'H ₂ O molekulánként' megadva.	38
2.3. A vizsgált oldatok főbb tulajdonságai: koncentráció, részecskeszám-sűrűség, egy Cs ⁺ ionra jutó oxigénatomok (vízmolekula), illetve hidrogénatomok száma, valamint a szimulációs dobozban található részecskék száma.	43
2.4. Az egyes <i>pdf</i> -ek hozzájárulásának mértéke (súlyfaktor) neutrodiffrakciós mérési adatokhoz	45
2.5. A neutrodiffrakcióval mért és az MD-ből szármított teljes szórásból származó szerkezeti függvények számszerű különbségét reprezentáló R_w faktorok.	52
2.6. A röntgendiffrakcióval mért és az MD-ből szármított teljes szórásból származó szerkezeti függvények számszerű különbségét reprezentáló R_w faktorok.	53
2.7. Adott koncentrációnál és adott vízmodell alkalmazása mellett az MD és RMC $g(r)$ -ek közötti különbségeket jellemző R_w faktorok összege.	58
2.8. Az MD és RMC $g(r)$, valamint $F^X(Q)$, $F^N(Q)$ közötti különbségeket jellemző R_w faktorok összege adott vízmodell alkalmazása mellett.	59
2.9. Az RMC számítás során használt σ_l paraméterek értékei 7,5 mol%-os CsCl oldat szimulációjánál.	59
3.1. A 7,5 mol%-os CsCl oldat MD-vel és RMC-vel készített szerkezeti modelljeiből számított koordinációs számok.	70
3.2. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: TIP4P-2005-rig) 73	

3.3. Az ionok hidratációs szférájában található ionok száma. A kontakt ionpárra vonatkozó koordinációs számokat három távolságnál számoltuk ki: r_1 : a $g_{ion-O}(r)$ függvény csúcsának maximumhelyéig, r_2 : a $g_{ion-O}(r)$ függvény első szimmetrikusnak feltételezett csúcsának végpontja és r_3 : a $g_{ion-O}(r)$ első csúcsát követő minimumhelyéig.	76
4. Az ion potenciálok Lennard-Jones tagjának paraméterei	83
5. A merev vízmodellek szerkezeti, illetve Lennard-Jonnes paraméterei.	84
6. A flexibilis vízmodellek paraméterei.	84
7. Az RMC szimulációk főbb paraméterei.	86
8. A 15 mol%-os CsF oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 87	
9. A 32 mol%-os CsF oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 87	
10. A 1,5 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 87	
11. A 7,5 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 88	
12. A 15 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 88	
13. A 0,9 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 89	
14. A 4,5 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 89	
15. A 7,6 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 89	
16. A 1,0 mol%-os CsI oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 90	
17. A 3,9 mol%-os CsI oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei. 90	
18. R_w faktorok: SPC/E-rig vízmodellel készült MD <i>prdf</i> -ek felhasználásával.	91
19. R_w faktorok: TIP4P-2005-rig vízmodellel készült MD <i>prdf</i> -ek felhasználásával.	92
20. R_w faktorok: TIP4P-2005-flex vízmodellel készült MD <i>prdf</i> -ek felhasználásával.	92
21. R_w faktorok: SWM4-DP-rig vízmodellel készült MD <i>prdf</i> -ek felhasználásával.	93
22. A koordinációs szférák határértékei (Å).	94
23. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: TIP4P-2005-rig) 95	
24. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: SWM4-DP-rig) 95	

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni azon személyek és intézmények iránt, akik szakmailag és/vagy anyagilag hozzájárultak ahhoz, hogy kutatási programomat véghezvihessem és e dolgozat ekészülhessen.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Pusztai Lászlónak minden segítségéért. Kiemelten szeretném megköszönni Gereben Orsolyának a molekuláris dinamikai számítások elkészítését, mely igen jelentős mértékben hozzájárult munkámhoz. Szeretném továbbá megköszönni a Neutronfizika Osztály munkatársainak a segítségüket és hálás vagyok mindazoknak, akik ezen időszak során mellettem álltak.

Intézményi szinten az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetnek és a ELTE Kémia Doktori Iskolának köszönöm a lehetőséget és a munkámhoz nyújtott segítséget.

Bevezetés

A víz rendkívül fontos szerepet betöltő kémiai anyag: a Föld vízburkát alkotja, kitölti a világ óceánjait és tengereit, az ásványok és kőzetek alkotórésze, a növényi és állati szervezetek pótolhatatlan része. Nélkülözhetetlen az iparban, a mezőgazdaságban, a háztartásokban, a laboratóriumokban. A víz kiemelkedő szerepet játszik a legtöbb teremtésmitológiában, és jelképes tisztító vagy megújító hatást tulajdonít neki mindmáig több vallás. Jelentősége miatt a víz rendkívüli mértékben tanulmányozott vegyület és jelenleg is számos kutatás tárgyát képezi.

A víz ionos/poláros anyagok kitűnő oldószere, mivel dielektromos állandója nagy és nagyon erős solvatációs készség jellemzi. Sok vegyület oldódás során elektrolitot képez, amelyben hidratált kationok és anionok vannak jelen. Emiatt nemcsak a tiszta víz, hanem a vizes oldatok tanulmányozása is fontossá vált.

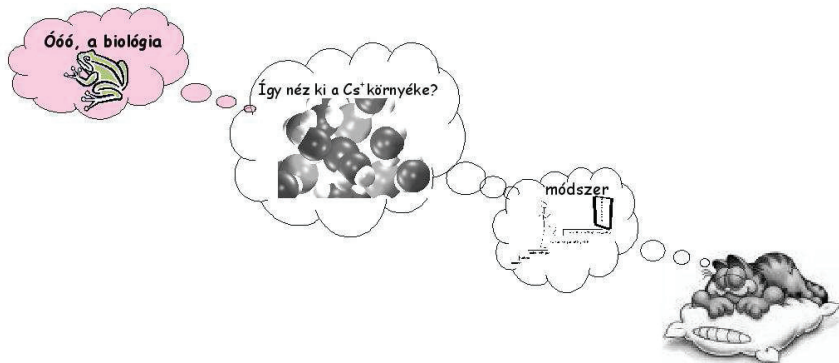
Az oldatok vizsgálata ipari alkalmazásai, valamint talán elsősorban biológiai szerepük miatt a kutatások középpontjában áll. Az oldatokat sok szempontból tanulmányozhatjuk; jelen dolgozat az oldatok szerkezetének megismerésével foglalkozik.

A legkézenfekvőbb megoldás, hogy kísérleti úton, elsősorban diffrakciós módszereket alkalmazva határozzuk meg az oldatok szerkezetét. Azonban, mint azt látni fogjuk, a rendelkezésre álló kísérleti eredmények kiértékelésével sajnos nem jutunk el a szerkezet kielégítő leírásához. Mindemellett ki kell emelnünk, hogy a diffrakciós adatok mint a szerkezetéről nyerhető elsődleges információk kimagasló jelentőségűek a szerkezet meghatározása során.

Még egészen egyszerű molekuláris folyadékok szerkezetének elméleti leírása sem megoldott, és még inkább ez a helyzet összetettebb oldatok esetében; azaz az oldatszerkezet tisztán statisztikus mechanikai elméleteken alapuló leírása gyakorlatilag reménytelen. Az elméleti megközelítésből származtatható módszer a számítógépes szimuláció, amely a folyadékszerkezet leírásának egy lényegesen perspektivikusabb módja. A későbbiekben azonban megmutatjuk, hogy a molekuláris dinamikai szimulációkból számított (kísérletekkel is összevethető) szerkezeti függvények nem egyeznek meg teljes mértékben a mérésekkel, ami azt jelenti, hogy a molekuláris dinamikai számítógépes szimulációval létrehozott szerkezet nem minden részletében felel meg a kísérletek

által megismerhető „valóságnak”. így szükséges ezen számítások finomítása.

E dolgozat a kísérletek és a számítógépes szimulációk kombinációjának egy lehetséges útját mutatja be.



1. ábra. A cél, amit el szeretnénk érni.

A nagybetűs CÉL, az álom, hogy e módszert a későbbiekben kibővítve eljussunk oda, hogy akár ipari, akár biológiai, vagy más szempont miatt fontos (összetett) oldatok szerkezetét egy bevált módszerrel (legjobb tudásunknak megfelelően) rutinszerűen meghatározhatjuk. E dolgozat ehhez a módszer tanulmányozásával, illetve egyszerű alkáli-halogenid oldatokon történő alkalmazásával (és egyidejű tesztelésével) igyekszik hozzájárulni. Ezt próbálja sematikusan ilusztrálni a 1. ábra, amelyen feltüntettem a kiindulást és végső célt; a két végpont közötti út számos lépésből áll, amely út az egyszerű oldatok vizsgálatával kezdődik.

PhD munkám során elektrolitoldatok szerkezetének megbízható leírásához igyekeztem kidolgozni egy olyan eljárást, amely kísérleti (neutron- és röntgendiffrakciós, illetve a későbbiekben EXAFS) adatokon alapul, de nagymértékben felhasználja molekuláris dinamikai (MD) számítógépes szimulációk eredményeit is.

Ez utóbbira azért van nagy szükség, mert valamely adott oldatra elvégezhető, a szerkezetéről információt hordozó mérések száma igen alacsony. Így a jövőben összetettebb rendszerek szerkezetmeghatározásában várhatóan egyre inkább a szimulációé lesz a döntő szerep. Ahhoz azonban, hogy a szimulációs eredményekben meg is bízhatunk, elengedhetetlen, hogy azok a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal összhangban legyenek. A megközelítés előnye éppen ebben rejlik: a dolgozatban megmutatom, hogy módszerünk képes arra, hogy az MD-vel kapott szerkezetet összhangba hozza a diffrakciós eredményekkel, vagy legalábbis egyértelműen kijelölje a

szimulációs eredmények azon halmazát, amely a diffrakciós adatokkal konzisztens.

A dolgozatban leírt és alkalmazott megközelítést, számos előnyös tulajdonságának köszönhetően, a cézium-halogenidek vizes oldatain teszteltem. A vizsgálatokhoz röntgen- és neutrondiffrakciós mérések és a molekuláris dinamikai számítások eredményeit egylejűleg vettem figyelembe a fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezési eljárás segítségével: így a folyadékszerkezet olyan, sokezer részecskét tartalmazó modelljeit állítottam elő, amelyek a diffrakciós eredményeket hibán belül reprodukálják és egyidejűleg a lehető legközelebbi kapcsolatba hozhatók a szimulációs eredményekkel.

A módszer lényege, hogy megpróbáljuk az elméletet és a kísérletet összekötni. E két iránynak megfelelően a dolgozatnak is két fő iránya (célja) van. A molekuláris dinamika irányában arra keressük a választ, hogy egy oldat szimulációját hogyan érdemes/lehetséges elvégezni úgy, hogy a rendelkezésre álló kísérletekhez minél közelebb álljon. E dolgozatban ennek a problémakörnek csak egy nagyon kis részét érintem a vízmodellek kapcsán: megvizsgálom, tudunk-e különbséget tenni a vízmodellek között, esetleg ajánlani valamelyiket akár a jósága, akár számítástechnikai részletek (pl. gépidő) alapján. Természetesen az ionok jelenléte miatt az ionpotenciálok jósága, illetve ezek változtatásának kérdése is felmerül: ennek vizsgálatára e dolgozat megírásáig nem került sor. A másik irányvonalnak megfelelően pedig a kapott modellrendszerek (részecske-konfigurációk) szerkezeti paramétereit (radiális eloszlásfüggvény, szögeloszlás, koordinációs számok) tanulmányoztam. Az RMC módszerrel kapott eredményeket összevetettük a molekuladynamikai számítások végeredményeivel, miáltal az MD számítások teljesítőképességét ebből a szemszögből is tanulmányoztuk.

A dolgozatot három fő fejezetre tagoltam: az elsőben a szerkezet leírásához szükséges fogalmakat fejtem ki, majd röviden a szerkezet meghatározásához használható (kísérleti, szimulációs) eszközöket mutatom be. Az ezt követő fejezet bemutatja az alkalmazott megközelítést, majd a vizsgált rendszerekről lesz szó és arról, hogy miért a CsX oldatokat választottuk (pl. a NaCl, vagy KCl oldatok helyett). Itt próbálok egyben kifejteni azt is, hogy hol vannak az oldatok szerkezetvizsgálatának buktatói, valamint hogy miért nem tudunk pusztán kísérleteken alapuló módszert találni. A harmadik fejezetben a szerkezeti paramétereiket, vagyis a felhasznált megközelítéssel kapott eredményeket mutatom be. E három fejezetet kiegészíti e bevezetés, valamint a Függelék, amelyben számos táblázatot találunk, melyek segíthetik a dolgozatban leírt megállapítások megértését. Sok rövidítést használunk, ezért e bevezetést követően ezeket táblázatosan is összefoglaltam, hogy - ha szükséges - segítse az olvasót.

Mivel többféle kutatási módszer (kísérletek és számítógépes szimulációk) eredményei is megtalálhatók a dolgozatban, szeretném pontosan meghatározni, hogy e munkából mi volt az én

feladatomban. A kísérleti adatok jelentős része már korábban elkészült, mint hogy én belekezdtem volna ezek tanulmányozásába. A CsF oldatok neutrondiffrakciós mérésénél jelen voltam mint megfigyelő, de a mérést nem én végeztem. A molekuláris dinamikai szimulációkat Gereben Orsolya készítette. Így mind a kísérleti mind az MD adatok eredményei a rendelkezésemre álltak. Az RMC szimulációk, a szerkezeti paraméterek (mind az MD, mind az RMC esetében) meghatározása, illetve ezek összehasonlítása teljes egészében az én munkám. E kutatáshoz az osztály által eddig is használt számítógépes programokkal dolgoztam, ezeket nem módosítottam.

Rövidítések

A dolgozatban való könnyebb eligazodás kedvéért szeretném itt felsorolni a fontosabb rövidítéseket és egyben megmutatni angol, illetve magyar elnevezéseiket. A rövidítések tekintetében az angol kifejezéseket hagytam meg, mivel ezekkel találkozhatunk az irodalomban is, valamint azért, mert személy szerint ugyanazon mennyiség túl sokféle rövidítése között nehezen igazodok el.

rövidítés	angol elnevezés magyar elnevezés
RMC	Reverse Monte Carlo Fordított Monte Carlo
MD	Molecular Dynamics molekuláris dinamika
$g_{ij}(r)$, prdf	partial radial distribution function parciális radiális eloszlásfüggvény
S(Q)	structure factor szerkezeti függvény
F^N(Q)	neutron-weighted total scattering structure factor neutrondiffrakciós teljes szórásból származó szerkezeti függvény
F^X(Q)	X-ray-weighted total scattering structure factor röntgendiffrakciós teljes szórásból származó szerkezeti függvény
cut-off	- két atom közötti legkisebb távolság
FNC	fixed neighbours constraints flexibilis molekulákat meghatározó kényszerek (szomszédlista által definiálva)

A dolgozatban sok vízpotenciál szerepel, melyeket az irodalom is elsősorban a rövidítésekkel említ. Mivel a vízmodellek rövidített nevükön ismertek, ezért itt nem sorolom fel őket. A később-

biekben azonban ejtünk szót a vízmodellek nevezéktanáról is. Szeretém felhívni a figyelmet arra, hogy a dolgozatban több helyen előfordul a σ -jelölés különböző jelentéssel, és ennek megfelelő indexezéssel. A kísérleti módszerek leírásánál σ (index nélkül) jelentése a differenciális hatáskeresztmetszet, a vízmodellek esetében az irodalomban jól ismert Lennard-Jones paramétereket jelöli σ^{LJ} és ε^{LJ} (Függelék), míg a dolgozatban leggyakrabban említett kísérleti kontrollparaméter a σ_I jelölést kapta.

1. fejezet

Rendezetlenség kondenzált fázisokban

1.1. Fogalmak

Kondenzált anyagok mikroszkopikus szerkezetét különféle mikroszkópos és diffrakciós módszerek [2, 1] segítségével vizsgálhatjuk. Amennyiben nem az anyag felületéről szeretnénk szerkezeti információt kapni, akkor a diffrakciós módszereket kell alkalmaznunk. A diffrakciós kísérleteken kívül a rövid távú szerkezet meghatározására egyre gyakrabban alkalmaznak röntgenfotonok abszorpcióján alapuló eljárásokat [3, 4, 5] is.

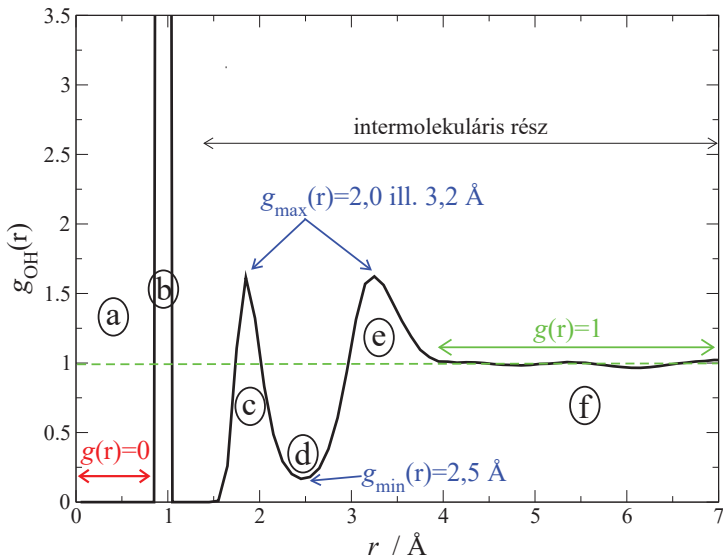
A kristályokkal ellentétben a folyadékok szerkezete nem írható le meghatározott szerkezeti egységek periodikus ismétlődéseként. Ilyen esetekben az atomok, ionok átlagos távolsága határozza meg az átlagos szerkezetet. Ezt az átlagos szerkezetet leggyakrabban a radiális eloszlásfüggvénnyel szoktuk jellemezni. Ezen függvény Fourier-transzformáltját hozhatjuk kapcsolatba a differenciális hatáskeresztmetszettel, amely információt a kísérletek szolgáltatják. Nézzük meg ezt egy kicsit részletesebben is.

A folyadékot alkotó atomok nem rendelkeznek időben állandó pozíciókkal, azonban a pillanatnyi pozíciók között korrelációk vannak, így a szerkezetet korrelációs függvények segítségével lehet leírni. Ilyen a részecskék kölcsönös páronkénti elhelyezkedését megadó radiális eloszlásfüggvény. A legegyszerűbb esetben (homogén, izotróp rendszerekben) e függvény értéke csak egy változótól, a részecskék távolságától függ. Szemléletes jelentése: tetszőleges részecskétől (mint centrumtól) r távolságban megadja a lokális és az átlagos sűrűség arányát (hányadosát). Úgy is mondhatjuk, hogy annak a mértékét adja meg, hogy az általunk vizsgált rendszer szerkezete mennyire tér el a teljesen véletlenszerű szerkezettől, amit a tökéletes gáz modelleje reprezentál. Ezen megfontolások többkomponensű rendszerekre is alkalmazhatók. Ekkor a parciális radiális eloszlásfüggvény ($prdf, g_{ij}(r)$) egy tetszőleges i típusú részecskétől r távolságban lévő j típusú

részecskék lokális sűrűségének, valamint a j típusú részecskék átlagos sűrűségének az arányát mutatja meg. A parciális radiális eloszlásfüggvényt a rendszert alkotó részecskék koordinátáinak ismeretében ki tudjuk számítani az 1.1. képlet alapján:

$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi\rho_j r^2 dr} \quad (1.1)$$

ahol $n_{ij}(r)$ a centrumtól r távolságban lévő, dr vastagságú gömbhéjban található j típusú részecskék száma, míg ρ_j a j típusú részecske átlagos sűrűsége. A parciális radiális eloszlásfüggvény invariáns az i, j indexek felcserélésére, mivel a részecskék közötti távolság nem változik a részecskék felcserélésével. Egy rendszer szerkezetét leíró parciális radiális eloszlásfüggvények száma $n(n+1)/2$, ahol n a rendszert alkotó komponensek (különböző típusú részecskék, atomfajták) száma. Az 1.1. ábrán keresztül egy konkrét példán szeretném megmutatni, hogyan is néz ki egy radiális eloszlásfüggvény és melyek a főbb tulajdonságai.



1.1. ábra. 7,6 mol%-os CsBr oldat SWM4-DP-rig merev vízpotenciál alkalmazásával számított O-H parciális radiális eloszlás függvénye. A függvény jellemző részei/tartományai: (a) atomok által kiszorított térfogat; (b) intramolekuláris csúcs: esetünkben a vízmolekulán belüli O-H kötés távolsága; (c) első intermolekuláris csúcs (víz esetében ez jellemzi a H-kötést); (d) első csúcsot követő minimum, ahol az átlagos sűrűséghez képest kevesebb részecske található, (e) második intermolekuláris csúcs; (f) korrelálatlan rész.

A radiális eloszlásfüggvénynek két jellegzetes határértéke van. Az egyik abból adódik, hogy a részecskék térfogattal rendelkeznek, amelyen belül másik részecske jelenléte nem lehetséges, így a $g_{ij}(r)$ értéke kis távolságoknál (azaz a legközelebbi szomszédoknál közelebb) zérus. Nagy távolságoknál pedig az atomok pozíciói egyre kevésbé korreláltak, így a lokális sűrűség értéke az átlagoshoz, a lokális és az átlagos sűrűség hányadosának értéke pedig az egyhez tart. Molekuláris folyadékok esetében jellegzetes az intramolekuláris csúcs (az 1.1. ábrán 0,96 Å-nél), ami a molekulán belüli kötéstávolságnak felel meg. Ezt a csúcst követik az első és a második (esetleg további) intermolekuláris csúcsok. Folyadékok esetében nincs hosszútávú rendezettség, sőt, igen gyakran csak az első intermolekuláris maximum rendelkezik bármilyen jellegzetességgel.

Mit tudhatunk meg a radiális eloszlásfüggvényekből az anyag mikroszkopikus szerkezetére vonatkozóan? Legegszerűbben a függvény maximum-, illetve minimumhelyeit határozhatjuk meg. A maximumok megadják a rendszerben a relatíve nagyobb valószínűséggel előforduló részecsketávolságokat, és ugyanígy a minimumok a kevésbé valószínű részecsketávolságokat. Ez utóbbi távolságok nyújtanak segítséget a koordinációs szférák kijelölésében: ha nem is egyértelműen, de legalább hozzávetőlegesen megadják a koordinációs szférák határait. Oldatban lévő ionok jellemzésének egyik paramétere az első koordinációs szám, amelyet a radiális eloszlásfüggvénynek az első minimumhelyig vett integrálásával kapunk meg.

$$n'_{ij}(r) = 4\pi\rho_0 \int_0^r r'^2 g_{ij}(r') dr' \quad (1.2)$$

ahol $n'_{ij}(r)$ az i részecske körül r távolságon belül található j típusú szomszédok száma, ρ^0 az átlagos számsűrűség értéke.

Ez a szám gyakran tört szám, ami átlag mivoltából fakad, és a tapasztalat szerint kb. 10 %-os pontossággal vehető egzakt nak. Ez a bizonytalanság elsősorban a radiális eloszlásfüggvény számításából, valamint a minimumhely meghatározásának hibájából ered. Több információhoz juthatunk, ha nem csak ezt az átlagos számot tekintjük, hanem az egyes koordinációs számok előfordulási gyakoriságát (eloszlását) a rendszerben. Ennek konkrét számítására visszatérünk az eredmények diskussziójánál. Maga az eloszlás azt mutatja meg, hogy a rendszerben lévő részecskék hányad része rendelkezik pontosan az adott koordinációs számokkal.

A maximumok helyéből kiindulva meglehetősen bizonytalansággal bár, de kiszámíthatjuk az adott rendszerben valószínűsíthető szögeket. Ehhez képzeljünk el egy olyan háromszöget, amely egyik oldalának hossza az első szomszéd atom, másik oldalának hossza pedig a második szomszéd atom átlagos távolságával egyezik meg. A háromszög szögei a rendszerben az adott részecske-hármasra legjellemzőbb *átlagos* szögek: ha az első koordinációs szférára nem csak egyetlen szög jellemző, akkor e közelítés teljesen értelmetlen. Ennél sokkal célszerűbb a szög-

eloszlások meghatározása a részecske-koordináták alapján; a dolgozatban minden esetben ezt alkalmazzuk. (Megjegyezzük, hogy a „kötésszög” kifejezést azért nem célszerű használni, mivel a részecskék elhelyezkedését jellemző szögek meglétéhez nincs szükség valódi kémiai kötés jelenlétére.)

Még egy fontos tulajdonságát kell kiemelni a parciális radiális eloszlásfüggvényeknek, még hozzá azt, hogy az nem csak elméleti számításokkal, hanem a kísérletekkel is kapcsolatba hozhatók. Ezzel áttérhetünk a következő fejezetre, amelyben a kísérletekről, valamint a kísérleteknek a $g_{ij}(r)$ -hez fűződő kapcsolatáról lesz szó.

1.2. Kísérleti módszerek

Mivel e dolgozat nem kísérleti jellegű, a kísérleti adatokat csupán felhasználom, így a teljesség igénye nélkül csak azoknak a módszereknek az alapelveit mutatom meg, melyek számunkra a kísérleti adatokat szolgáltatták, illetve a közeljövőben szolgáltatni fogják.

1.2.1. Diffrakció

A diffrakciós kísérletekben a szóródó részecske fizikai tulajdonságai határozzák meg azt, hogy hogyan lép kölcsönhatásba a vizsgált anyaggal, s annak mely részéről szolgáltat információt. A szóródó részecskék szerint neutron-, röntgen-, illetve elektrondiffrakciós módszereket különböztetünk meg. A neutronok az atommagokon mint pontszerű szórócentrumokon, a fotonok és az elektronok az elektronokon, mint diffúz téren szóródnak. A kísérletekben a vizsgált anyag mintáján részecskenyalábot bocsátunk át. A szórás során a részecskék (n° , foton, e^-) mint bejövő síkhullám szóródnak a szórócentrumokon, így az egyes szórócentrumokon kimenő gömbhullámok jönnek létre. Ezeknek a hullámoknak az interferenciája alakítja ki a szórási képet. A mintát elhagyó részecskéket ideális esetben 0 és 180° között folyamatosan detektálva kapjuk a teljes szórási képet. A mérés során tehát a sugárzás egyes Ω térszögelemekbe való szóródását, azaz a differenciális szórási keresztmetszetet ($d\sigma/d\Omega$) tudjuk meghatározni. Ebből korrekciók után (pl. háttér, detektor hatásfoka, stb.) jutunk el a teljes szórásból származó szerkezeti függvényhez ($F(Q)$), amely a mintában előforduló ráctávolságoknak, esetünkben pedig a részecsketávolságoknak megfelelő (Fourier-)frekvenciák sajátosan súlyozott előfordulási gyakoriságáról ad átlagos információt a reciprok (Q)-térben. Q a hullámhossztól függő ún. szórási változó, ami a \mathbf{k} beérkező részecske hullámvektorának és a \mathbf{k}' szórás után szóródott neutron hullám-

számvektorának különbsége [6]:

$$|\mathbf{Q}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = (4\pi/\lambda)\sin\theta. \quad (1.3)$$

A fenti képletben λ a beeső részecskék hullámhosszát jelenti, míg θ a szórási szög.

A folyadékokban lévő átlagos részecsketávolságokat megadó $g_{ij}(r)$ függvények Fourier-transzformáltjával (1.4. képlet) jutunk el a parciális szerkezeti függvényekhez ($A_{ij}(Q)$). A kapcsolat visszafelé is működik, tehát a teljes szórásból nyert szerkezeti függvény Fourier-transzformációs kapcsolatban van az r -térbeni rendszert leíró parciális radiális eloszlásfüggvénnyel súlyozott összegével.

$$A_{ij}(Q) = 1 + \varrho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (1.4)$$

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \varrho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [A_{ij}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (1.5)$$

A mennyiség, amit mérni tudunk, az ún. teljes szórásból nyert szerkezeti függvény, $F^{(N,X)}(Q)$ („N” a neutrodiffrakcióra, „X” pedig a röntgendiffrakcióra utal), az $A_{ij}(Q)$ -knak a vizsgált anyagot alkotó részecskék koncentrációjának és szóróképességének megfelelően súlyozott összege:

$$F(Q) = \sum_{i,j=1}^{n(n+1)/2} W_{ij} [A_{ij}(Q) - 1] \quad (1.6)$$

ahol n a rendszer komponenseinek száma, a W_{ij} súlyfaktorok pedig a szórt sugárzás fajtájától függenek (röntgendiffrakció esetén pl. Q -függetlenek, neutrodiffrakció esetén Q -tól függetlenek) és magukban foglalják az i, j típusú részecskék koncentrációját (célszerűen móltört alakban) és a szóró részecskék szórásérősségét is (a részletesebb kifejtést ld. később).

Bármilyen részecskével történik is a kísérlet, a becsapódó részecskék hullámhosszának azonos nagyságrendbe kell esnie a vizsgált anyag atomjainak távolságával: csak így ad a szórási kép a részecskék közötti távolságról információt. Az általános bevezetést azzal zárom, hogy a diffrakciós kísérletekben csak a kéttest-korrelációs függvények meghatározása lehetséges, és ezt több részecske-elrendeződés elégítheti ki, amely elrendeződéseket egymástól (akár lényegesen is) különböző többtest-korrelációs függvények jellemezhetnek.

Neutrodiffrakció: A neutronok alapvetően részecskéként viselkednek, szóródásuk azonban jól leírható a hullámjelenségek alapján. A neutron egy $m = 938,3$ MeV nyugalmi energiájú, $1/2$ spinű, -1.9132 mag magneton mágneses momentumú, elektromos töltés nélküli részecske [7]. A termikus (kb. 300 K hőmérsékletű) neutron energiája kb. 25 meV, sebessége a de Broglie összefüggés alapján kb. $v = 2200$ m/s, hullámhossza pedig kb. $1,81 \text{ \AA}$ [8]. Míg hullámhossza

alkalmassá teszi a kondenzált anyagok szerkezetének tanulmányozására, addig kis energiája az anyag roncsolásmentes vizsgálatát és kis energia-átmenetek vizsgálatát, mágneses momentuma pedig a párosítatlan elektron mágneses momentumával kölcsönhatva a mágneses szerkezet tanulmányozását teszi lehetővé [6].

A szórásnak a neutron esetében két „formája” van: a koherens szórás, ami az összes magról történő korrelált szórást jelenti, illetve az inkoherens szórás, ami az egyedi atomokon történő szórást írja le. Az inkoherens szóródás irányfüggetlen, így a térben egyenletes (vagy legfeljebb lassan, monoton módon változó) eloszlású háttérszóródást produkál. Ettől a „háttértől” a szerkezet meghatározás során meg kell szabadulni. Ez, vagyis a koherens és az inkoherens szórás (kedvezőtlen) aránya az oka annak, hogy a hidrogéntartalmú minták neutrondiffrakciós vizsgálatához általában deuterizált anyagokat használnak, ugyanis a deutérium esetében arányaiban sokkal kisebb az inkoherens rész. A statikus szerkezetről a rugalmas, azaz energia-átadás nélküli koherens szórás ad információt, míg a rugalmatlan szórás dinamikai tulajdonságok (pl. rácsrezgések) megismerését segíti elő.

A mért szórt intenzitást a differenciális hatáskeresztmetszettel ($d\sigma/d\Omega$) hozhatjuk kapcsolatba, amely a beeső neutronok azon hányada, amely az adott $d\Omega$ térszögelembe szóródik. A teljes szórási keresztmetszet $\sigma = 4\pi\bar{b}^2$, ennek pedig a szerkezetről szóródó része a koherens szórási keresztmetszet $\sigma_c = 4\pi\bar{b}^2$. \bar{b}^2 -tel jelöljük a neutronokra vonatkozó szórási amplitudó négyzetét, ami adott kémiai elemre $\bar{b}^2 = \sum_k c_k b_k^2$, ahol k az összes izotópon futó index, c_k a k -adik izotóp aránya a kémiai elemen belül, b_k pedig a k -adik izotóp szórási hossza. Az izotópphelyettesítéses neutrondiffrakció [9] módszere használja fel azt a tényt, hogy egy elemen belül az izotópoknak eltérő lehet a szórási hosszuk.

Röntgendiffrakció: A röntgensugarak elektromágneses hullámok, jellemző fotonenergiájuk 100 eV - 100 keV, így az elektromágneses színtéren az UV és a γ -sugarak régiója között helyezkednek el. Difrakciós kísérletekhez a nagyobb energiájú sugárzást alkalmazzák, mivel ezek hullámhossza a mérendő távolságok nagyságrendjébe esik. A nagyenergiájú röntgensugarak képesek mélyen, azaz több mikrométer, de akár több száz mikrométer vastagságban is behatolni az anyagba, ezáltal a tömbfázisról nyerünk információt. A röntgendiffrakciós méréseknek számos technikai előnyük is van, például igen kis mennyiségű minta elegendő, kicsi az abszorpciós veszteség (ellentétben az elektronokkal), mind a megfelelő sugárzás előállítása, mind pedig a szórt sugarak detektálása rutinszerűen megoldható. A röntgensugarak az elektronon szóródnak, azaz az elektronok elektromos terével hatnak kölcsön.

A röntgendiffrakcióra hasonló formulák érvényesek, mint a neutrondiffrakciónál, azzal a

különbséggel, hogy inkohereus szórás tag nem lép fel, valamint a neutronszórás esetében használt Q -független kötött szórás hosszak helyébe Q -függő $f(Q)$ atomi szórás amplitúdókat [10] kell írni. A szórt fotonok a helyi elektronsűrűségről adnak felvilágosítást. Az elektronoknak az atomon belüli sűrűségeloszlása igen jó közelítéssel (zárt héjakra pedig pontosan) gömbszimmetrikus, azaz csak az atommagtól való távolságtól függ. Az atomi szórás amplitúdó (mely a szórás erősségével kapcsolatos mennyiség) definíciószerűen az atom teljes elektroneloszlása, valamint az atom középpontjába helyezett egyetlen elektron szórás amplitúdójának hányadosa. A szórás amplitúdó maximális értékét, mely az atom elektronszámával lesz azonos, $Q = 0$ -nál (vagyis $\theta = 0$ -nál) kapjuk, Q értékének növekedtével pedig gyorsan csökken, ami a mérés kiértékelésének bonyolultságát és egyúttal bizonytalanságát is növeli. Az atomi szórás amplitúdó maximális értéke nő az atomban található elektronok számával (Z): a nehezebb atomok Z^2 -tel arányosan erősebben szórnak, mint a kisebb rendszámú elemek atomjai. Többkomponensű rendszerek esetében ez azt is eredményezheti, hogy a jelenlévő nehezebb atomoktól származó szórt intenzitás teljesen elnyomja a kisebb atomoktól származót, s így ez utóbbiak teljesen észrevehetetlenné válnak.

A röntgendifrakciós technikák körébe tartozik az anomális röntgenszórás (AXS, Anomalous X-ray Scattering)[11]. A módszer azon alapul, hogy az atomi szórásfaktor értéke megváltozik (diszperziós korrekció), amennyiben a röntgensugárzás E energiája egy röntgenabszorpciós élhez közele. Mivel így általában csak néhány %-ban változik meg $f(Q)$ értéke, az anomális röntgenszórást viszonylag ritkán és elsősorban differenciális módon alkalmazzák (DAXS, Differential AXS [12]).

1.2.2. Elektromágneses sugárzás abszorpciójához kapcsolódó technikák

A diffrakciós módszerek mellett a szerkezet-meghatározás kísérleti eszközeinek másik nagy csoportjába tartoznak azok a módszerek, amelyek nem közvetlenül a szórás jelenségeken alapulnak, hanem egyéb sugárzás-anyag kölcsönhatást (pl. abszorpció) használnak ki. Az adatokból az elsődleges effektus hatásait legtöbbször gondosan eliminálva következtethetünk a szerkezetre. Először az EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [5] módszert említem, amely végső soron ötvözi az abszorpciót és a diffrakciót. Az EXAFS mérés során a mintára beeső (röntgen-)fotonok elnyelődését mérjük a foton energiájának függvényében. Azok az elnyelt fotonok, amelyek energiája megfelel egy belső héjon levő elektron valamely gerjesztési szintjének, ki is lökhetik az elektront a helyéről. A kilépő elektron visszaszóródik a környező atomokról, így egyfajta „belső diffrakció” játszódik le. A visszaszórt elektronhullámok kölcsön-

hatnak a beeső fotonokkal, aminek eredményeképpen az abszorpciós görbén (közvetlenül az abszorpciós él után) oszcillációk jelennek meg. Ezen oszcillációs görbék Fourier transzformáltjai a vonatkozó (azaz az EXAFS-aktív és a visszaszóró atom közötti) parciális radiális eloszlásfüggvény elejével (tapasztalatok szerint körülbelül néhány Å-ig) vannak korrelációban.

Az abszorpciós technikákhoz sorolhatjuk a rezgési spektroszkópiákat (IR, Raman) [13] is. Ezeket azonban nem szokták rutinszerűen alkalmazni rendezetlen szerkezetek felderítésére, mivel könnyen értelmezhető információt csak akkor kapunk a lokális szerkezetről, ha a mintában olyan szerkezeti egységek vannak, amelyek a környezettől („mátrixtól”) függetlenül gerjeszthetők. Elektrolitoldatok szerkezetére vonatkozó megállapításokat találunk pl. a [14, 15] munkákban, amelyek elemzésére a 3. fejezetben visszatérünk.

1.3. Számítógépes szimulációk

A szimuláció azt jelenti, hogy a rendszer viselkedését mikroszkopikus részleteiben próbáljuk utánozni. Ez nem más, mint egy numerikus kísérlet, ahol a részletes számításokat a gép végzi. Ily módon lehetővé válik, hogy egyszerű és világos feltételezésekből kiindulva egészen bonyolult rendszerek viselkedését (szisztematikusan modellezve) is megismerjük és megértjük a mikroszkopikus jellemzőknek és a makroszkopikus viselkedésnek a kapcsolatát.

Kondenzált fázisok szerkezeti viszonyainak atomi-molekuláris szintű modellezésére két alapvető technika létezik, amelyek a sok részecskéből álló rendszerek és a statisztikus mechanika elméletén alapszanak. A sztochasztikus Monte Carlo (MC) módszer [16] a Gibbs-féle sokaságoknak megfelelően járja be a lehetséges állapotokat, míg a szigorúan determinisztikus molekuláris dinamika (MD) [17] a rendszert alkotó részecskék mozgásegyenleteinek megoldásával időben követi a modell viselkedését. A klasszikus (MC, MD) számítógépes szimuláció kiindulási pontja a rendszert alkotó részecskék kölcsönhatásainak megfogalmazása. Kondenzált rendszerekben két részecske kölcsönhatását befolyásolja a többi szomszéd jelenléte, ami még klasszikus esetben is többtest-potenciálok használatát kívánja meg. Mivel ez rendkívül megnöveli a számítás idejét, általában ún. effektív párpotenciálokat használnak, amelyek a szimulációs rendszer teljes potenciális energiáját páronkénti járulékok összegére bontják fel. E párpotenciálok a számítás bemenő paraméterei, amelyek alapvetően meghatározzák a szimuláció eredményességét. Ezzel szemben a dolgozatban szereplő fordított Monte Carlo (Reverse Monte Carlo, RMC) módszer [18] potenciálok nélkül dolgozik, viszont a kísérleti adatokra támaszkodik. A következő alfejezetekben bemutatom az egyes módszerek lényegét.

1.3.1. Monte Carlo, avagy a munkára fogott véletlen

A Monte Carlo módszer régóta, több területen alkalmazott, nagyszámú véletlenszám generálásán alapuló számítógépes szimulációs technika. Az eljárás a nevét a kaszinóiról híres városról kapta; a módszert kiterjedten használják többek között a matematikában és a fizikában is. A módszer legkorábbi ismert alkalmazása a XVII. században élt Buffon nevéhez fűződik (π értékének becslése), majd Lord Kelvin alkalmazta először fizikai probléma megoldására (részecskék rugalmas ütközése különböző alakú falakkal) [19]. A Monte Carlo (MC) kifejezést Metropolis és Ulam használták először egy 1949-es cikkükben [20] arra utalva, hogy a módszerhez szükséges véletlen számokat egy játékkaszinó játékeredményeiből is vehetnék. Az eljárást a XX. század elején használta ugyan néhány statisztikus, de a Monte Carlo módszer akkor indult igazán fejlődésnek, amikor Neumann, Ulam és Fermi atommagreakciókra vonatkozó bonyolult matematikai problémák számítógéppel történő közelítő megoldására alkalmazták. A módszer előnye, hogy nincs szükség az erők meghatározására, ami kényelmessé és egyszerűvé teszi az algoritmust, amennyiben a molekulák szerkezete nem túl bonyolult. Ez utóbbi esetben ugyanis a forgatások és mozgások korrekt végrehajtása nem könnyű feladat. A Monte Carlo módszer csak egyensúlyi rendszerek modellezésére és az időtől nem függő mennyiségek meghatározására alkalmas. Ha időfüggő vagy nemegyensúlyi jelenségeket akarunk vizsgálni, akkor a következőkben bemutatandó molekuláris dinamikát kell választani.

A Monte Carlo módszer alapfogadásának lényege a következő. Az MC szimulációk során a részecskék $3N$ helykoordinátája által kifeszített q^N konfigurációs (fázis) tér pontjai közül veszünk mintát, így különböző mikroállapotú rendszerek sokaságát állítjuk elő. A Monte Carlo szimulációk legegyszerűbb változata kanonikus vagy (N, V, T) sokaságon dolgozik, azaz a rendszerben található részecskék száma, a rendszer térfogata valamint hőmérséklete állandó.

Egy egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer a mikroállapotok sokaságának adott arányú megvalósulása. Az egyes mikroállapotok megvalósulásának valószínűsége (ω_i) kanonikus sokaság esetén a makroállapot Boltzmann-faktorával arányos, azaz

$$\omega_i \sim \exp(U_i/k_B T) \quad (1.7)$$

ahol U_i a mikroállapot belső energiája, k_B a Boltzmann-állandó és T a rendszer abszolút hőmérséklete. Ha véletlenszerűen választott konfigurációk alkotják a statisztikus mintát, akkor valamely M mennyiség makroszkopikus értékét kanonikus sokaságon az

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_i M_i \exp(U_i/k_B T)}{\sum_i \exp(U_i/k_B T)} \quad (1.8)$$

kifejezés, vagyis az M értékének az egyes mikroállapotok fölötti Boltzmann-faktorral súlyozott átlaga adja meg. Ennél lényegesen hatékonyabb megoldás mintavételezést végezni a Boltzmann-faktor szerinti súlyozással, és ekkor $\langle M \rangle$ értékét egyszerű számtani közepeléssel határozhatjuk meg. Monte Carlo szimulációk során általában ilyen Boltzmann-mintavételezést végeznek [16].

Az gyakorlatban mindezt a következő lépésekben hajthatják végre:

- kezdő konfiguráció előállítás;
- periodikus határfeltételek megválasztása;
- véletlenszerűen kiválasztott részecske véletlenszerű elmozdítása;
- új konfiguráció energiájának számítása;
- döntés a konfiguráció elfogadásáról;
- egyensúlyban mintavételezés.

A szimulációt állandó geometriájú, általában kocka vagy téglalap alakú dobozban végzik. A számítás a részecskék valamilyen esetleges elrendeződéséből (konfigurációjából) indul ki. Esetenként több százezer részecskével is végeznek szimulációkat, de a minta még így sem tekinthető makroszkopikusnak. Ennek oka, hogy a szimulációs doboz határfelületén nagyon sok részecske helyezkedik el, így a határfelületi jelenségek szerepe korrekciók nélkül jelentős lehetne. A periodikus határfeltételek [21] alkalmazásával kiküszöbölhetőek a határfelületi jelenségekből származó hibák, mivel a középpontinak tekintett cella körül ebben az esetben végtelen számú ugyanolyan cella helyezkedik el. Ezekben a cellákban a szellemrészecskék ugyanúgy mozognak, mint a központi cella részecskéi. Ez azt jelenti, hogy ha egy részecske kilép a kockából egy adott irányban, akkor a szomszéd cellából belép a megfelelő szellemrészecske az ellentétes irányból (ld. pl. a [21] referencia 1.9. ábráján).

Ezután a szimuláció minden lépése során egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét elmozdítanak véletlen távolságra a tér mindhárom irányába (transzláció); amennyiben molekuláris a rendszer, ezt követően a molekula középpontján átmenő, a szimulációs doboz valamely véletlenszerűen kiválasztott élével párhuzamos tengely körül véletlen szöggel elforgatják a molekulát (rotáció). A transzláció maximális távolságát és a rotáció maximális szögét célszerű előre meghatározni. E véletlen elmozdítással nyerjük a következő próbakonfigurációt.

Ha a mozdítás során a rendszer energiája csökkent, akkor a próbakonfigurációt elfogadjuk és a szimulációt innen folytatjuk tovább. Ha a rendszer energiája a mozdítás során nőtt, akkor a mozdítást csak

$$p = \exp(\Delta U/k_B T) \quad (1.9)$$

valószínűséggel fogadjuk el, $1 - p$ valószínűséggel viszont elvetjük. Az elfogadásról ez esetben úgy döntünk, hogy p -t összehasonlítjuk egy 0 és 1 közé eső, egyenletes eloszlással generált ν véletlen számmal. A mozdítást a $\nu < p$ feltétel teljesülése esetén fogadjuk el. A mozdítás elvetése esetén a szimulációt a mozdítás előtti konfigurációból folytatjuk tovább.

A szimuláció előrehaladása során a rendszer U belső energiája eleinte folyamatosan csökken, majd egy egyensúlyi érték körül fluktuálni kezd. Az egyensúly beállta után az egymást követő konfigurációk sokasága megfelel a Boltzmann-eloszlásnak, és így a vizsgált rendszer statisztikai mintájának tekinthető. A szimuláció kulcsa a rendszer U energiájának kiszámítása az egyes konfigurációkon. Általában a rendszer energiáját az összes létező molekulapár párkölcsönhatási energiája összegének tekintjük. A párkölcsönhatási potenciált leggyakrabban az atomok (parciális) ponttöltései között fellépő Coulomb kölcsönhatás és az atomok közti (az ún. Lennard-Jones potenciál [21] szerint kifejezett) diszperziós kölcsönhatás összegeként adják meg.

1.3.2. Molekuláris Dinamika

A molekuláris dinamika (MD) eredeti koncepciója nem támaszkodik semmilyen statisztikus fizikai elméletre sem, lényege a molekuláris rendszer egyszerű mechanikai leírása. Egy N részecskéből álló zárt rendszer Newton egyenletei:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(t) \quad (1.10)$$

ahol m_i , $\mathbf{r}_i(t)$ a i -edik részecske tömege és helykoordinátája, $\mathbf{F}_i(t)$ az i -edik részecskére ható erő a t időpillanatban. A számítások során ennek a differenciálegyenlet-rendszernek az integrálását végezzük el. Ennek főbb lépései a következők:

- a részecskék kölcsönhatását leíró V potenciál kiszámítása;
- az egyes részecskékre, atomokra ható erők meghatározása ezen V potenciál deriválásával;
- az erők ismeretében meghatározható a gyorsulás, így az új sebesség is;
- az új sebesség alapján számítani tudjuk a részecskék elmozdulását, azaz az új koordinátákat.

A folytonos potenciállal jellemzett rendszerek esetében a részecskék között ható kölcsönhatási függvényeknek megfelelően számítják az erőket, s ennek alapján diszkrét időlépések sorozatán haladó numerikus integráló algoritmus határozza meg a rendszer következő állapotát, azaz

tapogatja le a rendszer viselkedését. Ennek a résznek alapvető eleme az integrátor. Gyakorlati szempontból alapvető elvárás az, hogy minél kevesebbszer kelljen a részecskék közötti erőket számolni, mivel ez időigényes. Célzerű prediktor-korrektor módszert választani, amely a rendszer korábbi állapotából becsli, majd korrigálja a trajektória újabb (rövid, egy időlépésnyi) szakaszát. Az algoritmus indítása pontatlan, hiszen a 0. lépés előtt nincs múltja a rendszernek, de e (pusztán kezdeti) pontatlanságnak a legtöbb számítás esetén nincs jelentősége. Amennyiben mégis lényeges a rendszer kezdeti viselkedése, akkor ún. önindító algoritmust kell alkalmazni (pl. Runge-Kutta-módszer [22]). Az egyik legismertebb integráló algoritmus a Verlet-Störmer algoritmus [23]:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)dt + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^2 + \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^3 + O[(dt)^4] \quad (1.11)$$

$$\mathbf{r}_i(t-dt) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)dt + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^2 - \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^3 + O[(dt)^4] \quad (1.12)$$

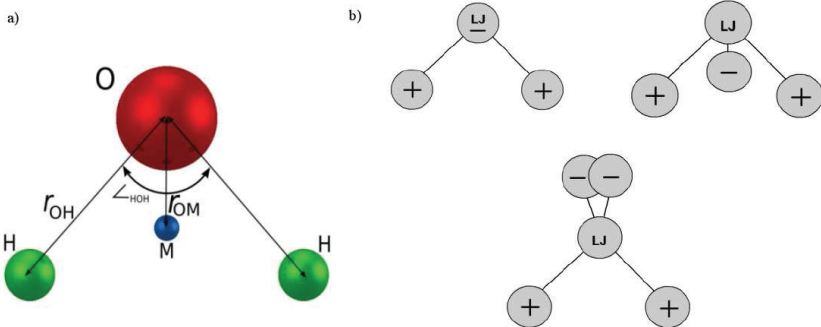
Az 1.11. és az 1.12. egyenletek összegeként, behelyettesítve az 1.10. egyenletből $\ddot{\mathbf{r}}_i$ -t, a következőt kapjuk:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-dt) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m_i}dt^2 + O[(dt)^4] \quad (1.13)$$

Így a t -edik és a $t-dt$ -edik időlépés koordinátáiból az erők ismeretében ki tudjuk számolni a $t+dt$ -edik időpillanathoz tartozó koordinátákat anélkül, hogy a sebességeket ki kellene számolni. A módszer előnye, hogy a közelítés hibája mindössze az időlépés 4. hatványával arányos. A sebességek hibája viszont a második rendben jelentkezik. Ezen hiba csökkenthető, ha a sebesség-Verlet algoritmust [24] alkalmazzuk, melynek lényege, hogy a sebesség csak akkor számíttódik, amikor az új pozíciókra érvényes erőket is meghatároztuk. Ezenkívül számos más algoritmus is létezik, amelyekről az érdeklődő olvasó a [21] referenciában olvashat.

Potenciálok: Mint később látni fogjuk, e dolgozat igen jelentős mértékben épül molekuláris dinamikai szimulációk eredményeire. Ezért néhány szót ejteni kell a részecskék közötti kölcsönhatási potenciálokról is. Itt csak általánosságban szeretnék néhány főbb jellemző dolgot írni róluk, méghozzá a vízmodellekről, mivel ezek közül többfélélt is felhasználtunk.

A vízpotenciáloknak az 1970-s évekre visszamenő múltjuk van, így nem csoda, hogy már külön nevezéktannal (rövidítésekkel) is rendelkeznek. A számítások időigénye miatt az effektív potenciálok alkalmazása terjedt el, azaz nem két különálló részecske kölcsönhatásához számolták hozzá a harmadik, majd a többi részecskét, hanem a teljes energiát bontották fel additív párenergiákra. Ahhoz, hogy ezt meg tudják tenni, sémákat alkottak. Ezek közül a leggyakrabban



1.2. ábra. Vízmodellek: (a) vízmodellek paramétereit; (b) a töltések, illetve a Lennard-Jones tagok lehetséges elhelyezkedései

használt séma, amelyet mi is felhasználunk, a már említett Lennard-Jones (V_{ij}^{LJ}) és Coulomb (V_{ij}^C) tagokat tartalmazó potenciál [25, 26, 27]:

$$V_{ij}(r) = V_{ij}^{LJ}(r) + V_{ij}^C(r) = 4\varepsilon_{ij}^{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{LJ}}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r} \quad (1.14)$$

ahol ε^{LJ} és σ^{LJ} a Lennard-Jones potenciál paramétereit, r a két kölcsönhatási hely (site) távolsága, míg q_i és q_j az egyes kölcsönhatási helyeken (site-okon) lévő töltések, ε_0 pedig a vákuum dielektromos permittivitása.

A szimuláció legidőigényesebb része az erőszámítás, mivel nagyon sok site-site távolságot kell meghatározni. A potenciálkészleteket ezért úgy próbálták megalkotni, hogy lehetőleg minél kevesebb site-tal (kölcsönhatási hellyel) rendelkezzenek, ugyanakkor ez ne okozza a modell jóságának romlását. Itt tehát sokszor kompromisszumot kell kötni a számítás időigénye (költsége) és a modell minősége között.

Az általunk használt vízmodellekről elmondhatjuk, hogy a Lennard-Jones kölcsönhatási hely minden esetben az oxigénatomon helyezkedik el, valamint a pozitív töltések a hidrogénatomokra kerültek. A negatív töltések helyzetében már eltérések vannak, ez látható a 9b. ábrán. A 3 site-os potenciálkészleteknél a negatív töltések az oxigénatomon vannak, 4 site-os potenciálok esetén a molekula szimmetriatengelyén az oxigén- és a hidrogénatomok között helyezkedik el egy ún. M-site-on. Megjegyzem, hogy léteznek olyan potenciálok is, ahol a negatív töltések a nemkötő elektrópárok irányában helyezkednek el.

A modell geometriai paramétereit a vízmolekula gázfázisú szerkezetét vették alapul. A

molekulaszerkezet alapján megkülönböztethetünk merev és flexibilis vízpotenciálokat. Merev potenciálok esetén a szerkezet (kötésszög, OH-távolság) rögzített, míg flexibilis potenciálnál megengedjük, hogy ezek egy adott határértéken belül változzanak. Flexibilis modellekkel vizsgálható, hogy a kötésszög, illetve a kötéstávolság kondenzált fázisban mennyire tér el a gázfázishoz képest. Hátrányuk, hogy a gyors rezgési módusok miatt a merev modellekhez képest sokkal rövidebb időlépést, vagy többszörös időskálájú integrálást kell használni.

További csoportosítást tehetünk a polarizáció leírása szerint. A nem polarizálható modellek átlagolva kezelik a polarizációt, azaz a molekula dipolusmomentuma nem változhat a számítás közben. Azokban a polarizációs potenciálokban, amelyeket használtunk, a polarizáció leírása úgy történik, hogy van egy polarizációs (shell) részecske, ami egy rugóval van az oxigénatomhoz erősítve, és a rugó két végén lévő töltések adják az indukált dipólust. A shell pozícióját iterációval keresik minden lépésben úgy, hogy a ráható Coulomb erők és a rugóerő kiegyenlítsék egymást. Az iteráció miatt ezek a számítások sokkal lassabbak, mint a nem polarizálható potenciálok esetében.

Az e munkában alkalmazott potenciálok és a konkrét paraméterek a Függelékben megtalálhatóak (5. és 6. táblázatok).

1.3.3. Fordított (Reverse) Monte Carlo

A hagyományos szimulációs technikák a kísérletekből származó információhoz igyekeznek megfelelő elméleti magyarázattal szolgálni. Egy modell akkor jó, ha a számítás során olyan részecske-konfigurációt hozunk létre, ami a kísérletileg meghatározható legtöbb adattal jó vagy legalábbis elfogadható egyezést mutat. Ezzel szemben a fordított Monte Carlo (Reverse Monte Carlo, RMC) szimuláció [28] célja olyan háromdimenziós részecske-konfigurációk létrehozása, amelyek konzisztensek a diffrakciós mérés(ek) eredményeivel. Továbbá lehetőség nyílik arra is, hogy ne csak a diffrakciós mérési eredményeket vegyük figyelembe, hanem más forrásból vett ismereteket is beépítsünk a rendszerbe kényszerek, korlátozások formájában.

Ez a szimulációs technika, hasonlóan az MC-hez, azért viseli ezt a nevet, mert részecskéket véletlen irányban és véletlen távolságra mozgatunk, ehhez pedig elengedhetetlen a véletlenszám, amelynek klasszikus „mechanikus” előállítója a rulett. A „reverse” (fordított) szó pedig azt hivatott kifejezni, hogy a „hagyományos” szimulációkkal ellentétben nem a potenciál alapján számolja a szerkezeti tulajdonságokat (ezt később még pontosítjuk), hanem a kísérleti adatokra közvetlenül, már a számítás folyamán is támaszkodik (nem csak az eredmények összehasonlításakor).

A legegyszerűbb RMC számításához csak a koncentrációk, a részecskesűrűség, az az omszám és a részecskék méretét figyelembe vevő merev gömbi kényszerek szükségesek. Az RMC algoritmus hasonló a Metropolis Monte Carlo (MMC) módszerhez [21], de míg az MMC programok intermolekuláris potenciálfüggvények felhasználásával állítják elő részecske-konfigurációt, addig az RMC a teljes szórásból származó szerkezeti függvényből határozza ezt meg. Nézzük meg, hogyan dolgozik a módszer.

Az RMC algoritmus [18] lépései:

1. Az első feladat a kiindulási részecske-eloszlás (konfiguráció) létrehozása, ami lehet véletlenszerű, vagy valamilyen kristályos rend szerint felépített, esetleg más szimulációk eredményeiből származó konfiguráció. Lényeges szempont, hogy a kísérleti mintáéval azonos részecskeszám-sűrűségből induljunk ki. Általában kocka alakú szimulációs dobozt alkalmazunk periodikus határfeltételekkel. Egyszerűen fogalmazva, egy dobozba „beledobáljuk” a kísérleti mintának megfelelő arányban a részecskéket valamilyen algoritmus szerint (pl. véletlenszerűen).
2. Kiszámítjuk a kiindulási konfiguráció (illetve a legutolsó elfogadott konfiguráció) parciális radiális eloszlásfüggvényeit:

$$g_{ij}^{calc}(r) = \frac{n_{ij}^{calc}(r)}{4\pi\rho_j r^2 \Delta r} \quad (1.15)$$

ahol

- $n_{ij}^{calc}(r)$ a j típusú atomok száma az i -típusú részecskétől r és $r + \Delta r$ között;
- ρ_j a j típusú részecskék számsűrűsége.

A radiális eloszlásfüggvényt csak $r < L/2$ -ig számoljuk, ahol L a szimulációs doboz élhossza. A $g_{ij}^{calc}(r)$ függvényeket transzformáljuk parciális szerkezeti függvényekké az 1.4. képletnek megfelelően. Ezen parciális szerkezeti függvények súlyozott összege adja a teljes szerkezeti függvényt. Kiszámolunk minden olyan mennyiséget, amelyet kísérleti adatokkal szeretnénk összevetni. Az általunk használt neutron- („N”) és röntgendiffrakciós („X”) kísérletek esetén a következő összefüggésekkel dolgozunk:

$$F^N(Q_k) = \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j (A_{ij}(Q_k) - 1) \quad (1.16)$$

ahol

- c_i és c_j az i és j típusú részecske koncentrációja;
- \bar{b}_i és \bar{b}_j az i, j típusú részecske koherens szórási hossza.

$$F^X(Q_k) = \sum_{i,j} w_{ij}(Q_k)(A_{ij}(Q_k) - 1) \quad (1.17)$$

$$w_{ij}(Q_k) = \frac{c_i c_j f_i(Q_k) f_j(Q_k)}{\sum_{i,j} c_i c_j f_i(Q_k) f_j(Q_k)} \quad (1.18)$$

ahol $f_i(Q_k)$ a Q -függő formafaktor (adott hullámhossznál); $w_{ij}(Q_k)$ -k a súlyfaktoroknak a céljainknak (azaz az alkalmazott RMC++ szoftvernek) megfelelő normalizált értékei.

Majd kiszámítjuk azt a mennyiséget, χ_n^2 -et, amellyel a számított és az illesztett adatsorok eltérését jellemezzük. Jelen munka keretében két kísérleti adatsort (neutron- és röntgendiffrakció) és az MD szimuláció eredményeiként kapott *prdf*-eket illesztettük. Ezen függvények eltéréseinek összege adja meg a teljes eltérést (χ_n^2 -et) az 1.19. egyenletnek megfelelően.

$$\chi_n^2 = \sum_l \chi_l^2 = \sum_l \sum_{k=1}^m (y_l^{calc}(x) - y_l^{fit}(x_k))^2 / \sigma_l^2 \quad (1.19)$$

Az 1.19. összefüggés nem rendelkezik szigorú fizikai háttérrel, ez egy empirikus képlet, mely hagyományként maradt fent. Az elfogadás (χ^2 szerint) azért követ Gauss függvényt, mert az RMC módszer születésekor a program készítői abból az elgondolásból indultak ki, hogy a neutroindiffrakciós mérés hibája normáleloszlást követ. A lényeges momentum itt az, hogy mindenképpen fogadjunk el olyan lépéseket is, amelyek távolabb visznek a kísérleti eredményektől. Az ilyen „rossz” lépések elfogadásának köszönhetően a rendszer nagy valószínűséggel nem fog beragadni egy lokális minimumba.

Az 1.19. képletben az $y(x)$ függvényt a szerkezetre vonatkozó „általános” függvénynek tekinthetjük, mely a jelen dolgozat keretein belül magába foglalja a kísérleti szerkezeti függvényeket (azaz $F^X(Q)$ -t és $F^N(Q)$ -t), valamint az MD-ből származó $g_{ij}(r)$ -eket. Az indexben szereplő *calc* a számolt, míg a *fit* az illesztendő adatsort jelöli, l index pedig azokon az adatsorokon fut végig, amelyekre végrehajtjuk az RMC-vel az illesztést. Diffrakciós kísérleteknél $y(x)$ tehát a teljes szórásból származó szerkezeti függvényt jelöli, amely az egyes részecskepárokra vonatkozó parciális radiális eloszlásfüggvények Fourier-transzformáltjainak súlyozott összege, x pedig a szórási változó (szemléletesen a reciprok térbeli „távolságot” fejezi ki). MD-adatok esetén az $y(x)$ jelenti az adott részecskepárra vonatkozó parciális radiális eloszlásfüggvényt, x pedig a valós térbeli távolságot. Például 15 mol%-os CsCl deuterizált vizes oldatát két kísérleti és 10 MD parciális radiális eloszlásfüggvény egyidejű illesztésével értelmeztük. Ez azt jelenti, hogy χ_n^2 meghatározásához 12 függvény esetében vizsgáltuk meg a számított és az illesztett adatsor eltéréseit.

Az 1.19. képletben σ_l az illesztéshez köthető kontoll paraméter, mely a feltételezett mérési, illetve MD esetében a számítás hibával arányos. σ_l értékeivel határozzuk meg, hogy men-

nyire követeljük meg egy adott adatsor (legyen az MD vagy kísérlet) illeszkedését. Az említett példa esetében összesen 12 σ_l értékét kell megadni a programnak. Ezen σ_l értékek meghatározása igen jelentős időráfordítást igényelt a munkám során, mivel a σ_l paramétereket úgy kellett meghatározni, hogy a tényleges kísérletekre elérjük a tökéletes egyezést, ezen feltétel teljesülése mellett pedig meg kellett keresni azokat a σ_l értékeket, ahol az RMC-vel számított $g_{ij}(r)$ -ek a lehető legjobban megközelítik az MD-ből származó *pdf*-eket.

3. Elmozdítunk egy részecskét véletlen irányba és véletlen távolságra. Ezzel a lépéssel egy új konfigurációt hozunk létre.
4. Ezután ellenőrizzük, hogy a modellbe beépített kényszerek (pl. a „cut-off” távolságok) teljesülnek-e. Ha nem, akkor visszalépünk az előző pontra és egy újabb mozdítással próbálkozunk. A kényszerek teljesülése esetén pedig meghatározzuk az új konfigurációra vonatkozó függvényeket, valamint a χ_{n+1}^2 aktuális értékét.
5. Ezután összevetjük a korábbi χ_n^2 értékét az új χ_{n+1}^2 értékével. Ha az új konfiguráció χ_{n+1}^2 értéke kisebb (ami azt jelenti, hogy az új konfigurációnak megfelelően előállított mennyiség(ek) közelebb van(nak) a mért adatokhoz, mint a mozdítás előtt), akkor a lépést minden további nélkül elfogadjuk. Ezzel az új konfiguráció válik a következő lépés kiindulási konfigurációjává. Ha a mozdítással távolabb kerülünk a kísérleti eredményektől, azaz a χ_{n+1}^2 nem csökkent, hanem nőtt (χ_n^2 -hez képest), akkor a

$$p^{\text{elfogadás}} = \exp\left(-\frac{\chi_{n+1}^2 - \chi_n^2}{2}\right) \quad (1.20)$$

képlet szerinti valószínűséggel elfogadjuk, egyébként pedig elvetjük a mozdítást. Az elfogadás az új koordináták megtartását jelenti, míg az elutasítás esetén továbbra is a régi konfiguráció marad a következő lépés kiindulási konfigurációja.

6. A 3. lépéstől folytatjuk az szimulációt.

Az elfogadott lépések számának növekedtével a kísérleti és a számított görbék közötti különbség kezdetben csökken, majd elér egy, az adott σ_l -re jellemző egyensúlyi értéket, ami körül ingadozik. Mivel olyan lépések is elfogadásra kerülhetnek, amelyek növelik χ^2 értékét, a rendszer megfelelően nagyszámú lépés után függetlennek tekinthető a kiindulási konfigurációtól.

Az RMC a (neutron, röntgen, EXAFS) kísérleti adatok értelmezésére szolgáló módszer, ezért érdemes pár szót ejteni a mérések hibáiról. A kísérleti adatsor tartalmazhat kisebb (pl. normálási) hibákat (multiplikatív faktor és additív konstans formájában). Az RMC feltételezi,

hogy csak statisztikus hibával terhelt az adatsor; a gyakorlatban ha az adatsor nem tartalmaz súlyos szisztematikus hibát (azaz a hibák nem haladják meg a kb. 5 %-ot), akkor az algoritmust sikeresen használhatjuk. A statisztikus hibák eloszlása közelítőleg egyenletes az egész mérési tartományban. Amennyiben tudjuk, hogy egy bizonyos tartományban a kísérleti adatok biztosan tartalmaznak szisztematikus hibát, ezt megfelelő súlyozással figyelembe tudjuk venni (vagy akár ki tudjuk vágni az adatsorból a problematikus részeket).

A kísérleti szerkezeti függvény radiális eloszlásfüggvényé transzformálásával a hibák eloszlása teljesen megváltozhat, valamint a kísérleti adatsor nem végtelenül pontos, így további hibák kerülhetnek be a *prdf*-be. A rendszer (véges) méretéből adódóan a számolt *prdf*-ek is rendelkeznek statisztikus hibával. Mindezekből az következik, hogy nem a $g_{ij}(r)$ -ek, hanem az $F(Q)$ -k alapján érdemes modellezni a vizsgált rendszerünket.

A kísérleti adatok mellett az RMC munkájához szükségesek még a különböző megszorítások, korlátozások; ezeket kényszereknek is szokás nevezni. Miért van rájuk szükség? Egy RMC szimuláció nagyságrendileg 10000 atomot tartalmaz, így a modellezésnek (a három helykoordinátának megfelelően) 30000 (bár meghatározhatatlanul komplex módon összefüggő) változója van, amelyeket kevés kísérleti adat alapján nem lehet egyértelműen meghatározni. Ez azt jelenti, hogy az RMC kényszerek alkalmazása nélkül (majdnem) bármilyen adatsor(oka)t képes reprodukálni. Ahhoz, hogy valós problémákkal foglalkozhassunk, megszorításokat kell alkalmazni, ami az atomok helyzetének (helykoordinátáinak) korlátozását jelenti. Ezzel olyan plusz információt viszünk be a számításba, amelyeket a diffrakciós mérési adatok nem tartalmaznak, ugyanakkor biztosan tudjuk a rendszerről (pl. elméletből, vagy más kísérlet(ek)ből). A legfontosabbak ilyen korlátozások (kényszerek) a következők:

- sűrűségi kényszer;
- megközelítési kényszer (két részecske közötti minimális távolság, „cut-off”);
- flexibilis molekulák létrehozása;
- koordinációs kényszerek;
- „kísérleti” kényszerek, avagy az MD *prdf*-ek.

Az első kényszer a sűrűségi kényszer, ami meghatározza az N atomot tartalmazó szimulációs doboz méretét, valamint azt a maximális távolságot (a doboz legrövidebb oldalának fele), ameddig a távolságfüggő mennyiséget ezen szimuláció alapján le lehet írni.

A második kényszer a két részecske közötti legkisebb távolság, vagy megközelítési kényszer, aminek a segítségével meg lehet akadályozni, hogy két atom az atomsugarak összegénél közelebb kerüljön egymáshoz. Meggyorsítja a számítást is, mivel jónéhány mozgatást, ami a valóságnak nem felelhet meg (mivel a részecske által elfoglalt térrészen belül nem lehet egy másik részecske) már egy egyszerű kényszer-vizsgálattal elutasíthatunk. Ahhoz, hogy az RMC módszert eredményesen alkalmazzunk tudjuk, a részecskesűrűség, legalább egy kísérleti adat és a két részecske közötti minimális távolságok megadása elengedhetetlen.

A harmadik kényszer a flexibilis molekulák kényszere [29], aminek a megvalósításához egy külön adatállomány szükséges. Ez az adatállomány tartalmazza, hogy egy adott atom melyik atommal van kötésben, és hogy a kötéstávolság milyen értékek között változhat (tolerancia intervallum). E kényszer alkalmazásakor az elmozdulás akkor lesz elfogadott, ha a molekulát alkotó atomok távolsága a kötéstávolság határértékein belül marad.

A negyedik kényszer a koordinációs kényszer, amelynek segítségével egy, az atomot körülvevő gömbhéjra megkövetelhetjük, hogy hány atom legyen benne, valamint hogy mekkora súllyal (hány % valószínűséggel) teljesüljön ez a feltétel. Ennél a korlátozásnál feltételezéssel is élhetünk (pl. hogy az ion körül 6 vízmolekula van), amit kényszerként be tudunk építeni a modellbe. Ha a kényszer alkalmazása nélkül, valamint a kényszerrel végzett számítás is egyezést mutat a kísérleti adattal, akkor a feltételezést sem elvetni, sem pedig megerősíteni nem tudjuk. Ha azonban a beépített kényszer nem mutat egyezést a kísérleti adatokkal, akkor a feltételezést el kell vetni. Ezáltal bizonyos lehetőségeket, illetve az irodalomban található „gyanús” következtetéseket esetleg el lehet vetni. Amennyiben a beépített kényszerek, vagyis a(z RMC-től függetlenül) megadott koordinációs értékek mögött ismert kísérleti eredmény (pl. NMR, spektroszkópia), vagy alapvető elméleti megfontolás áll, akkor ez a lehetséges szerkezeti modellek számát egyértelműen csökkenti.

Az utolsóként felsorolt „kísérleti” kényszerek a molekuláris dinamikai számításokkal készített $g_{ij}(r)$ -ek felhasználásához kapcsolódnak. Azért nevezem őket „kísérletinek”, mert az RMC a valódi kísérleti adatokkal analóg módon kezeli ezeket a függvényeket. A mérési eredmények és a számolt MD $g_{ij}(r)$ -ek egyezését a σ_l paraméterekkel tudjuk befolyásolni. Minél kisebb σ_l értéke, annál közelebb kerülünk az MD által számolt $g_{ij}(r)$ -hez. Ezt az értéket esetenként csak sok próbaszámítás árán lehetséges meghatározni, ugyanis az a cél, hogy a kísérleti adatokat hibán belül reprodukáljuk és minél közelebb kerüljünk a molekuláris dinamikai számításokhoz is. Meg kell tehát találni azokat a σ_l értékeket, ahol legjobban közelítjük az MD $g_{ij}(r)$ -eket, ugyanakkor a kísérleti adatok illeszkedése a mérési adatsor hibáján belül legyen.

Az RMC eljárást folyadékokra és amorf anyagokra az RMCA[30] és RMC++[31, 32, 33]

számítógépes programok valósítják meg.

Az RMC módszer nem egyedülálló (ld. pl. [34]), létjogosultsága általános alkalmazhatóságában rejlik. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk, hogy miért érdemes az RMC módszert használni:

- mert a kísérlettel összhangban lévő, több ezer atomot tartalmazó modelleket tudunk létrehozni különböző típusú (röntgen, neutron) diffrakciós adatok értelmezése alapján, amelyek lehetnek különböző Q tartományúak, különböző felbontásúak, stb. Ezen kívül más módszerekből származó kísérleti információt is be tudunk építeni a modellbe;
- mert könnyen adaptálható különböző fizikai problémákra (kristályok, folyadékok, amorf anyagok);
- mert bármely tulajdonság tanulmányozható, amely a részecskék koordinátáiból egyértelműen származtatható;
- mert az RMC potenciál-független módszer. Számos hagyományos szimuláció esetén a kísérletekkel való összehasonlítást csak a $g(r)$ -ek szintjén tudjuk megvalósítani, mivel a szimulációs doboz mérete túl kicsi ahhoz, hogy a $g(r) \implies F(Q)$ transzformációt elvégezhessük. RMC esetén a szimulációs doboz mérete nem okoz ilyen jellegű problémát;
- mert alkalmas különböző javasolt szerkezetek hihetőségének vizsgálatára, segíthet a helytelen kényszerfeltételek kimutatásában, esetlegesen a kísérleti hiba felderítésében.

2. fejezet

Cézium-halogenid-oldatok vizsgálata

2.1. Mit szeretnénk megtudni?

Elektrolitoldatokkal életünk majdnem minden területén találkozunk. Fontosságukra számos példát sorolhatnánk, mind az iparban, mind a biológiában; ezek közül emeljük ki az emberi szervezetet. Az elektrolitok, vagy más szóval az olyan vegyületek, melyek oldatban ionos formában vannak jelen, nélkülözhetetlen szerepet játszanak számos testműködésben. A sejtek elektromos energiát hoznak létre azáltal, hogy az ionok a sejteken belül levő oldatból a sejteken kívül levő oldatba áramlanak. Ez az energiaforma igen fontos az ember testének normális működéséhez; például az idegrendszer is elektromos energiát használ (elektromos impulzusok formájában), hogy átadja az üzenetet az egyik sejtől a másikba [35]. Ez az izomműködésben, a kiválasztásban, a mirigyek funkcióiban, a hőszabályozásban, és még az agyműködésben is megnyilvánul.

A sejtek nagyon összetett rendszerek, így a dolgozat természetesen nem a sejtekben lévő állapotokkal foglalkozik. Mindemellett reméljük, hogy egy kezdetleges lépést megteszünk, hogy a jövőben összetettebb (egyúttal fontosabb), akár biológiai, akár ipari rendszerek viselkedésének megértéséhez is hozzájárulunk azáltal, hogy az elektrolitoldatok szerkezetét ismerjük. Ugyanis ha van elképzelésünk arról, hogy egy ion körül a vízmolekulák mennyire tömören helyezkednek el, hogy mennyire megközelíthető ez az ion egy másik ion számára, akkor jobban megérthetjük (vagy esetleg meg is jósolhatjuk) a lejátszódó kémiai reakciókat, hiszen az anyag mikroszkopikus viselkedésének megértéséhez a mikroszkopikus szerkezet ismerete elengedhetetlen.

Hagyományosan az oldatok szerkezetét a tiszta oldószerével hasonlítják össze [36]. Esetünkben ez az oldószer a víz. A vízmolekulában az oxigénatomhoz két hidrogénatom kapcsolódik egymással átlagosan $106,5^\circ$ szöget bezárva. Az O-H kötés erősen poláros, így az oxigénatom negatív töltéstöbblettel rendelkezik, míg a hidrogénatomok elektronhiányosak, azaz pozi-

tív töltéstöbbletük van. Ebből adódóan a vízmolekula permanens dipólusmomentummal (1,87 D) rendelkezik. A vízmolekulák másik jellemző sajátossága, hogy kondenzált állapotban hidrogénkötést alakítanak ki úgy, hogy (legfeljebb) négy szomszédos vízmolekulával kapcsolatba lépve az oxigénatom körül tetraédes elrendeződés jön létre. A 4 szomszéd közül 2-2 viselkedik donorként (oxigénatomjuk egyik nemkötő elektronpárjával a centrális molekula H-atomja felé fordulva) és akceptorként (1-1 H-atomjukkal a centrális molekula O-atomjának 1-1 nemkötő elektronpárja felé fordulva).

Ezt a szerkezetet az ionok, minőségüktől függően, különbözőképpen módosítják [37]. Ennek oka egyrészt az, hogy az ion beépül a vízmolekulák közé és megbontja a hidrogénhidas szerkezetet, másrészt az ionok, elektromos töltésük révén, hatással vannak a körülöttük lévő (dipólusmomentummal rendelkező) vízmolekulák orientációjára, ami szintén vezethet a hidrogénkötéses rendszer megváltozásához. Az ionok környezetét hidrátszférájuk jellemző adatainak megadásával írhatjuk le. Ilyen paraméterek az ion-víz távolság, a vízmolekulák száma az ion körül, valamint ezen vízmolekulák elrendeződése. Módszerünket ezen paraméterek meghatározására kívántuk kidolgozni és alkalmazni.

2.2. Irodalmi áttekintés

Elektrolitoldatok és ezen belül is az alkálifém-halogenid oldatok szerkezetével számos tanulmány foglalkozik. Bár a Cs^+ -iont tartalmazó oldatok szerkezetének tanulmányozását már az 1950-es években megkezdték [38], a többi alkálifém-ionhoz képest a cézium legkevésbé kutattott. A Cs^+ -ion hidrátszférájának tanulmányozása abból a szempontból volt érdekes, hogy főcsoportján belül (ha nem tekintjük az erősen radioaktív franciumot) ennek az ionnak a mérete a legnagyobb, így pusztán csak a geometriát tekintve nagy n_{CsO} koordinációs számot várnánk. Azonban éppen a mérete miatt az ion felületi töltéssűrűsége kicsi, ami gyengén meghatározott hidrátburokra enged következtetni. Így az n_{CsO} koordinációs szám becslése nem egyszerű és ezt híven tükrözik az irodalomban található adatok is, amelyek 3 és 10 (!) közötti értékeket javasolnak. A cézium-halogenid oldatokra fellelhető néhány szerkezeti adatot ($g_{ij}(r)$ csúcspozíció, n_{ij} koordinációs szám) táblázatosan is összefoglaltuk (ld. 2.1. és a 2.2. táblázatok).

Korai tanulmányában pl. Samoilov híg oldatban lévő Cs^+ -ionok koordinációs számára 3,5-es értéket javasolt [38], amelyet kísérletileg nem támasztott alá. A Cs-sók, illetve a Cs^+ -ionok hidrátszférájának vizsgálata az 1970-es évek második felében új lendületet vett. Ekkor több kutatócsoport mind elméleti, mind pedig kísérleti módszerekkel tanulmányozta e kérdéskört. Lyashchenko 1976-ban úgy gondolta, hogy a Cs^+ -ion körül 4 vízmolekula helyezkedik el, ha-

sonlóan a legegyszerűbb jégszerkezetéhez [39]. Shimizu és munkatársai alkáli-halogenid-oldatok szerkezetét próbálták indirekt módon, NMR spektroszkópiával tanulmányozni [40, 41]; a Cs-Br oldatot is vizsgálták. Megállapították, hogy a Li^+ és Na^+ ionokkal ellentétben a K^+ és a Cs^+ -ionok szerkezetépítő hatásúak (az ion-oxigén kölcsönhatás gyengébb, mint a vízmolekulák közötti kölcsönhatás). E szerint a szerkezetépítő hatású Cs^+ -ion rendezettebbé teszi az oldószer szerkezetét a tiszta oldószerhez képest. Meg kell említeni Tamura és munkatársainak munkáját is: CsI oldatokat ($\text{CsI}:\text{H}_2\text{O}$ 1:20, ill. 1:10) vizsgáltak röntgendiffrakcióval [42]. A méréseket 293 és 343 K hőmérsékleten végezték, így a hidratátszféra koncentráció- és hőmérsékletfüggését is tanulmányozták. Úgy találták, hogy a Cs^+ -ion hidratációs szférájában lévő vízmolekulák száma csökken a koncentráció és a hőmérséklet növelésével ($n_{\text{CsO}}=5,75-3,04$). Lawrence és Kurth alkálisók oldatainak röntgendiffrakciós vizsgálata során kontakt ionpárokat találtak a tömény céziúmsó-oldatokban [43]. A Cs^+-I^- ionpárok jelenlétét Tamura és munkatársai megerősíteni vélték [42]. E kutatócsoport 1991-ben MD szimulációval egészítette ki a korábbi röntgendiffrakciós vizsgálatait [44]. Úgy találták, hogy az ion-víz távolságokat, valamint a hidratációs szféra hőmérsékletfüggését sikerült számítással is igazolni, azonban a kísérletekkel ellentétben a koncentráció növelésével a koordinált vízmolekulák száma is növekedett. Az MD számítások a $\text{CsI}:\text{H}_2\text{O}$ 1:20-as összetételű oldatnál 293 K hőmérsékleten átlagosan 5,75 vízmolekulát javasoltak [44].

Ohtomo és munkatársai 1 mol/dm³-es CsCl oldat neutroindiffrakciós vizsgálata alapján $n_{\text{CsO}}=8$ -as koordinációs számot kaptak [45]. Hasonló eredményre jutottak Novikov és munkatársai, szintén neutroindiffrakciós méréssel (2,4 mol/dm³-s CsCl-oldat) [46], valamint Smirnov és munkatársai röntgendiffrakciós mérések során (0,99 és 1,64 mol% CsI-oldat) [47]. Smirnov és munkatársai szerint igen sok ion (az ionok 25%-a) ionpár formájában van jelen az oldatban [47]. E kutatócsoport CsNO_3 oldat esetében 8, Cs_2SO_4 oldatok tanulmányozásával pedig (koncentrációtól függően) 4-6 közötti értékeket kaptak a Cs^+ -ion első koordinációs szférájában lévő vízmolekulák számát illetően [48].

Ramos és munkatársai anomális röntgenszórással végzett tanulmánya alapján $n_{\text{CsO}}=7,9$ értéket kaptak [49] (3-as molalitású CsI-oldatban). Lee és munkatársai MD szimuláció segítségével vizsgálták alkélfim- és halogenidionok hidratációját. Számításaik során egy-egy iont 215 vízmolekulából álló oldószerben „oldottak fel”; e számításokat mind SPC/E, mind TIP4P vízmodellel elvégezték [50, 51]. Mindkét esetben a Cs^+ -ion körüli hidratációs szférában átlagosan 9,6 vízmolekulát találtak. Lee és munkatársai a „normáltól” eltérő körülmények között, azaz széles (0,22-0,74 g/cm³) sűrűség-tartományban CsBr-oldatokat tanulmányoztak MD szimulációval; eredményeik alapján átlagosan 6,21-8,69 vízmolekulát találtak a Cs^+ -ion körül

[52]. Kalcher és munkatársai a szerkezet-termodinamika kapcsolatot vizsgálták MD szimuláció segítségével [53].

Nemcsak a szerkezet, hanem az ionpotenciálok fejlesztése kapcsán is készítettek MD szimulációkat cézium-halogenid-oldatokon [54]. Ezen kívül más módszerekkel is vizsgálták a cézium-halogenid oldatait, melyekről pl. az [55, 56] hivatkozásokban található bővebb leírás. A [37] hivatkozásban az ionok vízszerkezetre gyakorolt hatását tárgyalják számos ion (köztük a Cs⁺-ion) esetében. Ezen összefoglaló cikk diffrakciós, NMR, EXAFS mérések, valamint szimulációs módszerekkel kapott eredményeket összegzi.

Úgy gondolom, a fentiek kellőképpen alátámasztják, miért is kell a cézium-halogenid vizes oldatait új megközelítésben tárgyalni: a viszonylag kisszámú tanulmány egyike sem próbált egynél több kísérleti/szimulációs módszert kombinálni. Ennek megfelelően a hidrátszférára vonatkozó eredmények rendkívüli mértékben szórnak, továbbá a szerkezet egyéb vonatkozásait az irodalom alig tárgyalja. Ezek a hiányosságok éles ellentétben állnak a cézium-halogenid oldatoknak a szerkezet-meghatározás szempontjából kedvező tulajdonságaival (ld 2.4. fejezet.)

2.1. táblázat. A legvalószínűbb részecske-részecske távolságot megadó *prdf*-ek maximumának pozíciói (Å-ben)

oldat	$c/\text{mol}/\text{dm}^3$	módszer	$g_{CsO}(r)$	$g_{CsH}(r)$	$g_{XO}(r)$	$g_{XH}(r)$	$g_{OO}(r)$	$g_{CsX}(r)$	hiv.
Cs ⁺	0,46	MD	3,25	-	-	-	2,75	-	[50]
Cs ⁺	0,46	MD	3,05	-	-	-	2,75	-	[51]
CsF	3,7	MD	3,10±0,4	-	2,66	-	2,90	-	[57]
CsF	16,67 mol/dm ³	elmélet	-	-	-	-	-	3,68	[58]
CsF	36,52	X	3,21(2)	-	2,71(8)	-	2,80(25)	3,12(2)	[59]
CsCl	1 mol/dm ³	N	2,95±0,10	-	3,10±0,5	-	-	-	[45]
CsCl	3,7	MD	-	-	-	-	-	-	[60]
CsCl	3,7	MD	3,10±0,6	-	2,49	-	2,91±0,04	-	[57]
CsI	4,76 (293 K)	X	3,006(4)	-	3,672(5)	-	2,80(2)	3,882(9)	[42]
CsI	4,76 (343 K)	X	3,506(4)	-	3,604(3)	-	2,801(6)	3,849(5)	[42]
CsI	5,12	AXD	3,00	-	3,82±0,04	3,00±0,08	-	3,84±0,05	[49]
CsI	4,76 (293 K)	MD	3,03	-	3,64	-	-	3,87	[44]
CsI	4,76 (343 K)	MD	3,03	-	3,69	-	-	3,90	[44]
CsI	9,10 (343 K)	X	3,022(2)	-	3,715(1)	-	2,800(6)	3,847(2)	[42]
CsI	9,10 (343 K)	MD	3,05	-	3,65	-	-	3,81	[44]

2.2. táblázat. A koordinációs számokra vonatkozó irodalmi áttekintés. (X és N: röntgen- és neutrodiffrakció; iN: inelasztikus neutronszerzés; AXD: anomális röntgenszerzés; MD: molekuláris dinamika; *: az irodalmi forrás által 'H₂O molekulánként' megadva.

oldal	$c/\text{mol}/\text{dm}^3$	módszer	n_{Cs0}	n_{CsH}	n_{XO}	n_{XH}	n_{OO}	n_{CsX}	hiv.
Cs ⁺	0,46 (0,0 V/nm)	MD	10,0±0,3	-	-	-	-	-	[50]
Cs ⁺	0,46 (1,0 V/nm)	MD	9,6±0,4	-	-	-	-	-	[50]
Cs ⁺	0,46	MD	9,6	21,3	-	-	-	-	[51]
CsF	3,3	MD	7	-	7	-	-	-	[61]
CsF	3,7	MD	7,3 ± 0,7	-	6,3 ± 0,1	-	6	-	[57]
CsF	4,5	MD	7	-	8	-	-	-	[61]
CsF	6,7	MD	6	-	8	-	-	-	[61]
CsF	11,1	MD	6	-	6,5	-	-	-	[61]
CsF	36,52	X	3,6(1)	-	4,1(5)	-	1,2(3)	3,3(1)	[59]
CsCl	1 mol/dm ³	N	8	-	6	-	-	-	[45]
CsCl	2,14 mol/dm ³	iN	8	-	-	-	-	-	[46]
CsCl	3,7	MD	7 - 12	-	8 ± 1	-	8	-	[60]
CsCl	3,7	MD	8,2 ± 0,8	-	7,9 ± 0,3	-	6	-	[57]
CsBr	0,46 (0,22 g/cm ³)	MD	6,21±0,35	-	7,25±0,33	-	-	-	[52]
CsBr	0,46 (0,31 g/cm ³)	MD	6,70±0,30	-	7,70±0,24	-	-	-	[52]
CsBr	0,46 (0,40 g/cm ³)	MD	6,98±0,39	-	7,99±0,33	-	-	-	[52]
CsBr	0,46 (0,48 g/cm ³)	MD	7,25±0,38	-	8,37±0,58	-	-	-	[52]
CsBr	0,46 (0,61 g/cm ³)	MD	7,85±0,20	-	8,88±0,35	-	-	-	[52]
CsBr	0,46 (0,74 g/cm ³)	MD	8,69±0,32	-	9,49±0,24	-	-	-	[52]
CsI	0,99	X	8	-	-	-	-	-	[47]
CsI	1,64	X	8	-	-	-	-	-	[47]
CsI	4,76 (293 K)	X	5,75(6)	-	7,2(1)	-	1,00(4)*	0,80(1)	[42]
CsI	4,76 (293 K)	MD	5,78	19,4	12,7	-	-	1,07	[44]
CsI	4,76 (343 K)	X	4,73(5)	-	8,22(7)	-	1,53(3)*	0,81(1)	[42]
CsI	4,76 (343 K)	MD	5,26	17,6	12,5	-	-	0,83	[44]
CsI	5,12	AXD	7,9	-	8,8	-	-	2,7	[49]
CsI	9,10 (343 K)	X	3,04(2)	-	6,80(3)	-	0,86(2)*	1,177(5)	[42]
CsI	9,10 (343 K)	MD	6,04	20,7	12,3	-	-	1,80	[44]
CsNO ₃	1,64 és 2,44	X	8	-	-	-	-	-	[48]
CsSO ₄	0,99-6,25	X	6-4	-	-	-	-	-	[48]

2.3. A vizsgálati módszer

A módszer alapja a röntgen- és neutrodiffrakciós mérési adatok: ezt a két mérést tekinthetjük alpmérésnek a szerkezetvizsgálat szempontjából. Lehetőség van több mérést is bevonni, de

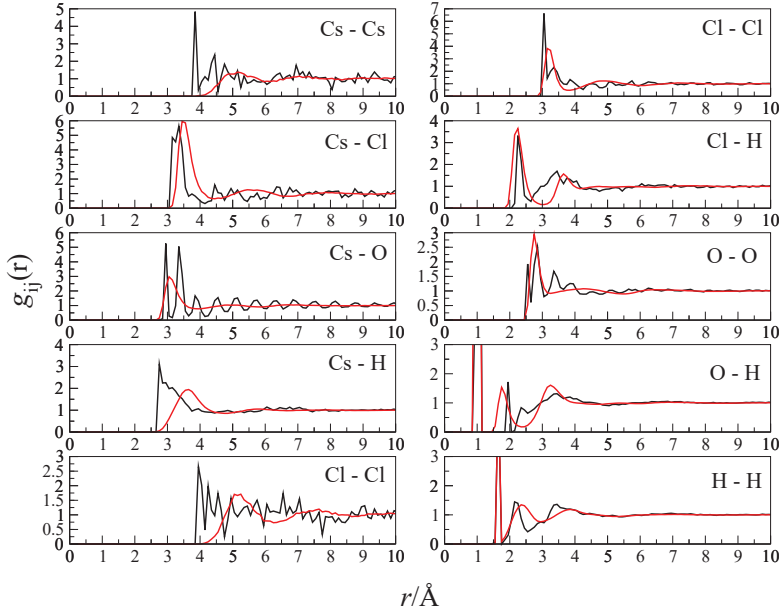
ezeknél technikai vagy anyagi problémák merülnek fel, és jelenleg úgy gondoljuk, hogy ezek miatt nem válnak rutinszerű mérésekké. Ilyen például neutrondiffrakció esetében az izotópcserés mérések [9]. Ehhez szükséges, hogy az adott elem rendelkezzen megfelelő izotóppal, amelyet dúsítani kell, ami igen költséges lehet. A röntgensugárzásához kapcsolódóan lehetőség van abszorpcióhoz köthető mérésekre, mint az EXAFS [4], de ez a módszer könnyű ionokra (mint például a biológiában is jelentős Na^+) jelenleg még nem alkalmazható. Mindazonáltal itt megjegyzem, hogy adott esetben ezeknek a méréseknek a figyelembe vétele nem jelent problémát az RMC szempontjából, ugyanis az RMC++ szoftver [31, 33] képes ilyen adatokat kezelni.

Térjünk vissza a két alapméréshez. Nyilvánvaló, hogy ez a két mérés nem elegendő még egy két atomfajtából álló rendszer szerkezetének pusztán a kéttest-korrelációk szintjén történő leírására sem. A négy atomfajtából felépülő rendszerek - mint amilyenek a cézium-halogenidek oldatai is - leírásához 10 db *prdf* szükséges, amelyek meghatározásához 10 független mérés kellene [1]. (Arról nem is beszélve, hogy egy olyan sok-atomfajta tartalmazó rendszerben, mint pl. egy sejt, hány *prdf*, illetve független mérés volna szükséges a szerkezet meghatározásához még a párkorrelációk szintjén is.)

Azt, hogy mennyire nem elegendő ez a két diffrakciós mérés, jól illusztrálja a 2.1. ábra, ahol RMC-vel (a két alapméréshez való tökéletes illeszkedés mellett) kapott $g_{ij}(r)$ -ket mutatunk. Az RMC-s *prdf*-ek mellé helyeztük az MD szimulációból kapott $g_{ij}(r)$ -eket, amelyek egyben azt is mutatják, hogy körülbelül milyen jellegű függvényeket várunk.

Ha például megnézzük a Cs-O *prdf*-et, akkor RMC alapján azt kaptuk, hogy Cs^+ -ion körül van egy hidrátzféra, amely 3 Å-ig tart, míg a második hidrátzféra határa 0,5 Å-mel van csak távolabb. Ez igen valószínűtlen, tekintve, hogy már magának az oxigénatomnak az atomi sugara kb. 3 Å.

Mivel kísérleti oldalról nem tudunk előbbre jutni, megpróbálhatunk elméleti/szimulációs irányból továbblépni. Ennek egyik lehetséges módja, ha az RMC bemeneti adataként felhasználjuk a számítógépes szimulációkból kapott parciális radiális eloszlásfüggvényeket is. Mint már említettük, a szimuláció eredményessége az alkalmazott kölcsönhatási potenciálok jóságán múlik: ha ezek megfelelően írják le az atomok közötti kapcsolatot, akkor a szerkezet is valószínűleg lesz. A potenciálok jóságát csak a szimuláció eredményeinek kísérletekkel való összehasonlítása alapján minősíthetjük, illetve mondhatjuk azt, hogy az adott szerkezeti jellemző leírására az adott potenciál mennyire bizonyult jónak. Itt tudjuk az RMC képességeit kihasználni, hiszen az adatok modellezéséhez kísérletek és a molekuláris dinamikai számítások eredményeit egyidejűleg vehetjük figyelembe. Így nem csak kiegészíthetjük a méréseket, hanem a mérések révén a potenciálokat is teszteljük.



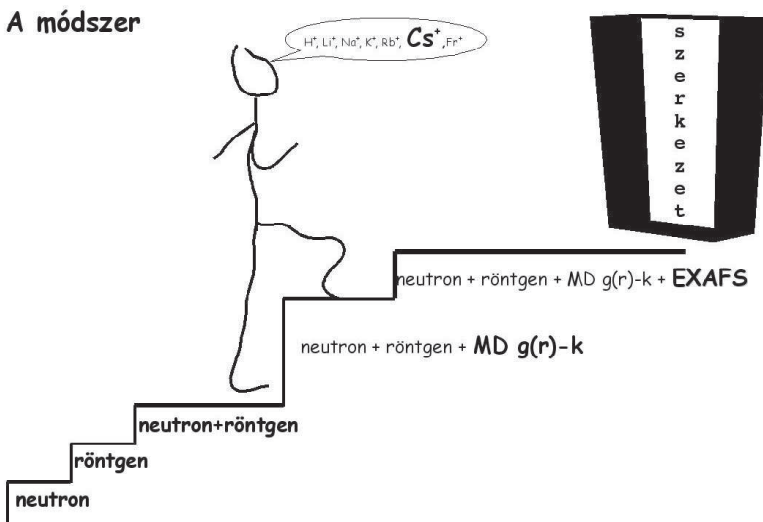
2.1. ábra. 7,5 mol%-os CsCl oldat neutron- és röntgendiffrakciós adatainak együttes (egyszerre történő) értelmezése RMC módszerrel (fekete), valamint az erre az oldatra készült molekuláris dinamikai számítás TIP4P-2005-rig vízmodell alkalmazásával (piros). Az ábra demonstrálja, hogy e két kísérleti adatsor nem elegendő a szerkezet kéttest-korrelációk szintjén történő leírására.

Hogyan néz ki a módszerünk a gyakorlatban? A kivitelezéshez a C++ nyelven készült RMC++ számítógépes programot [31] alkalmaztuk. Első lépésként elvégeztük az RMC szimulációt külön a röntgen- és külön a neutrodiffrakciós adatsorral, majd mind a két adatsorra együtt készítettünk számításokat. Mindezekre azért van szükség, mert így vehetjük észre, ha valami gond (pl. szisztematikus hiba) van a mérési adattal, vagy esetleg a beállított paraméterekkel (részeskesksűrűség, megközelítési kényszerek). Következő lépésként elkezdtuk beépíteni a modellbe az MD szimulációkból kapott $g_{ij}(r)$ függvényeket is. Először egyesével vizsgáltuk az MD $g_{ij}(r)$ -ket, aztán többet, például az ion-ion, ion-víz kölcsönhatásokat tükröző $g_{ij}(r)$ -eket együttesen, vagy a nagy súlyfaktor alapján kiválasztott $g_{ij}(r)$ -ket vettük figyelembe. Végül egyre több $g_{ij}(r)$ -t bevonva eljutottunk oda, hogy 2 mérést és 10 $g_{ij}(r)$ -t egyidejűleg modelleztünk.

Mielőtt elindítjuk az RMC algoritmust, szükséges egy alkalmas kiindulási konfiguráció. A

számításokat meg tudjuk gyorsítani, ha az RMC számítást az MD végeredményeként nyert elrendeződésből indítjuk, hiszen így esetleg már a számítás kezdetén közel vagyunk a végeredményhez. A számításoknál megköveteltük, hogy a kísérleti adatok illeszkedése jó, azaz mérési hibában belüli legyen.

A jövőre vonatkozó tervünk, hogy amennyiben lehetséges, az EXAFS mérések által szolgáltatott adatokat is felhasználjuk a szerkezet minél pontosabb leírása érdekében. Azért érdemes következõnek ezeket a kísérleti adatokat bevonnunk a módszerbe, mert velük közvetlenül az ion környezetérõl nyerhetünk információt. Az EXAFS különösen akkor lesz nagy szolgálatunkra, ha olyan rendszert vizsgálunk, ahol az ion-víz és a ion-ion korrelációkról sem a röntgen-, sem a neutrondiffrakciós mérés nem hordoz túl sok információt. Az eddig megtett lépéseket, illetve a jövõbeli terveinket a 2.2. sematikus ábrával foglalhatjuk össze.



2.2. ábra. Megközelítésünk egyes lépéseit összefoglaló sematikus ábra.

E megközelítést, azaz azt, hogy az RMC szimulációkban a diffrakciós méréseken kívül molekuláris dinamikai *prdf*-eket, mint kvázikísérleti adatokat is felhasználjunk, elsõként 2004-ben alkalmazták RbBr oldaton. Ezen számítások leírása megtalálható Harsányi Ildikó PhD disszertációjában [36], illetve a Chemical Pysics Letters című folyóiratban [62]. A megkezdett út folytatása e dolgozat.

2.4. Miért a cézium-halogenid oldatok, avagy mit tudunk meg a kísérletekből?

Most, hogy a módszert már ismerjük, nézzük meg modell-rendszereinket: miért a cézium-halogenidek? Tudjuk, hogy néhány ion fontos szerepet játszik az élő szervezetben. Kulcsfontosságú ionok például a kalcium-, kálium-, nátrium-, klorid- és réz-ionok. A kálium a leggyakoribb pozitív töltésű ion a sejten belül, míg a nátrium sejten kívüli folyadékokban a legfontosabb pozitív ion. A leggyakoribb negatív töltésű ion a kloridion. Mivel még nem egy szten-derden alkalmazott, nagy múltú megközelítésről beszélünk, így az is szempont, hogy a módszer működését vizsgáljuk. Az oldatok kiválasztásánál az egyik elvárás, hogy a modellrendszer a lehető legegyszerűbb legyen: ennek az alkáli-halogenid oldatok megfelelnek, mivel bennük egyszerűen töltött egyszerű ionok találhatóak. Ahhoz, hogy a diffrakciós kísérletekben az ionok látszódnak, sok és jól látható ionnak kell lennie a rendszerben. A cézium-halogenidekre azért esett a választás, mert a két diffrakciós kísérlet együttesen, egymást kiegészítve, a legtöbb információt hordozhatja az ionok környezetéről az alkáli-halogenidek közül. Így van a legtöbb esélyünk arra is, hogy észrevegyük, ha a módszer valahol hibázik. A következőkben ezt a kérdéskört fejtjük ki egy kicsit részletesebben; másképp megfogalmazva, azt boncolgatjuk, hogy mit tudhatunk pusztán a kísérletekből.

A mérhető szerkezeti függvény az egyes atom-atom párkorrelációk különböző mértékű hozzájárulásából tevődik össze. A hozzájárulás mértékét az egyes részecskék mennyisége (koncentrációja) és a részecskék szórási erősségei együttesen határozzák meg. Ahhoz, hogy a rendszerben sok ion legyen, az szükséges, hogy az adott vegyületnek nagy legyen az oldhatósága. A 2.3. táblázatban látható, hogy milyen koncentrációjú alkáli-halogenid oldatokat tanulmányoztunk és hogy ezekben milyen az anionok, az oxigénatomok (azaz a vízmolekulák), valamint a hidrogénatomok aránya egy Cs⁺ ionhoz viszonyítva.

Mint az a 2.3. táblázatban jól látható, a cézium-halogenidek jól oldódnak vízben, olyannyira, hogy a legtöményebb CsF oldat esetén az ionpár: vízmolekula arány kb. 1:2. A telített cézium-halogenid oldatok koncentrációi: CsF: 30,42 mol% (18 °C) [63], CsCl: 16,59 mol% (20 °C) [63], CsBr: 9,42 mol/dm³ (25 °C) [64] és CsI 4,88 mol% (20 °C) [63].

Mielőtt rátérnénk arra, hogy az egyes atom-atom *pdf*-ek mennyire járulnak hozzá a mérési adathoz, azaz mennyire látszik a kísérletben, szeretném megmutatni a mérési adatokat (2.3. és 2.4. ábrák) is. A neutrondiffrakciós mérések (a CsF kivételével) 2005-ben készültek a SLAD diffraktométerrel [65] (Studvik, Svédország), míg a CsF oldatok mérését a PSD diffraktométerrel [66] végezték (Budapest) 2007-ben. Valamennyi röntgendiffrakciós mérés a SPring-8 szinkrotron-

2.3. táblázat. A vizsgált oldatok főbb tulajdonságai: koncentráció, részecskeszám-sűrűség, egy Cs⁺ ionra jutó oxigénatomok (vízmolekula), illetve hidrogénatomok száma, valamint a szimulációs dobozban található részecskék száma.

vegyület	koncentráció mol%	koncentráció mol/ ³	atomsűrűség atom / Å ³	O/Cs ⁺ (H ₂ O/Cs ⁺) db	H/Cs ⁺ db	összatomszám db
CsF	15,07	7,33	0,0872	5,64	11,27	10001
CsF	32,29	14,15	0,0722	2,10	4,20	9999
CsCl	1,50	0,82	0,0978	66	132	10000
CsCl	7,49	3,73	0,0877	12,30	24,60	10000
CsCl	15,06	7,08	0,0807	5,64	11,27	10001
CsBr	0,90	0,48	0,0960	110,43	220,86	9999
CsBr	4,49	2,29	0,0906	21,26	42,52	10000
CsBr	7,62	3,45	0,0796	12,15	24,30	10000
CsI	1,00	0,55	0,0996	100,33	200,66	9999
CsI	3,91	1,93	0,0879	24,58	49,16	9999

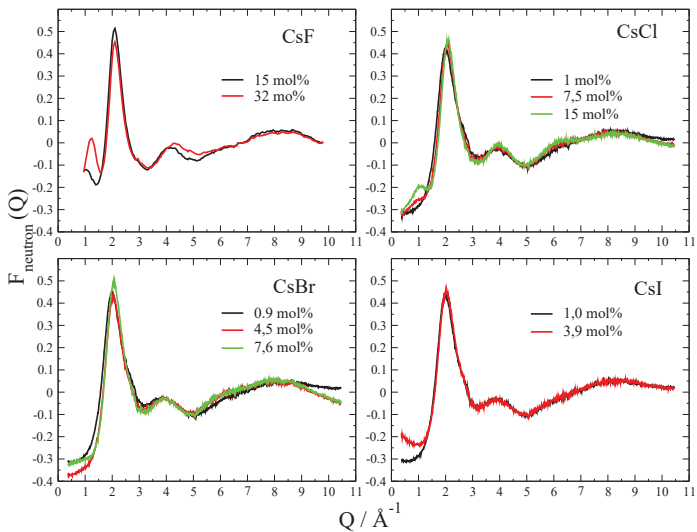
nál (Japán) készült 2004-ben (a CsF 2006-ban), a BL04B2 [67] mérőhelyen. Valamennyi oldatnál a só nehézvízes oldatát vizsgáltuk mindkét diffrakció esetében. Ennek ellenére, ahogy eddig is, úgy a továbbiakban is a deutérium helyett a hidrogén, illetve a H jelölést használjuk.

Neutrodiffrakció esetén a párkorrelációk hozzájárulásának mértékét, azaz W_{ij} súlyfaktorokat a 2.1. és 2.2. képletek alapján számolhatjuk ki.

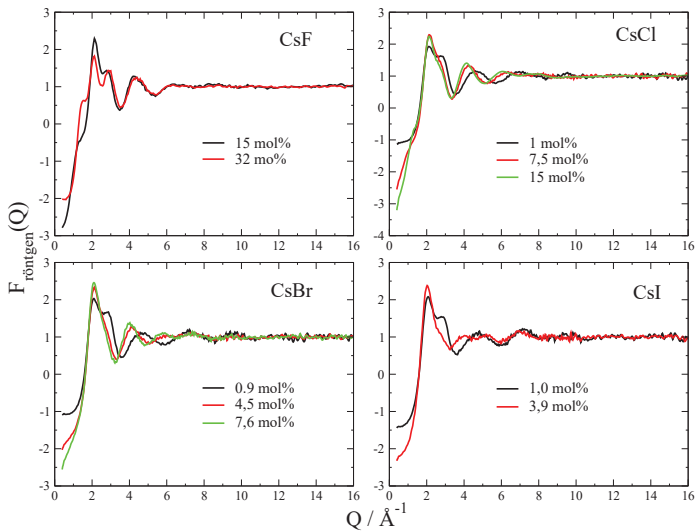
$$W_{ij} = \frac{c_i^2 \bar{b}_j^2}{\left(\sum_{i,j=1}^n c_i \bar{b}_j \right)^2} \text{ ha } i=j \quad (2.1)$$

$$W_{ij} = \frac{2c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j}{\left(\sum_{i,j=1}^n c_i \bar{b}_j \right)^2} \text{ ha } i \neq j, \quad (2.2)$$

ahol n a komponensek száma, i, j a komponensek típusa, c_i, c_j a megfelelő komponensek koncentrációja, \bar{b}_i, \bar{b}_j pedig az atomok átlagos koherens szórási hossza. Az így számolt súlyfaktorok értékeit adtam meg a 2.4. táblázatban. A jobb átláthatóság kedvéért a hozzájárulás mértékét ténylegesen %-os formában adtam meg ($100 * W_{ij}$, azaz a skála határai 0 % és 100 %), valamint kiemeltem azokat az értékeket, amelyek meghaladják az 5 %-os hozzájárulást a mérési adathoz.



2.3. ábra. A neutrondiffrakciós mérési adatok.



2.4. ábra. A röntgendiffrakciós kísérleti adatok.

2.4. táblázat. Az egyes *pdf*-ek hozzájárulásának mértéke (súlyfaktor) neutrodiffrakciós mérési adatokhoz

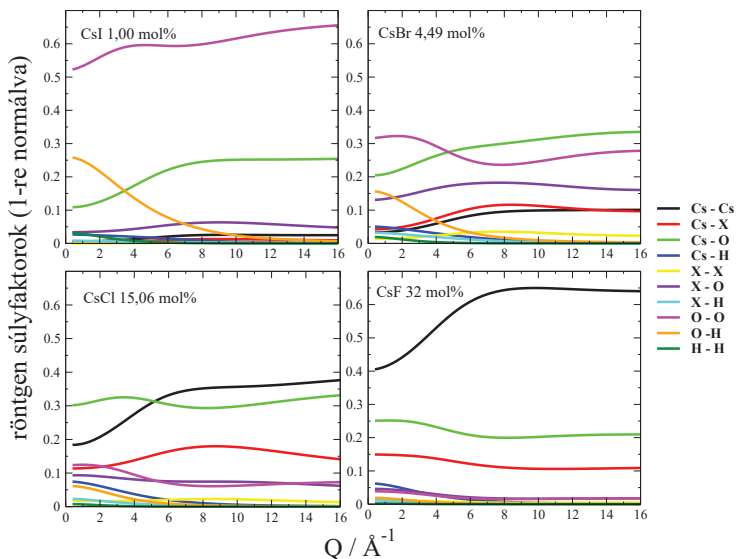
vegyület	<i>c</i> / mol%	Cs-Cs	Cs-X	Cs-O	Cs-H	X-X	X-O	X-H	O-O	O-H	H-H
CsF	15	0,21	0,43	2,50	5,76	0,23	2,61	6,01	7,56	34,75	39,94
CsF	32	1,12	2,34	5,03	11,56	1,22	5,24	12,06	5,64	25,95	29,84
CsCl	1,50	0,00	0,01	0,25	0,58	0,01	0,45	1,03	8,97	41,26	47,43
CsCl	7,49	0,05	0,17	1,23	2,83	0,15	2,18	5,01	8,12	37,34	42,93
CsCl	15,06	0,19	0,69	2,35	5,40	0,61	4,15	9,54	7,08	32,56	37,43
CsBr	0,90	0,00	0,00	0,15	0,35	0,00	0,19	0,44	9,08	41,76	48,01
CsBr	4,49	0,02	0,04	0,76	1,75	0,03	0,94	2,16	8,66	39,84	45,80
CsBr	7,62	0,05	0,12	1,27	2,93	0,08	1,60	3,67	8,29	38,14	43,84
CsI	1,00	0,00	0,00	0,17	0,39	0,00	0,16	0,38	9,09	41,78	48,03
CsI	3,91	0,01	0,02	0,67	1,53	0,01	0,65	1,49	8,78	40,39	46,43

Összességében elmondhatjuk, hogy neutrodiffrakció esetén valamennyi oldat valamennyi koncentrációjánál a vízszerkezetre vonatkozó információ a domináns. Ezen kívül töményebb oldatoknál még az ion-víz kapcsolat sem elhanyagolható.

Nem teljesen ez a helyzet röntgendiffrakciónál (és ez a másik nagy előnye vizsgált rendszereinknek): itt a *Q*-függő atomi szórási tényezők miatt a súlyfaktorok maguk is *Q*-függőek. A 2.5. ábrán mutatom meg négy oldatra a röntgendiffrakciós súlyfaktorokat.

A cézium ion sok elektronnal rendelkezik, így a nagy mennyiségben jelenlévő (sok elektronnal rendelkező) ionok miatt a röntgendiffrakciós kísérletben az ion-ion, illetve az ion-víz korrelációkról is kapunk információt töményebb oldatokban. Ezáltal a vizsgált esetekben a neutron- és a röntgendiffrakció kiegészítik egymást.

Ennyi pozitívumot sajnos nem tudunk elmondani a fontosabb alkáli-halogenidek vizes oldatairól. Ugyanis a Na^+ , K^+ , Ca^{2+} kevesebb elektronnal rendelkezik, így kevesebb információt nyerhetünk a röntgendiffrakciós mérések által az ion-víz korrelációkról. Ebből kifolyólag a kontraszt is kisebb a röntgen- és neutrodiffrakció között. Az EXAFS kísérletekben is gyengébb ezen ionok jele a céziumionhoz képest. A kisebb oldhatóság miatt tovább csökken ezen fontos ionok láthatósága a röntgendiffrakcióban. Így esett a választás a cézium-halogenidek oldataira. Hangsúlyozzuk azonban, hogy ez csak a kezdő lépés, akár ipari, akár biológiai rendszerek szerkezetének felderítésében: amennyiben a dolgozatban részletezett, kombinált megközelítés



2.5. ábra. Az egyes *pdf*-ek hozzájárulása röntgendiffrakciós kísérleti adatokhoz.

ígéretesnek bizonyul, úgy a későbbiekben természetesen a fontosabb oldatok is sorra fognak kerülni.

2.5. A molekuláris dinamika alkalmazása a legideálisabb modellelvegyület, a CsCl oldatain

A következő lépésben (ld. 2.2. ábra) megkíséreljük az MD szimulációkból kapott $g_{ij}(r)$ -ket is beépíteni az RMC modellbe. Ekkor a két mérést, valamint a 10 $g_{ij}(r)$ függvényt egyidejűleg illesztjük, természetesen figyelembe véve az RMC követelményeit, vagyis hogy a kísérleti illeszkedések ugyanolyan jók legyenek, mint az MD $g_{ij}(r)$ -ek nélküli számításoknál.

Elsőként a cézium-klorid oldatokat vizsgáltuk, amelyekhez kezdetben az egyik leggyakrabban alkalmazott vízpoteenciállal készített MD számításokat használtuk fel. Azért ezt a halogenidet választottuk elsőként, mert a Cs^+ és a Cl^- ionok mérete hasonló, valamint a kloridion-fontossága miatt - a legpontosabb ionpoteenciállal rendelkezik a halogenidionok közül. Kezdetben az SPC/E-rig vízmodellel [68] végeztük a számításokat, mivel ez az egyik leggyakrabban alkalmazott vízpoteenciál. Azt tapasztaltuk (és erre a későbbiekben még visszatérünk), hogy a

kísérleti adatok reprodukálásán túl (némileg talán a várakozással ellentétben), az ion-ion és az ion-víz $g_{ij}(r)$ -ek illesztése is jól sikerült. A víz-víz korrelációk leírásánál azonban nem voltunk ennyire sikeresek. Az első kérdés, amire a választ kerestük, hogy ezeken az illeszkedéseken tudunk-e javítani.

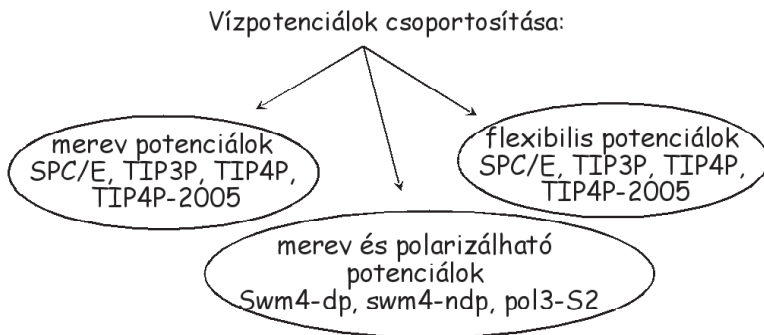
Mivel nagyszámú kutatás foglalkozik a vízzel, és nincs ez másképp a számítógépes szimulációk területén sem, a vízre nem csak egy, hanem nagyon sok potenciálkészlet létezik. Elkezdtük tanulmányozni, hogy tudunk-e javítani a víz-víz $g_{ij}(r)$ -ek illeszkedésén azáltal, hogy változtatjuk a vízre vonatkozó potenciálkészletet. Ez úgy történt, hogy újabb MD számítások készültek, amelyek csak abban különböztek egymástól, hogy az egyes szimulációk során más-más vízpotenciált használtak. Ennél a pontnál érdemes kitérni részletesebben arra, hogy milyen potenciálokkal foglalkoztunk, azok összehasonlításával, illetve hogy az MD eredmények a kísérlettel való közvetlen összevetéséből vonhatunk-e le általános következtetést.

2.5.1. Potenciálok

Az MD szimulációkban mind a víz, mind az ionok leírására Lennard-Jones és Coulomb tagokat tartalmazó potenciálfüggvényeket alkalmaztak. Ezek pontos paraméterei a Függelékben találhatóak meg (5. és 6. táblázatok). A továbbiakban a vízpotenciálokat a rövidítéseikkel fogjuk jelölni, ezért itt felsorolom őket és a névrövidítéseket is feloldom. Kiemeltem a dolgozatban használt elnevezést, majd ezt követően zárójelben található az irodalomban használt jelölések.

- **SPC/E-rig** (SPC/E): Extended Simple Point Charge (Energia taggal javítva) [68]
- **TIP3P-rig** (TIP3P): Transferable Intermolecular Potential with 3 Points (3 sites) [69]
- **TIP4P-rig** (TIP4P): Transferable Intermolecular Potential with 4 Points (4 sites) [69]
- **TIP4P-2005 rig** (TIP4P-2005): Transferable Intermolecular Potential with 4 Points developed in 2005 [70]
- **SPC/E-flex** (SPC/F): Simple Point Charge/Flexible [71]
- **TIP3P-flex** (flexible TIP3P) [72] flexible Transferable Intermolecular Potential with 3 Points
- **TIP4P-flex** (TIP4F): Transferable Intermolecular Potential with 4 Points Flexible [73]
- **TIP4P-2005-flex** (q-TIP4P/F): it is a flexible version of the TIP4P/2005 model of water
- **POL3** (POL3): polarizable for 3 sites [74]
- **SWM4-DP-rig** (SWMP4-DP): Simple Water Model with 4 Sites Drude Polarization [75]
- **SWM4-NDP** (SWMP4-NDP): Simple Water Model with 4 Sites and a Negative charge on the Drude particle and Polarizability [75]

A potenciáloknak a dolgozat szempontjából érdekes csoportosítását mutatom be a 2.6. ábrán. A modelleket aszerint csoportosítottuk, hogy a molekul szerkezet változhat-e bizonyos határok között (merev vagy flexibilis), hány kölcsönhatási hellyel rendelkezik a molekula, valamint hogy hogyan kezeli a potenciál a polarizációt (polarizálható vagy nem polarizálható modell).

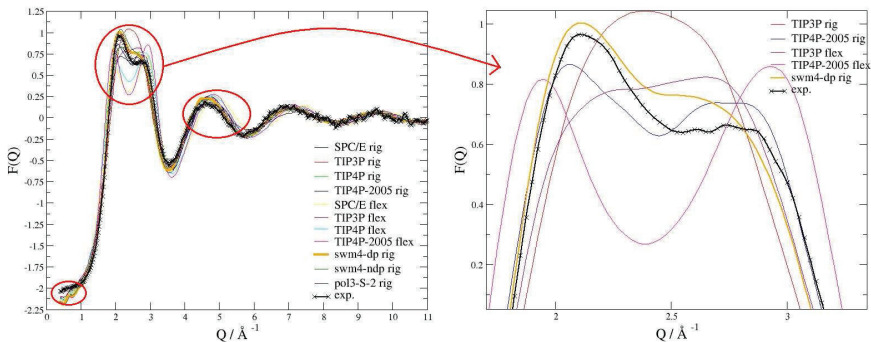


2.6. ábra. A vízmodellek csoportosítása.

2.6. Mennyire különbözik az MD a kísérlettől?

A molekuláris dinamikából származó *pdf*-ekből kiszámoltuk mind a neutronos, mind pedig a röntgenes teljes szórásból származó szerkezeti függvényt, azaz lehetőségünk van a szerkezeti függvények szintjén is összehasonlítani a kísérleti és MD szimulációs eredményeket. Az összehasonlítás fő szempontja, hogy a görbék mennyire követik a kísérleti görbe jellegét, hogy a maximum/minimum pozíciókat mennyire találja el az MD. Mindezt vizuális kiértékeléssel tehetjük meg legegyszerűbben, mert nem csak az eltérés mértéke, hanem jellege és eloszlása is lényeges. A 2.7. ábrán 1,5 mol%-os koncentrációnál láthatjuk a röntgendiffrakciós mérés és az MD $g_{ij}(r)$ -ek alapján számított $F^X(Q)$ görbéket. A főbb eltéréseket piros körökkel jeleztem, majd külön ábrán kiemeltém a legszembetűnőbb különbségeket. A görbék összevetésénél fő szempont, hogy az MD-ből származó görbe a kísérleti adatsor jellegzetességeit mennyire adja vissza (pl. kettős csúcs megjelenése, előcsúcs hiánya stb.). Fontos értékelési szempont a pozíció-elcsúszás, s végül az intenzitások különbözősége.

A röntgendiffrakciós adatsorról elmondhatjuk, hogy mindhárom koncentrációnál az első csúcs leírásában látható a legnagyobb különbség. A második és a harmadik csúcsonál is elő-



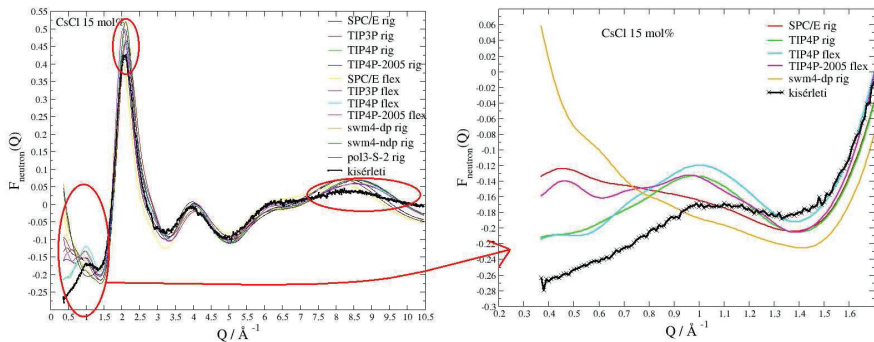
2.7. ábra. Az MD-ből számolt $F^X(Q)$ összehasonlítása a mérttel a 1,5 mol%-os CsCl oldatra.

fordul (bizonyos potenciálok esetén) minimális csúszás a pozícióban, de ez lényegesen kisebb az első csúcs eltéréseihez képest. Az első csúcs egy vállal rendelkezik ($\sim 2,8 \text{ \AA}$), és ez az MD-ben többféleképpen jelenik meg. A TIP3P-rig modell esetében a tagolódás teljesen hiányzik, határozottan egy szimmetrikus csúcs látható; a TIP3P-flex esetében inkább úgy tűnik, hogy a váll a csúcs másik oldalán van és majdnem egy magasságban a főcsúcossal. Az ilyen jellegű különbségek súlyosak és a hozzájuk tartozó potenciálkészleteket, ezért a szerkezet leírására alkalmatlannak ítéelhetjük. A többi flexibilis modell két szimmetrikus csúcsot ad, míg a többi merev modell többé-kevésbé hasonlít a kísérleti adathoz. Ezek közül egyértelműen kiemelkednek az SWM4-DP-rig és SWM4-NDP-rig merev, polarizálható potenciálkészletek.

Nagyobb koncentrációnál kissé változik a helyzet. A mérési görbe alakját itt is a polarizációs modellek közelítik leginkább, de nem olyan mértékben, mint a legalacsonyabb koncentrációnál. A flexibilis modellek közül az SPC/E-flex, továbbá a 4 site-os, nem polarizálható merev modellek (TIP4P-rig, TIP4P-2005-rig) úgy viselkednek, mint a TIP3P-flex a 1,5 mol%-os oldatnál. A röntgenes adatsor alapján tehát az SWM4-DP-rig és SWM4-NDP-rig modellek alkalmazása tűnik a legjobb megoldásnak.

A 2.8. ábrán láthatóak a 15,06 mol%-os CsCl-oldatra a neutrondiffrakcióval mért, illetve az MD-vel számolt szerkezeti függvények.

A neutronos adatsor esetén a görbék lefutása meglepő mértékben hasonló, mind egymáshoz, mind pedig a kísérletekhez. Itt inkább az figyelhető meg, hogy a flexibilis modellek (SPC/E-flex, TIP4P-flex, TIP4P-2005-flex) egyértelműen kisebb Q -értékekhez rendelik az első csúcsot. A csúcspozíció kismértékben még eltér a TIP3P-flex és a POL3-rig potenciál-készleteknél is. A többiek közül már egyik potenciál sem tűnik kiemelkedően jobbnak másoknál. Mindhárom CsCl

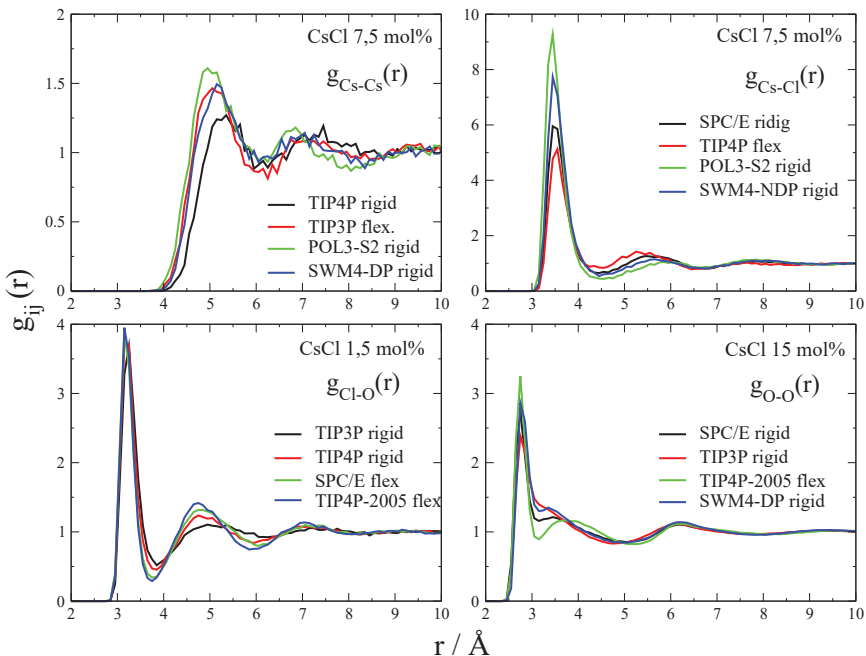


2.8. ábra. Az MD-ből számolt $F^N(Q)$ összehasonlítása a mérttel a 15,06 mol%-os CsCl oldatra.

adatnál azt tapasztaltuk, hogy a SWM4-DP-rig, SWM4-NDP-rig, TIP3P-flex és a TIP4P-rig potenciálkészletek találták el legjobban a csúcspozíciót. Ami mellett még nem mehetünk el, az az, hogy a TIP4P-rig és TIP4P-2005-rig, és az SWM4-DP-rig, SWM4-NDP-rig modellek teljesen jól követik a kísérleti görbe jellegét, de szembetűnő különbség van kis Q értékeknél abban az esetben, ha ebben a tartományban előcsúcs van. Ezt az előcsúcsot a polarizálható modellek egyáltalán nem írják le. A TIP4P-rig és TIP4P-2005-rig modellek követik az előcsúcs alakját, bár jelentős intenzitásbeli eltéréssel. A többi potenciál e két szélsőséges görbe között helyezkedik el, bár alakjukat tekintve inkább a polarizációs modellekhez hasonlítanak. (Az előcsúcs kialakulását, jelentőségét illetően még további elemzésre van szükség.)

Vizsgáljuk meg, milyen különbségek találhatók a különböző vízpotenciálokkal végzett MD szimulációkból kapott parciális radiális eloszlásfüggvények között. Azt figyeltük meg, hogy a víz-víz kölcsönhatás változtatása nem csak a víz-víz szerkezetet, illetve ezzel összefüggésben az ion-víz kapcsolatot, hanem az ion-ion kölcsönhatást is befolyásolja. Ezek közül mutatunk néhány példát a 2.9. ábrán.

Ha a $g_{CsCs}(r)$ függvényeket nézzük, akkor a 5,0 Å-nél lévő (első) csúcs maximumhelyének értékében 0,3 Å-os eltolódást figyelhetünk meg a különböző potenciálkészletek alkalmazásakor. A második csúcs esetén a POL3-rig vízmodellel egy határozottabb (kevésbé diffúz) második koordinációs szférát látunk a Cs^+ -ion körül. A $g_{CsCl}(r)$ függvények alakja hasonló, itt az intenzitások különbsége jelentős. Az ion-víz $g_{ij}(r)$ -ek közül a $g_{ClO}(r)$ -eknél az anion (első) hidratációs szféráját tükröző első csúcsot a potenciálok azonosan írják le. Különbség fedezhető fel a potenciálok között a Cl^- -ion további (második) hidratációs szférák kapcsán (hasonlóan a $g_{CsCs}(r)$ függvényekhez). Például a TIP4P-2005-flex potenciállal készített számítások egy jól definiált



2.9. ábra. A különböző vízmodellek felhasználásával készült MD számítások néhány $g_{ij}(r)$ -je.

második és egy diffúz harmadik hidráttszférát határoznak meg, míg a TIP3P-rig modellel végzett MD szerint már a második hidráttszféra is nagyon diffúz, sőt a $g_{\text{ClO}}(r)$ függvény csak kevéssé emelkedik ki a 6 Å feletti résztől, ahol az ion körüli „rendezettség” megszűnik (azaz a lokális és az átlagos sűrűség értéke körülbelül azonos). A harmadik koordinációs szféra nem is figyelhető meg. Ezen függvények minimumhelyét azonban jól meg tudjuk határozni, ellentétben a $g_{\text{OO}}(r)$ függvényekkel. Itt ugyanis úgy tűnik, mintha a TIP4P-2005-flex potenciállal elkülönülő második csúcs a SWM4-DP-rig, de különösen a TIP3P-rig vízmodellnél összeolvadna az első csúccsal, a második csúcs helyett pedig egy váll képződik. A kérdés az, hogy ezek közül van-e olyan kitüntetett *prdf*-készlet, amelyik közelebb áll a valósághoz, pontosabban kifejezve, a rendelkezésre álló kísérleti adatokhoz.

A CsCl oldatokon szerzett tapasztalataink alapján a többi cézium-halogenid oldatra már csak néhány vízpotenciállal készítettünk molekuláris dinamikai számításokat úgy, hogy a három vízmodell-csoport egy-egy képviselőjét alkalmaztuk. Itt is végeztünk kvantitatív összehasonlítást a szerkezeti függvények szintjén a potenciálokról, most azonban a számok tükrében, azaz

2.5. táblázat. A neutrondiffrakcióval mért és az MD-ből számított teljes szórásból származó szerkezeti függvények számszerű különbségét reprezentáló R_w faktorok.

$R_w(F^N(Q))$	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
SPC/E	65	71	19	45	45	26	31	51	19	33
TIP4P-2005 rig	60	67	14	19	21	18	20	39	14	23
TIP4P-2005 flex	-	-	35	36	23	40	42	65	26	52
SWM4-dp rig	39	50	12	18	37	14	19	36	16	29

az ún. R_w faktor alapján, melyet az RMC++ program kiszámít a futás közben. Ha egy MD konfigurációból indítjuk el az RMC programot úgy, hogy 0 időlépést engedélyezünk, akkor az RMC egyetlen mozdítást sem hajt végre, vagyis az MD konfiguráció nem változik: az így kapott eredmény tehát az MD-re lesz jellemző. Az RMC kiszámolja a MD konfigurációból az $F(Q)$ -kat, és egyúttal az RMC kiszámolja az eltéréseket is. Ez az eltérés azt mutatja meg, hogy az MD eredmény mennyire tér el a kísérleti $F(Q)$ -tól, s mindezt az R_w faktorban közli. Mint említettük, az RMC az MD *prdf*-ket formailag „kísérleti” adatsorként kezeli, így az R_w faktort az illesztett $g_{ij}(r)$ -ekre is értelmezhetjük. Az R_w faktor általános definíciója a következő:

$$R_w^i = \sqrt{\frac{(y_i^{calc}(x) - y_i^{exp}(x))^2}{y_i^{exp}(x)^2}} \quad (2.3)$$

ahol $y_i^{calc}(x)$, illetve $y_i^{exp}(x)$ a számolt, illetve az illesztett általános szerkezeti függvény, mely a χ_n^2 -nél leírtakhoz hasonlóan jelentheti mind a diffrakcióval mért $F^N(Q)$ -t és $F^X(Q)$ -t, mind az MD-ből származó $g_{ij}(r)$ -eket. (A krisztallográfiában is létezik a 1. képlethez hasonló R faktor, illetve súlyozott R-faktor [76].) A 2.5. és 2.6. táblázatokban található eredményt csak közelítő adatként érdemes kezelni, mivel az R_w faktorok értékét csak egyetlen MD konfiguráció alapján számoltuk ki. A tendenciák azonban így is jól megfigyelhetők.

Érdemes megfigyelni, hogy tíz oldatból hatnál az SWM4-DP-rig potenciálnál tér el legkevésbé a kísérletitől az MD számítás, mind az $F^X(Q)$, mind az $F^N(Q)$ tekintetében. Három oldatnál ugyanez a TIP4P-2005-rig modellre igaz és egy olyan oldat van, ahol ugyanez a két potenciál a legjobb, de vegyesen. Ha tíz oldatra és a két szerkezeti függvényre nézzük a számértékeket (ez összesen húsz eset), akkor azt találjuk, hogy tizenhárom esetben a SWM4-DP-rig potenciálnál a legkisebb az R_w faktor, míg hét esetben TIP4P-2005-rig modellnél. A legnagyobb eltéréseket, tehát legnagyobb R_w értékeket tizenhárom esetben flexibilis modellel kaptuk, míg hat esetben az SPC/E-rig és egy esetben a TIP4P-2005-rig modellnél. Azonban azt meg kell jegyezni, hogy

2.6. táblázat. A röntgendiffrakcióval mért és az MD-ből száritott teljes szórásból származó szerkezeti függvények számszerű különbségét reprezentáló R_w faktorok.

$R_w(F^x(Q))$	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
SPC/E	33	31	13	19	17	18	19	26	15	19
TIP4P-2005 rig	28	35	13	16	13	15	18	26	12	16
TIP4P-2005 flex	-	-	26	23	16	31	26	29	22	29
SWM4-dp rig	28	26	12	14	15	12	18	24	13	14

CsF oldatokra a TIP4P-2005-flex potenciálkészlettel nem készítettünk MD szimulációt. Röviden összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a flexibilis potenciálok nem teljesítettek jól. A négy kölcsönhatási ponttal rendelkező merev vízmodellek az átlagosnál jobbnak tűnnek. Ezek közül a polarizációs modellek egy hajszálnyival jobbak a kísérleti görbe egészére nézve, de az előcsúcs leírására nem alkalmasak.

Ezzel befejeztük annak vizsgálatát, hogy a különböző vízmodellek alkalmazása mekkora változást okoz a szerkezet leírásában, amennyiben csak önállóan az MD szimuláció eredményeit tekintjük, illetve, hogy ezek mennyire térnek el a rendelkezésre álló diffrakciós kísérletektől. A dolgozat további részében a kísérleti és MD adatok együttes modellezésének részleteivel foglalkozunk. E számítások eredményeit már a következő fejezetben tárgyaljuk.

2.7. A Reverse Monte Carlo modellezés eredményei

2.7.1. Kísérleti adatok illeszkedése

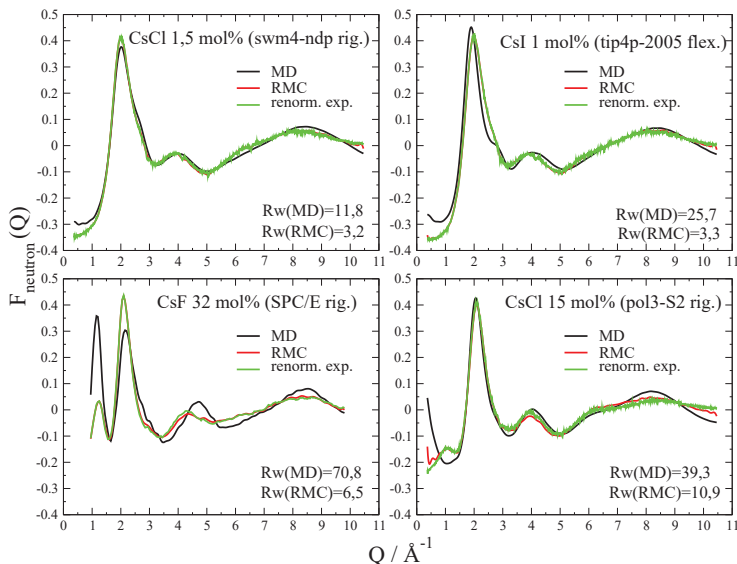
A következő, amit érdemes megvizsgálnunk, hogy mi változott azzal, hogy beépítettük a molekuláris dinamikai számítások eredményeit az RMC modellbe. Azt már láttuk, hogy ha csak a két kísérleti függvényt modellezzük RMC-vel, akkor a pdf -ek nem használhatóak. Éppen ezért nem is érdemes ezekhez hasonlítani a szimuláció alapján kapott eredményeket.

Ennél sokkal érdekesebb az RMC-vel kapott szerkezetet összevetni az eredeti MD által meghatározott szerkezettel, hiszen a szerkezetmeghatározásban óriási szerepe van és lesz a MD-nek, mint azt már a Bevezetésben említettük.

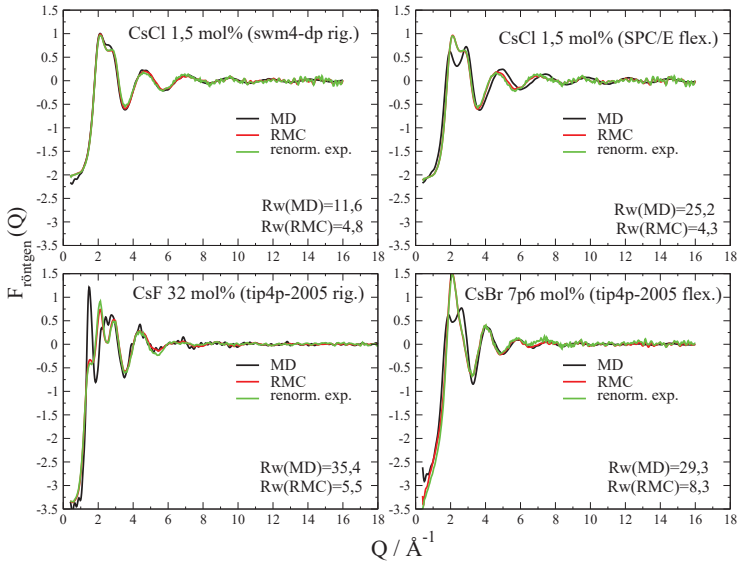
Tehát most azt tanulmányozzuk, hogy hol sikerült az MD $g_{ij}(r)$ -ek illesztése, illetve hol nem: itt vizsgáljuk meg, hogy az MD által javasolt szerkezet mennyire felel meg a kísérleteknek. Megtudhatjuk, hogy melyek azok a korrelációk, amelyeket az alkalmazott potenciálkészlettel,

pusztán MD-vel számolva, még nem tudunk elég jól leírni. Ez támpontot adhat arra nézve, hogy a molekuláris dinamikai modelleket milyen irányba kell javítani. Természetesen az általunk javasolt módszerrel az MD modell azon hibáira tudjuk csak felhívni a figyelmet, melyekről a kísérleti adatok hordoznak elegendő információt.

Többször említettük már, hogy ezzel a modellezési eljárással csak akkor vonhatunk le bármilyen következtetést, ha a kísérleti adatokat sikerült (hibán belül) reprodukálni. Ez a feltétel szükséges ahhoz, hogy a parciális radiális eloszlásfüggvények szintjén elvégezhessük az összehasonlítást, ezért először is ezt vesszük szemügyre. Ezekből csak egy-egy példát mutatok itt be, amelyeket az R_w faktorok alapján választottam ki a következőképpen. A 2.10. és 2.11. ábrákon a bal oldali grafikonoknál az MD és a kísérlet különbségét jellemző R_w faktort vettük alapul, azaz itt a kísérleti $F(Q)$ és az MD-ből közvetlenül számolt $F(Q)$ közötti eltérések alapján választottam ki a két példát. A jobb oldali görbék esetén az RMC (tehát a két kísérletet és tíz $g_{ij}(r)$ -t tartalmazó) számítás és a kísérlet közötti különbség R_w faktorát vettem alapul, azaz kísérleti adat reprodukálásának sikerességét. A felső ábrákon a legkisebb eltérést, míg az alsó ábrákon a legnagyobb eltérést mutatom meg. Az R_w faktor értékei valamennyi számításra megtalálhatók a függelékben, itt csak a szélsőséges esetek láthatóak.



2.10. ábra. A neutronszerzési görbék illeszkedései, valamint az MD-ből származó $F(Q)$.



2.11. ábra. A röntgenszórási görbék illeszkedései, valamint az MD-ből származó $F(Q)$.

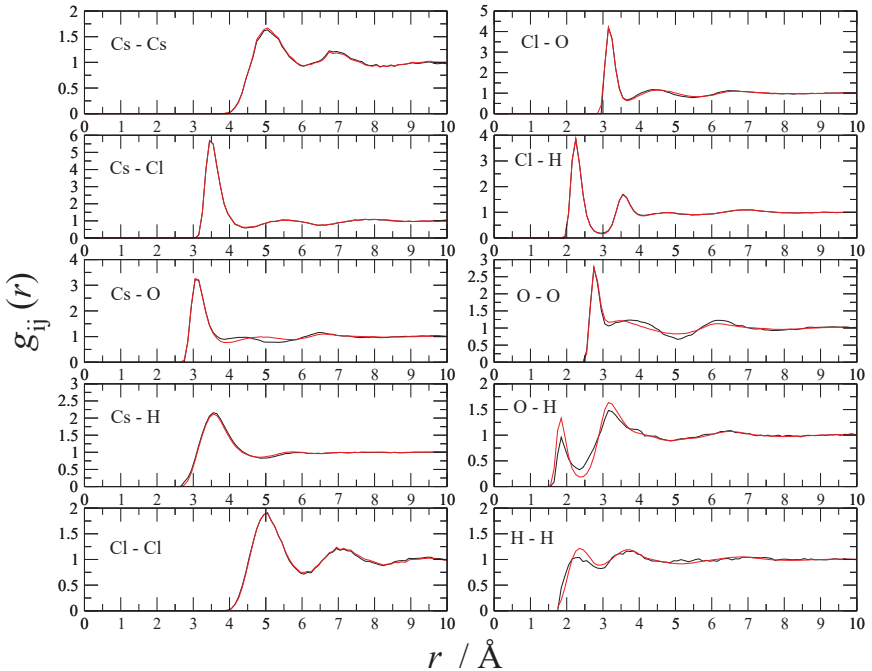
Minden oldatnál és potenciálnál elértük a kísérleti adatok elfogadható (a becsült kísérleti hibán belüli) illeszkedést. Így rátérhetünk a $g_{ij}(r)$ -ek vizsgálatára.

2.7.2. Az MD-ből származó *prdf*-ek illesztése

Ha az MD $g_{ij}(r)$ eket sikerül RMC-vel illeszteni a kísérleti adatokkal együtt, az azt jelenti, hogy az adott $g_{ij}(r)$ függvény a rendelkezésre álló kísérleti adatoknak nem mond ellent, vagyis aktuális ismereteink szerint jól írhatja le a szerkezetet. Ha ez nem sikerül, az azt jelenti, hogy az MD által javasolt szerkezeti részlet nem a valós szerkezetet tükrözi.

Az illeszkedésekről egy példát szeretnék mutatni mint viszonyítási alapot; a többi számítási vonatkozó eredményeket táblázatosan, az R_w faktorok alapján adom meg a Függelékben. A CsCl 15 mol%-os oldatra kapott eredményeket láthatjuk a 2.12. ábrán, a TIP4P-2005-rig potenciálkészlet alkalmazása mellett.

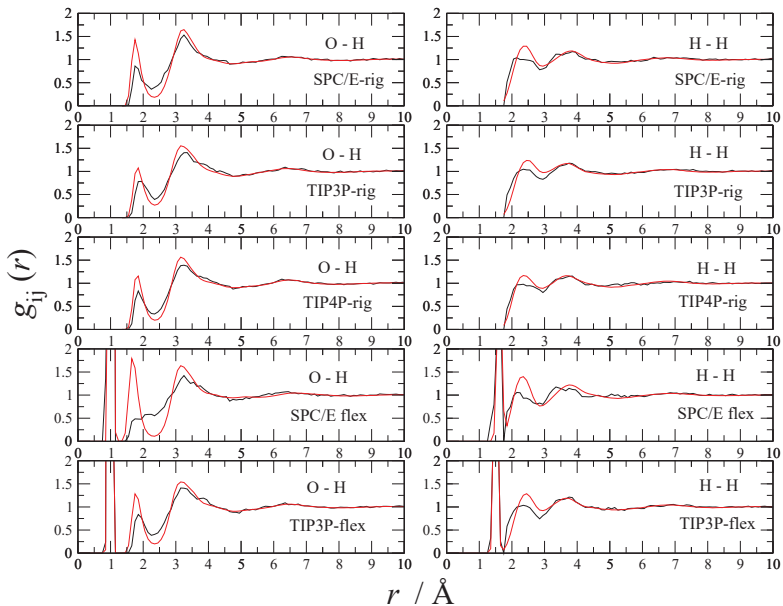
A 2.12. ábrán látható, hogy az ion-ion $g_{ij}(r)$ -ek MD leírása a kísérleti adatokkal összhangban van. Hasonló szintű az ion-víz párkorrelációk leírása is; megjegyzendő ugyanakkor, hogy a Cs-O illeszkedés ugyan jó, de nem tökéletes, főleg ami az első koordinációs szférán túli távolságokat illeti. Az első hidrátoszféra kijelöléséhez szükséges minimum meghatározását az eltérés nem be-



2.12. ábra. CsCl 15 mol%-os oldat parciális radiális eloszlásfüggvényei, melyeket RMC-vel kaptunk a két kísérlet, valamint a TIP4P-2005-rig merev vízmodell alkalmazásával készült MD $g(r)$ -ek egyidejű illesztésével. Feketével jelöltem az RMC, míg pirossal az MD számítás eredményeit.

folyásolja, mivel az első csúcs környezetében jó egyezést találunk. Ez elmondható az O-O $g_{ij}(r)$ esetében is, viszont nem igaz az O-H és a H-H esetére: ez utóbbi $g_{ij}(r)$ függvényeknél találjuk a legnagyobb eltéréseket minden vizsgált potenciálkészlet esetében.

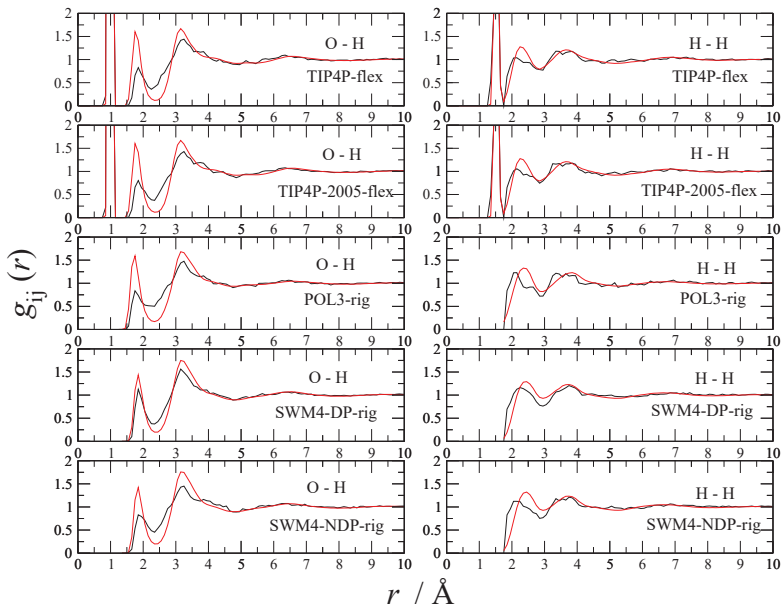
Ezeket az eltéréseket láthatjuk a 2.13. és a 2.14. ábrákon, ahol már csak az O-H (bal oldali oszlop) és a H-H $g_{ij}(r)$ -et mutatom a különböző vízpotenciálok alapján készült RMC számításokra. Itt nem tüntettük fel a TIP4P-2005-rig modellel készült eredményeket, mivel azok láthatóak a 2.12. ábrán. Az illeszkedés minősége szintén ugyanazt a sortrendet kapjuk, mint amikor az MD-ből származó és kísérleti szerkezeti függvényeket hasonlítottuk össze, tehát a flexibiliseknél van a legnagyobb eltérés, és a négy kölcsönhatási helyvel rendelkező potenciálok valamivel jobbakká tőbbinél. Ez a sortrend nem meglepő, hiszen a szerkezeti függvények szintjén lévő különbségekből a $g_{ij}(r)$ -k különbözősége is sejthető.



2.13. ábra. Az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek RMC illeszkedései különböző vízpotenciálokra CsCl 15 mol%-os oldatokban. Fekete vonal: RMC, piros vonal: MD.

A közvetlenül az MD-ből, illetve az azt követő RMC finomítás során kapott $g_{ij}(r)$ -ek különbségét szintén kifejezhetjük az R_w faktorokkal; ezt a Függelékben meg is tettük. A 2.7. táblázatban az egyes oldatok szerkezetét leíró pdf-ek MD és RMC közötti eltéréseit jellemző R_w faktorok összegét láthatjuk néhány vízmodellre. Ezen értékekből megkapjuk azt, hogy melyik rendszerben közelíti meg egymást leginkább az MD és az RMC-vel finomított számítás, azaz, hogy melyik potenciálkészlet áll leginkább fedésben a kísérleti adatokkal.

Egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a CsF-oldatoknál a polarizálható modellel készült MD számítás áll legközelebb a kísérlethez. CsCl-oldatok esetében az SPC/E-rig vízmodell alkalmazása nem célszerű, a másik három potenciál, ha ezen összeltéréseket nézzük, nem különbözik számottevően. Ehhez hasonló megállapítást tehetünk a CsBr és CsI rendszerek esetén: itt mind a négy vizsgált potenciállal végzett számításból körülbelül ugyanazt az R_w faktoros eltérést kaptuk. Ahhoz, hogy ezek közül választani lehessen, figyelembe kell venni a diffrakciós kísérletekből nyert szerkezeti függvények illesztésének sikerességét is. A 2.7. táblázat értékeihez hozzáadtuk a kísérleti illeszkedések R_w faktorát. Ennek eredményeit láthatjuk a 2.8. táblázatban, amely



2.14. ábra. Az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek RMC illeszkedései különböző vízpoteenciálokra CsCl 15 mol%-os oldatokban. Fekete vonal: RMC, piros vonal: MD.

2.7. táblázat. Adott koncentrációnál és adott vízmodell alkalmazása mellett az MD és RMC $g(r)$ -ek közötti különbségeket jellemző R_w faktorer összege.

	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
SPC/E-rig	111,22	88,06	63,35	106,68	82,46	37,85	90,06	62,53	37,52	100,06
TIP4P-2005-rig	92,86	89,33	29,36	62,44	36,20	40,14	93,99	57,27	42,02	107,73
TIP4P-2005-flex	-	-	33,81	63,68	36,39	40,47	88,31	61,24	36,17	102,01
SWM4-DP-rig	39,87	23,43	32,46	63,62	36,61	39,90	95,40	65,54	35,10	97,25

így már az egész rendszerre vonatkozó eltéréseket mutatja, azaz, hogy melyik MD számítás áll minden tekintetben legközelebb a kísérlethez.

Az előzőekben tett megállapításokhoz ezen szám adatok alapján annyit tudunk hozzátenni, hogy kis és közepes koncentrációjú rendszerek szimulálásához a flexibilis potenciál választását

2.8. táblázat. Az MD és RMC $g(r)$, valamint $F^X(Q)$, $F^N(Q)$ közötti különbségeket jellemző R_w faktorok összege adott vízmodell alkalmazása mellett.

	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
SPC/E rig	209,89	190,17	95,59	150,17	144,48	82,34	140,33	139,15	71,05	151,70
TIP4P-2005-rig	181,36	192,17	56,09	97,32	69,77	73,55	131,94	122,95	67,83	146,33
TIP4P-2005-flex	-	-	94,66	123,00	75,09	111,24	156,13	155,42	83,42	183,11
SWM4-DP-rig	105,80	99,60	55,97	96,37	88,42	65,82	131,77	125,81	64,16	150,02

2.9. táblázat. Az RMC számítás során használt σ_l paraméterek értékei 7,5 mol%-os CsCl oldat szimulációjánál.

CsCl 7,5	Cs-Cs	Cs-Cl	Cs-O	Cs-H	Cl-Cl	Cl-O	Cl-H	O-O	O-H	H-H	n	x
POL3-rig	0,00006	0,002	0,005	0,007	0,0001	0,007	0,007	0,007	0,01	0,011	0,003	0,003

nem ajánljuk. Tömény oldatnál, pl. a CsCl 15 mol% esetében, nem zárhatjuk ki ezt a potenciált.

A fentiek az általánosságban levonható következtetések, ennél talán érdekesebb az, hogy az eltérések mely $g_{ij}(r)$ függvényeknél adódtak; erre részletesen visszatérünk a következő alfejezetben. Az R_w faktorok pusztán a végeredmények összefoglalása egyetlen szám formájában, ugyanakkor a szimuláció során más technikai paraméterek is fontosak lehetnek. Egyik ilyen például a gépidő, tehát mérlegelni kell azt, hogy a polarizációs modellekkel történő számítás hoz-e jobb (vagy annyival jobb) eredményt, mint mondjuk egy nem-polarizálható társa; másképp megfogalmazva, van-e olyan rendszer, ahol mindenképpen megéri/muszáj polarizálható vízmodellt alkalmazni.

A következőkben csak az RMC szempontjából vizsgáljunk meg két dolgot (mivel én nem foglalkoztam molekuláris dinamikai számításokkal). Az egyik a σ_l értékek, melyek segítségével szabályozhatjuk, hogy mennyire szorosnak követeljük meg az illeszkedést, valamint a megkívánt illeszkedésen belül az elfogadási arányt is tudjuk befolyásolni. Egy közepes töménységű CsCl oldatra mutatom be a σ_l értékeket a 2.9. táblázatban.

Korábbi tapasztalatok alapján a $g_{ij}(r)$ -ekre alkalmazott átlagos σ_l értékek a 10^{-2} nagyságrendbe szoktak esni. Feltűnő, hogy az ion-ion $g_{ij}(r)$ -ek esetében ennél kisebb értékeket kellett alkalmazni, hogy jobb legyen az illeszkedés. Esetenként a σ_l értékét nagyon kicsinek választottuk, ami persze hatással van arra, hogy az elfogadási arány is nagyon alacsony lett. Ezen

paraméterek változtatásával nagyon sok időt kellett eltölteni, hogy kiderüljön, melyik érték az, ami még segít az illeszkedés javításán. Az ion-ion $g_{ij}(r)$ -ek illesztésénél van olyan lépés, ami mind a kísérletnek, mind az MD-nek megfelel, de kevesebb ilyen lépést tudunk találni, mint például a $g_{CsH}(r)$ eloszlásfüggvényénél. Sőt, például a CsF 32 mol%-os oldat esetén, ahol a $g_{CsCs}(r)$ hozzájárulása a röntgenes adatsorhoz 40-60 % között változik Q függvényében, nem sikerült elérni jó egyezést.

Itt merül fel leginkább az a kérdés, hogy elég jó-e az ionpotenciál (jelen példánál a Cs^+), amit alkalmazunk. Ennek a kérdésnek a vizsgálata lehetőségként felmerült ugyan, de az ionpotenciálok változtatására eddig még nem került sor. Ennek oka, hogy az első néhány számítás (CsCl-oldatok) alapján nem volt probléma az ionos $g_{ij}(r)$ -k illeszkedésével, viszont a vizes $g_{ij}(r)$ -kel igen. Másrészt a vízmodellek száma jóval nagyobb, így nagyobb szabadságunk volt a vízpotenciálok változtatása terén. Jelen állapotban úgy tűnik, hogy az ionpotenciálok szisztematikus vizsgálata szükséges; ez az elkövetkezendő évek feladata lesz.

A vízszerkezetre vonatkozó *prdf*-ek esetében a szokásos nagyságrendbe eső σ_i értékek elrontották a kísérleti illeszkedést, így ezen értékeket az átlagosnál nagyobbra kellett vennünk. Ez egyben azt is jelenti, hogy az MD és a kísérlet itt nincs teljesen összhangban. A vizes *prdf*-ek esetében könnyebb volt megkeresni azt a határesetet, ahol legjobb a $g_{ij}(r)$ -ek illeszkedése, de még a kísérleti illeszkedés is elfogadható.

A másik jellemző, amiről szót kell ejteni, az az elfogadási arány, ami a számításra fordított időt is meghatározza. Ez igen változatos skálát mutat, mert például a közepes és tömény CsCl-oldatoknál 30-40%, míg olyan rendszer is van ahol 0,1 %. Az adatok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az elfogadási arányt a vízmodellek változtatása különösebben nem befolyásolja: különböző potenciálok alkalmazása esetén a legnagyobb eltérés az elfogadási arányok között egy 2-5-ös szorzófaktor. Nem találtunk tendenciát arra vonatkozólag, hogy melyik érték melyik potenciálhoz köthető.

Az alacsony elfogadási arány legfőbb problematikája, amibe mi is belefutottunk, hogy a konfigurációk gyűjtése heteket visz el és sok számítógépet leköt. Mi két, az általunk legjobbnak talált potenciálra (SWM4-DP-rig és TIP4P-2005-rig) kezdtünk konfigurációgyűjtésbe. E dolgozatban öt konfiguráció alapján számoltuk a koordinációs számokat, illetve szögeloszlásokat. Úgy tekintettük, hogy két konfiguráció független, ha az elfogadott lépések/összatomszám hányados meghaladja a 10-et, azaz minden atom átlagosan legalább tízszer elmozdult a számítás során. A jövőben célra vezetőbbnek tartjuk, ha nem az RMC futás során végzünk mintavételezést, hanem különböző MD konfigurációkból indítunk egy-egy külön RMC számítást. Így nem csak gyorsíthatjuk az eljárást, hanem a konfigurációk függetlensége is magától értetődő lesz.

2.7.3. Az MD-ből származó és az RMC-vel finomított $g_{ij}(r)$ -ek közötti eltérések

A különböző vízmodellek felhasználásával készített RMC számítások, valamint a csak az MD szimulációból kapott parciális radiális eloszlásfüggvények közötti különbségek többnyire azonos $g_{ij}(r)$ -ekben jelentkeznek, az eltérés mértéke azonban változó. Korábban említettük, hogy CsCl-oldatra készített számítások alapján az ion-ion és az ion-víz *prdf*-ek jól illeszkedtek, azaz az MD által javasolt eloszlásfüggvények a kísérleti adatok alapján is elfogadhatóak. Azonban ez nem minden vegyületre mondható el.

Azt kijelenthetjük, hogy valamennyi kis koncentrációjú oldatnál a merev vízpotenciálok alkalmazása a $g_{ij}(r)$ -ek tekintetében a kísérlethez közelebb álló szerkezetet hoz létre, mint amit flexibilis vízmodell alkalmazásakor kapunk. Az ion-víz $g_{ij}(r)$ -eket vizsgálva a merev és nem merev vízmodellel készített számítások ugyanolyan jók (a megközelítés hibahatárain belül), azaz mindkét típusú vízmodellel sikeresen leírhatók az ion-víz párkorrelációk pusztán az MD-t használva. A 0,9 mol%-os CsBr oldat esetében találtunk egy kivételt, ahol az ion-víz $g_{ij}(r)$ -ek közül a Cs-O illeszkedése nem lett tökéletes TIP4P-2005-flex potenciállal, de itt is csak az első csúcs után jelenkezik eltérés.

Az ionok közötti kapcsolatot a kevés ionból adódó rossz statisztika miatt nem illesztettük, így erre vonatkozó megállapításokat nem tudunk tenni.

Híg oldatokban a legszembetűnőbb eltéréseket a vízszerkezetre vonatkozóan találtuk. A merev vízpotenciálok segítségével az RMC-vel sikerült reprodukálni a csúcspozíciókat, azonban az intenzitásban kis eltéréseket figyelhetünk meg. A kérdés, amit majd meg kell válaszolni, hogy ezek a kis eltérések a szerkezeti paraméterekre vonatkozóan különböző eredményekhez vezetnek-e. Flexibilis vízmodellel azonban nem csak intenzitásban, hanem a csúcsok pozícióiban is kisebb-nagyobb eltéréseket figyeltünk meg. A flexibilis vízmodellek közül az SPC/E-flex alkalmazásával jelentős csúcscsökkentést kaptunk az RMC és az MD között, míg a többi flexibilis potenciál hasonlóan teljesített függetlenül attól, hogy három- vagy négy site-os modelltől volt szó. Ez utóbbiaknál is elsősorban az intenzitásokban (O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -eknél) vannak különbségek és csak kisebb mértékben tapasztaltunk csúcscsökkentést az O-H *prdf*-eknél.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy híg cézium-halogenid oldatok szerkezetének molekuláris dinamikai szimulációval történő leírása merev, négy kölcsönhatási hellyel rendelkező vízmodellel sikeresen végezhető. A négy kölcsönhatási hellyel rendelkező vízmodelleket azért javasoljuk, mert ezek a víz-víz korrelációk leírására jobbnak tűntek. A polarizálható modellek alkalmazása nem szükséges.

A töményebb rendszereket vegyületenként fogom tárgyalni azért, mert így jobban átláthatóak eredményeink. A cézium-fluorid oldatok esetén a polarizálható SWM4-DP-rig potenciállal alkotott oldatszerkezetek állnak legközelebb a kísérletekhez. A $g_{CsCs}(r)$ és $g_{HH}(r)$ illeszkedései az MD eredményekhez nem lettek tökéletesek, a legnagyobb eltérést pedig a $g_{FH}(r)$ esetén találtuk (intenzitásbeli eltérés). A 15 mol%-os koncentrációjú oldatnál a $g_{OH}(r)$ leírását kellene javítani. Ennél az oldatnál a különböző vízpotenciál-készletek alkalmazásakor nagyobb különbségeket kaptunk az intenzitásokban az MD és RMC között, mint a töményebb oldatnál, vagyis a 15 mol%-os esetben a polarizációs vízmodell felhasználásával nagyobb javulást sikerült elérni, mint a végletesen tömény oldatnál. Eredményeink alapján a CsF vizes oldatainak MD szimulációját koncentrációtól függetlenül polarizációs vízmodell alkalmazásával érdemes készíteni.

A 7,5 mol%-os CsCl oldatnál merev vízmodellek alkalmazása esetén az O-H és a H-H *pdf*-ekben találtunk eltérést: ezek mértéke nem számottevő és csak az intenzitásban jelentkeznek. A flexibilis SPC/E-flex potenciál esetén jelentősebb a differencia: itt az O-H $g_{ij}(r)$ első intermolekuláris csúcsát nem engedik reprodukálni a kísérleti adatok. E potenciállal mindhárom víz-víz $g_{ij}(r)$ -nél nagyobb az eltérés, mint amit a többi flexibilis potenciálra kaptunk. Ez utóbbi flexibilis vízmodelleknél az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek illeszkedése a merev vízmodellekéhez hasonló sikerességű, azonban kb. ugyanakkora eltérés az O-O $g_{ij}(r)$ -eknél is észrevehető, amit a merev vízmodellek esetében nem tapasztaltunk. A legtöményebb CsCl-oldatnál az ion-ion és az ion-víz $g_{ij}(r)$ -ek közül a Cs-O leírásában adódnak különbségek az első maximumot követően. Ennek mértéke potenciálonként változik, nincsen tendencia és általában a mérték sem számottevő. Víz-víz $g_{ij}(r)$ -eknél az O-H, H-H és bizonyos esetekben az O-O *pdf* illesztése nem sikerült tökéletesen. A legnagyobb eltérés az első intermolekuláris O-H csúcs leírásában van, ami nem pozícióbeli eltérés, hanem az RMC (azaz a kísérlet) kisebb intenzitást eredményez. Ez a különbség flexibilis potenciálok alkalmazásakor még számottevőbb. A kisebb intenzitás a H-hidas kötést reprezentáló első intermolekuláris O-H csúcsban arra utal, hogy a valóságban kisebb a szabályos H-hidas kötések száma, mint amennyit a molekuladinamikai számítások előállítanak.

CsBr oldatoknál az MD és az RMC O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek, a többi tárgyalt oldathoz hasonlóan, intenzitásban eltérnek. Emellett a 4,6 mol%-os oldatnál a Cs-O és Br-O *pdf* esetében az első csúcs leírása után tapasztalható kismértékű eltérés. Mindkét esetben arról van szó, hogy az MD ad egy széles és lapos második csúcsot, amit a kísérletek nem preferálnak. Ez különösen kitűnik a flexibilis vízmodell alkalmazásakor. Több RMC próbaszámítás során bebizonyosodott, hogy e ponton csak a Cs-O $g_{ij}(r)$ és a Br-O $g_{ij}(r)$ -ek egyezésének kárára lehet javítani, és fordítva. Azt, hogy melyik a helyes („valódi”), nem lehetséges megmondani a rendelkezésre álló infor-

máció alapján. A 7,6 mol%-os oldatnál még az O-O MD $g_{ij}(r)$ megillesztése sem tökéletes, bár a különbség kisebb, mint az ion-oxigén korrelációknál. Ha megköveteljük, hogy az O-O $g_{ij}(r)$ illeszkedése teljesen jó legyen, akkor a Cs-O és/vagy a Br-O illeszkedése romlik, tehát itt ezen *prdf*-eket csak egymás kárára tudjuk javítani. Mivel az ion-víz *prdf*-eknél az első csúcs leírása a csúcspozíciót és az intenzitást tekintve is jó (az eltérések csak az első csúcspot követően jelentkeznek), így az ionok környezetének leírásában nem várunk számottevően különböző eredményt a különböző vízmodellek alkalmazásától. Ami azonban valamennyi vízmodell alkalmazásakor a két töményebb oldatnál megfigyelhető, hogy az MD $g_{OH}(r)$ első intermolekuláris csúcsát (ami a H-híd O \cdots H távolságát határozza meg) az RMC nem tudja jól reprodukálni: a 4,5 mol%-os oldatra az MD-hez képest jelentősen csökken az intenzitás, míg a 7,6 mol%-os CsBr oldatra a $g_{OH}(r)$ első intermolekuláris maximuma helyett inkább egy kicsi, előcsúcsra emlékeztető „csúcs” található. Ez egyértelműen jelzi, hogy a hidrogénkötések száma itt is jóval alacsonyabb, mint azt az MD jósolja.

A 3,9 mol%-os CsI oldat hasonló a közepes koncentrációjú CsBr oldathoz: a Cs-O, I-O és O-O *prdf*-ek illeszkedéseit csak egymás rovására lehet javítani. Az I-O eltérés általában nagyobb az előbbi kettőhöz képest. Továbbra is problémásak az O-H és H-H $g_{ij}(r)$ -ek.

Összefoglalva, a fentiekben sikerült megállapítanunk, hogy egy adott rendszeren (oldaton) belül a különböző potenciálokból származó *prdf*-eket mely esetekben sikerült reprodukálni RMC-vel, vagy másképp fogalmazva, melyek voltak azok az MD-ből származó $g_{ij}(r)$ -ek, amelyeket a kísérleti adatok nem engedtek illeszteni (azaz amelyek nem bizonyultak konzisztensnek a diffrakciós adatokkal). Az itt részletezett eredmények, reményeink szerint, segítséget nyújthatnak a kölcsönhatási potenciálok további finomítása során.

3. fejezet

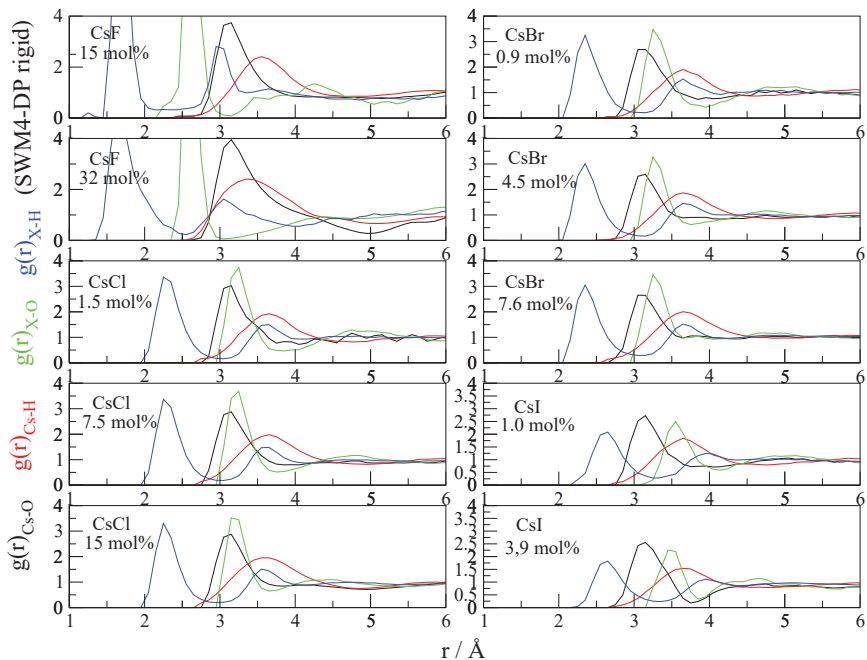
Szerkezeti paraméterek

A bevezetőben célul tűztük ki, hogy az ionok környezetéről tegyünk megalapozott állításokat. Az ionok közvetlen környezetét a körülöttük lévő molekulák számával, illetve azok elrendeződésével jellemezhetjük. Az első esetben a koordinációs számok, míg a második esetben valamilyen szögeloszlás meghatározása a feladat. Mindkettő meghatározásához szükség van a létrehozott modellrendszerre, azaz a szimulációs dobozban lévő részecskék koordinátáinak ismeretére. A koordinációs szférák határainak meghatározásához pedig ismernünk kell a parciális radiális eloszlásfüggvényeket is. E szerkezetéről szóló fejezetet a *prdf*-ek bemutatásával kezdjük, majd jellemezzük az ionok környezetét, végezetül a H-hidas hálózatot tanulmányozzuk.

3.1. Szerkezeti hasonlóságok a *prdf*-ek alapján

Az előző fejezet végén az MD és az RMC által kapott radiális eloszlásfüggvények közötti különbségekről volt szó, ebben az alfejezetben csak az RMC-vel finomított (eredetileg az MD szimulációkból származó) $g_{ij}(r)$ -eket tanulmányozzuk. Azt vizsgáljuk, hogy mekkora a hasonlóság a kéttest-korrelációk szintjén az egyes vegyületek, illetve különböző koncentrációjú oldataik között. Ehhez nyújtanak segítséget a 3.1., 3.2. és 3.3. ábrák.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a szerkezeti függvények eléggé hasonlóak, különösen a neutrodiffrakció esetében. Ebből azt várhatjuk, hogy túlságosan nagy különbségek a $g_{ij}(r)$ -ek szintjén sem adódnak (legalábbis azon *prdf*-ekre, amelyek meghatározó módon járulnak hozzá a neutrodiffrakciós mérési adatokhoz). Ha a 3.1. ábrán megfigyeljük a $g_{CsO}(r)$ függvényeket (fekete görbe), akkor azon kívül, hogy a CsF oldatoknál nagyobb az intenzitás, tulajdonképpen nem is látunk különbséget. A $g_{CsH}(r)$ (piros görbe) esetén is hasonló a helyzet. Ennél a függvénynél talán érdemes egy pillantást vetni a CsF 32 mol%-os oldatra. Azt láthatjuk, hogy az ion körül körülbelül ugyanolyan távolságtartományban találhatóak a vízmolekulák oxigén és

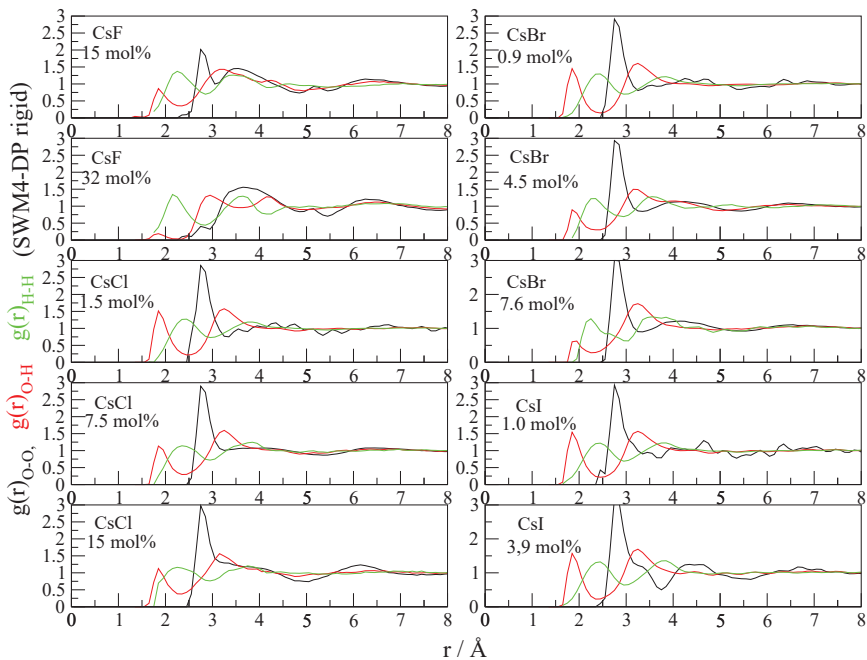


3.1. ábra. Az ionok hidrátszféráját jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: Cs-O (fekete), Cs-H (piros), X-O (zöld), X-H (kék).

hidrogén atomjai: ez minden bizonytalansággal az extrém nagy koncentráció hatása.

A $g_{XO}(r)$ és $g_{XH}(r)$ függvények esetében azt figyelhetjük meg, hogy a csúcspozíció tekintetében van egy nagyobb ugrás, ha CsF-ről CsCl-re váltunk. A CsCl és CsBr között már jól meg kell nézni a 3.1. ábrát, hogy észrevegyük a különbséget, míg CsBr-ről CsI-re váltva ismét egy nagyobb ugrás következik (de nem akkora mint a CsF \rightarrow CsCl váltásnál). A különbségek jó összhangban vannak az ionsugarak méretének változásával (F^- : 133 pm, Cl^- : 184 pm, Br^- : 196 pm, I^- : 220 pm [77]).

Nézzük meg a 3.2. ábrán a víz-víz korrelációkat leíró $g_{ij}(r)$ -ket is. Elsőre itt is az tűnhet fel, hogy mennyire hasonlóak a görbék. Néhány apró dolgot azonban érdemes megfigyelnünk. Itt is azt mondhatjuk, hogy a CsF 32 mol% oldat, töménységénél fogva, kilóg a sorból, azaz a víz körüli hidrátszféra (O-O $g_{ij}(r)$), ami kb. 2,9 Å körül jelenne meg, gyakorlatilag nincs is; csak a távolabbi koordinációs szféra látható. Ez a második (vagy távolabbi) koordinációs szféra jól elkülönül a CsF 15 mol%-os oldat esetében, és a CsI 3,9 mol%-os oldatban is találunk



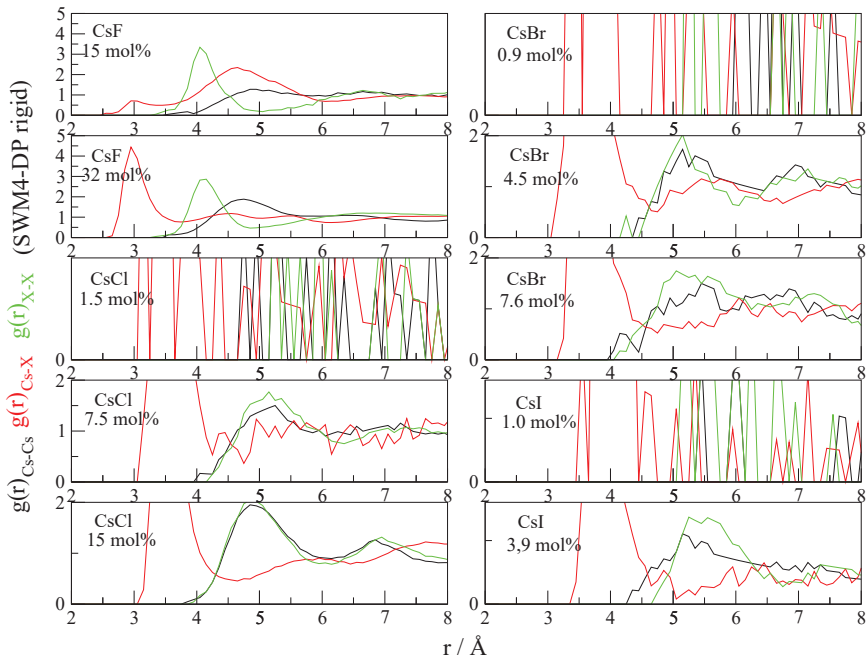
3.2. ábra. A víz-víz korrelációk, köztük a H-kötést jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: O-O (fekete), O-H (piros), H-H (zöld).

a *prdf*-eken egy jól észrevehető második csúcsot is. Ez a jellegzetesség a többi oldatban alig észrevehető, sőt, a CsCl 15 mol%-os oldatnál a második csúcs helyett inkább egy kis intenzitású, széles váll figyelhető meg. Az első O-O *prdf* csúcsához kapcsolódva egy igen határozott vállat figyelhetünk meg a CsI 3,9 mol%-os oldatnál.

Mivel a $g_{HH}(r)$ -ek szinte teljesen egyformák, a továbbiakban már az O-H $g_{ij}(r)$ -eket vesszük szemügyre. Az H-hidas hálózatra jellemző O \cdots H távolságot reprezentálja az 1,85 Å körüli csúcs. Az intenzitások a koncentráció növekedésével csökkennek, ami arra utal, hogy az ionok jelenléte megbontja a vízmolekulák közötti H-hidas szerkezetet.

Most már csak az ionok közötti kapcsolatok maradtak hátra, melyeket a 3.3. ábra mutat be. Amit elsősre észre lehet venni, hogy a híg oldatokban, ahol a(z elégtelen) statisztika miatt nem illesztettük az ion-ion *prdf*-eket, az RMC-vel számolt $g_{ij}(r)$ -ek nem informatívak. Töményebb rendszereknél jól látható, hogy az anion-anion és kation-kation *prdf*-ek a CsCl és CsBr oldataiban esetében nagyon hasonlóak; ezt az ionok méretével magyarázhatjuk, amelyek nagyon közel áll-

nak egymáshoz (Cs^+ : 167 [78], Cl^- : 184 pm, Br^- : 196 pm [77]). A Cs-X parciális radiális eloszlásfüggvények pozícióiban ismét megfigyelhető az anionok méreteinek hozzávetőleges aránya. Bár a teljes csúcst a többi *prdf*-ek láthatósága érdekében nem mutattuk meg, az azonban látható, hogy a $g_{\text{CsX}}(r)$ -ek első maximumai jóval nagyobb intenzitásúak: ez nyilvánvalóan az ellentétes töltésű részecskék közötti vonzás következménye.



3.3. ábra. Az ion-ion párkorrelációkat jellemző $g_{ij}(r)$ -ek: Cs-Cs (fekete), Cs-X (piros), X-X (zöld).

A fentiekben megmutattuk valamennyi rendszerre a parciális radiális eloszlásfüggvényeket, amelyek segítségével a kéttest-korrelációk szintjén jellemezhetők azok a több ezer atomos modellrendszerek, amelyeket két kísérleti adatsor (röntgen- és neutrodiffrakció), valamint a molekuláris dinamikai szimulációk eredményeinek együttes felhasználásával (illesztésével) az RMC módszerrel létrehoztunk. Tehát minden oldatra (és ezen belül minden alkalmazott vízpotenciálra) rendelkezünk (legalább) egy olyan szimulációs dobozzal, amely körülbelül 10000 atomot tartalmaz, és amelyben ismerjük az összes atomi koordinátát.

A következő részben azon tulajdonságokat fogjuk tanulmányozni, amelyeket a részecskék

koordinátáinak ismeretében ki tudunk számítani: ilyen jellemzők a koordinációs számok, illetve eloszlásuk, valamint a szögeloszlások. Meg kell azonban jegyezni, hogy egy folyadékban az atomok pozíciói állandóan változnak, így, ahogy a $g_{ij}(r)$ -eknél, természetesen itt is csak az átlagos szerkezeti paramétereket tudjuk meghatározni.

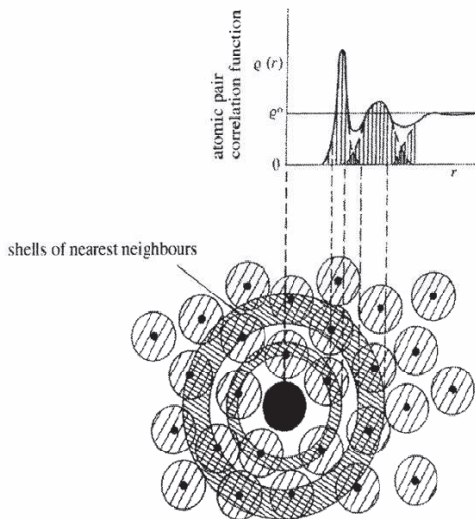
3.2. A hidratált ionok, vízmolekulák jellemzése

Hogyan határozzuk meg, hogy egy ion körül hány molekula helyezkedik el? Ehhez először is ismernünk kell a megfelelő $g_{ij}(r)$ függvények minimum helyeit. A minimumhelyek olyan távolságokat határoznak meg, ahol az átlagosnál kevesebb részecske található. Ezeket a távolságokat tekintjük a koordinációs szférák határainak. Ionok esetében az első hidrát-szféra az érdekes, hiszen ez határozza meg leginkább, hogy egy ion mennyire hozzáférhető más részecskék számára (pl. egy reakcióban), vagy hogy az ionok mozgása mekkora hidrátburok mozgását vonja maga után.

A részecskék koordinátáinak ismeretében tudjuk, hogy az ionok és a vízmolekulák hol helyezkednek el a szimulációs dobozban. A koordináták alapján megkeresünk egy iont, pl. egy Cs^+ -iont. A $g_{ij}(r)$ függvényből meghatározzuk a koordinációs szféra határát: ez Cs^+ esetén a Cs-O $g_{ij}(r)$ alapján kb. 3,8 Å. Képzületben az ion körül egy ekkora sugarú gömböt rajzolunk. A 3.4. ábra ezt két dimenzióban illusztrálja. Ezután megszámoljuk ebben a gömbben az oxigénatomokat, melyek száma megegyezik a vízmolekulák számával. Ilyen módon az összes ionra meghatározzuk a körülöttük lévő vízmolekulák számát, majd ezekből átlagot számolunk: az átlag adja az átlagos első koordinációs számot. Érdekes a koordinációs számok eloszlását is megvizsgálni, amit úgy tehetünk meg, hogy megadjuk, hogy az ionok hány százalékát veszi körül pl. 3, 4, 5 vagy több vízmolekula a hidrát-szférában.

Természetesen nem csak az ionok körüli vízmolekulákra vonatkozó koordinációs számot adhatjuk meg, hanem azt is megnézhetjük, hogy találunk-e kontakt ionpárt, azaz van-e két olyan ion, ahol az ionok közelebb kerülnek egymáshoz, mint az ion-vízmolekula távolság. Az pedig, hogy egy oxigénatom körül hány oxigénatom (azaz a vízmolekulák körül hány vízmolekula) található, arra ad némi támpontot, hogy a tökéletes hidrogén-hidas szerkezet kiépüléséhez milyen mértékben van meg a szükséges négy szomszédos vízmolekula.

A koordinációs számokat meghatároztuk valamennyi oldatra és minden egyes vízpotenciálra. Példaként a 7,5 mol%-os CsCl-oldatot mutatjuk be. Mivel konfigurációkat csak két vízmolekullal gyűjtöttünk, a 3.1. táblázatban szereplő adatok egyetlen konfigurációból származnak. (Részletes, minden oldatra kiterjedő táblázatok a Függelékben találhatóak.)



3.4. ábra. A koordinációs szférák illusztrációja (két dimenzióban). (Az ábrát az [1]-es hivatkozásból vettem át.)

Ha a 3.1. táblázatot megvizsgáljuk, akkor az MD és az RMC között 13 %-nál nagyobb eltérést nem találunk. (Az eltérés számolásánál a RMC értéket vettem alapul, azaz az MD értéket osztottam az RMC értékkel, és ezeket vettem össze.) Kb. 10 % a koordinációs szám meghatározási módszernek a (becsült) bizonytalansága, ami leginkább a koordinációs szféra határának kijelöléséből származik. A fenti esetben talált eltérések jelentős többsége tehát bőven a hibahatáron belül van; mindössze két esetben találtunk 10 %-osnál nagyobb eltérést (TIP4P-2005-flex: $g_{CsCs}(r)$ és SPC/E-flex: $g_{HH}(r)$). Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy az MD-vel és az RMC-vel számított modellekből (a koordinációs szám bizonytalanságán belül) ugyanazokat az átlagos koordinációs számokat kaptuk.

Ugyanezt tapasztaltuk a többi CsCl- és CsI-oldatoknál is. Igazából valamennyi rendszernél hasonló a helyzet, azonban néhány említésre méltó eltérést találtunk CsBr- és CsF-oldatoknál. A legtöményebb CsBr-oldat esetében kb. 20 %-os eltérést kaptunk a Br^- körüli hidrogénatomok számának meghatározásakor. Ugyanilyen mértékű az eltérés az oxigénatomok körüli oxigénatomok koordinációs számai között, és kétszer ekkora az eltérés az oxigén körüli hidrogénatomok számát illetően. A közepes koncentrációnál szintén 20 %-os eltérést figyelhetünk meg az oxigén körüli hidrogénatomok számának meghatározásakor, míg az anion körüli hidrogénatomok és

3.1. táblázat. A 7,5 mol%-os CsCl oldat MD-vel és RMC-vel készített szerkezeti modelljeiből számított koordinációs számok.

CsCl 7,5 mol%	MD/RMC	n_{CsCl}	n_{CsO}	n_{CsH}	n_{ClO}	n_{ClH}	n_{OO}	$n_{OH}(r)$
SPC/E-rig	MD	1,39	6,10	23,14	5,09	5,09	3,29	3,56
SPC/E-rig	RMC	1,26	6,73	24,19	5,69	5,57	3,21	3,25
TIP3P-rig	MD	1,18	6,71	23,37	5,81	5,89	3,17	3,38
TIP3P-rig	RMC	1,18	6,72	24,37	5,73	5,74	3,17	3,30
TIP4P-rig	MD	1,09	6,89	23,73	5,84	5,82	3,18	3,48
TIP4P-rig	RMC	1,07	6,96	24,96	5,90	5,75	3,15	3,23
TIP4P-2005-rig	MD	1,25	6,40	23,07	5,44	5,46	3,25	3,48
TIP4P-2005-rig	RMC	1,26	6,75	24,40	5,61	5,51	3,22	3,24
SPC/E-flex	MD	1,39	6,10	23,13	5,08	5,07	3,29	3,55
SPC/E-flex	RMC	1,36	6,32	24,03	5,21	4,89	3,31	3,26
TIP3P-flex	MD	1,05	6,75	23,37	5,80	5,82	3,21	3,43
TIP3P-flex	RMC	1,05	6,78	24,07	5,86	5,59	3,19	3,31
TIP4P-flex	MD	1,12	6,56	23,46	5,64	5,58	3,22	3,49
TIP4P-flex	RMC	1,12	7,01	24,12	5,80	5,51	3,09	3,25
TIP4P-2005-flex	MD	1,18	6,39	23,58	5,26	5,26	3,26	3,55
TIP4P-2005-flex	RMC	1,17	6,87	24,07	5,37	5,21	3,25	3,27
POL3-S2-rig	MD	1,53	6,62	23,62	5,07	5,08	3,22	3,48
POL3-S2-rig	RMC	1,53	6,49	23,99	4,86	4,91	3,40	3,28
SWM4-DP-rig	MD	1,37	6,39	22,98	5,19	5,25	3,25	3,45
SWM4-DP-rig	RMC	1,37	6,61	24,03	5,33	5,33	3,28	3,30
SWM4-NDP-rig	MD	1,36	6,50	22,80	5,42	5,38	3,21	3,45
SWN4-NDP-rig	RMC	1,36	6,57	24,00	5,30	5,32	3,30	3,26

az oxigénatomok körüli oxigének számát 10 % on belül azonosan becsli az MD és az (MD-t követő) RMC. A leghígebb CsBr rendszernél csak a TIP4P-2005-flex vízmodellre kaptunk 20 %-os eltérést az oxigénatomok körüli hidrogénatomok számát illetően.

A CsF-oldatok esetében az oxigén körüli hidrogénatomok számát az MD és az RMC 10%-on belül becsli. A 15 mol%-os koncentrációnál a víz körüli vízmolekulák számára hasonló adatot kapunk RMC-vel és pusztán az MD-t használva, míg nagyobb koncentrációnál már jelentősebb

eltérések, 20-60% közöttiek, is előfordulnak. Az alacsonyabb koncentrációnál a Cs-F koordinációs szám eltér valamelyest (14-18 %), míg a 32 mol%-os oldat esetében a kapott két koordinációs szám közötti eltérés 3 % körül van. A legnagyobb %-os eltérés mindkét koncentrációnál és mindegyik vízmodell esetében a F^- -ion körüli H-atomok számánál található: az MD-vel kapott értékek 1,2-2-szeresei az RMC-vel számított értékeknek. A legkisebb eltérést az SWM4-DP-rig vízmodell alkalmazásakor kaptuk (15 mol%: 1,18-as, míg 32 mol%: 1,53-as szorzó).

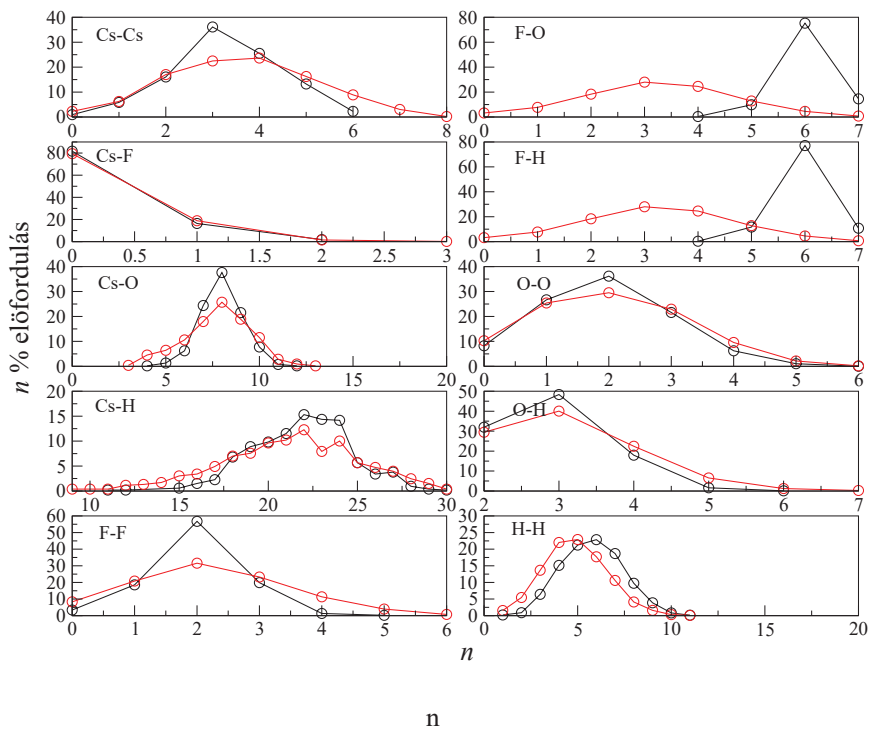
Az eddigiiek alapján elmondhatjuk, hogy a koordinációs számokat az MD a legtöbb esetben jól leírja és a koordinációs számok eloszlása (ld. alább) is közel megegyező eredményre vezet RMC, illetve az eredeti MD eredményeket tekintve. Néhány esetben azonban az MD több vízmolekulát jósol egy vízmolekula vagy ion (pl. F^-) körül, ami alapján azt feltételezhetjük, hogy ezen esetekben az MD (illetve az általa alkalmazott kölcsönhatási potenciálok) erősebb hidrogén-kötéses rendszert eredményez(nek). Az anionok közül a F^- és a Br^- hidrátszféráinál találtunk eltéréseket, ami eredhet akár abból is, hogy a ionpotenciálok még nem elég jók ezen rendszerek leírásához. Azaz az MD(ben használt potenciálok) és a koordinációs számok meghatározásának hibája együttesen okozhat több, mint 10 % feletti eltérést; ezekre mindenképpen figyelmet kell fordítani, hiszen itt érhető tetten a molekuláris dinamikai szimulációban alkalmazott párpotenciálok hátrányai.

Mielőtt valamennyi oldatot figyelembe véve elemezném a koordinációs számokat, mutatok egy példát a koordinációs számok eloszlására is. A 3.5. ábrához azért a CsF 15 mol%-os oldatát választottuk, mert itt látható, hogy milyen az, amikor az MD-ből és az RMC-ből kapott eloszlások általában jól egyeznek, de az is kiderül, hogy a F^- -ion körül mekkora az eltérés a két módszer által kapott koordinációs számok között.

A koordinációs számok eloszlását tekintve elmondható, hogy az RMC-vel finomított számítás drámai változást nem idézett elő, azaz a molekuláris dinamikai szimulációk e tekintetben minimum félkvantitatív pontossággal megadják a kísérleti adatokból származtatható értékeket.

A következő lépésként valamennyi oldatra egy kiválasztott potenciállal, a TIP4P-2005-rig vízmodell alkalmazása mellett, a 23. táblázatban közöljük a koordinációs számokat, amelyeket az RMC-vel létrehozott modellből számoltunk ki. (A koordinációs szféra határai a Függelék 22.-es táblázatában található.)

Az ionok hidrátszférája egy oldat szerkezetének talán a legérdekesebb részlete. Érdemes külön tárgyalni azokat az eseteket, ahol nincs elég vízmolekula ahhoz, hogy az ion körül önálló (független) hidrátszféra alakulhasson ki. Egyértelműen ilyen rendszer a CsF 32 mol%-os oldat. A CsF 15 mol% és CsCl 15 mol%-os oldatokban a kation az ellenionnal együtt rendelkezik összesen 5-6 vízmolekulával kettejük (akár részlegesen átfedő) hidrátszférajának kialakítására. Mindkét



3.5. ábra. A koordinációs számok eloszlása CsF 15 mol%-os vizes oldatára (SWM4-DP-rig vízmodell).

ionnál azt figyelhetjük meg, hogy nagyobb a koordinációs szám, mint amennyi vízmolekula rendelkezésre áll, ami azt jelenti, hogy a hidrátcszférák átfednek.

A CsCl 7,5 mol% és CsBr 7,6 mol%-os oldatokban elméletileg 6 vízmolekula jut egy ionra, ami akár elegendő is lehet az önálló hidrátcszféra kialakításához. Azonban itt is magasabb számokat kaptunk, tehát itt is van átfedés, de nem olyan jelentős, mint az előbbi esetben.

Híg oldatok esetében természetesen bőven elegendő vízmolekula áll rendelkezésre, így itt az anionok és a kationok egymástól független hidrátburokkal rendelkeznek.

Összességében elmondhatjuk, hogy a várakozásnak megfelelően, a koncentráció növekedésével a hidrátcszférában található vízmolekulák száma csökken. Ez a megállapítás összhangban van Tamura és munkatársainak eredményeivel [42]. Továbbá azt is észrevehetjük, hogy a jelenlévő anionok méretének növekedésével a kationok körül átlagosan kevesebb vízmolekula

3.2. táblázat. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: TIP4P-2005-rig)

TIP4P-2005 rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$n(\text{Cs-Cs})$	3,59	6,89	0,20	1,53	3,25	0,00	0,84	1,31	0,18	1,06
$n(\text{Cs-X})$	0,22	2,26	0,26	1,26	2,11	0,23	0,94	1,41	0,48	1,27
$n(\text{Cs-O})$	7,76	6,42	7,95	6,73	6,28	7,67	6,89	5,91	7,12	5,79
$n(\text{Cs-H})$	21,19	20,55	26,18	24,33	22,55	28,14	26,98	24,88	24,90	19,46
$n(\text{X-X})$	2,23	3,90	0,20	1,63	3,22	0,07	0,95	1,69	0,24	0,98
$n(\text{X-O})$	3,24	2,91	6,38	5,61	4,86	6,47	6,01	5,59	6,55	4,95
$n(\text{X-H})$	3,01	2,07	6,50	5,51	4,71	6,10	5,27	4,35	6,64	5,39
$n(\text{O-O})$	1,70	0,52	3,83	3,24	2,68	3,67	3,34	2,72	4,75	4,32
$n(\text{O-H})$	3,15	2,30	3,81	3,29	3,01	3,53	2,96	2,34	3,94	3,47
$n(\text{H-H})$	4,93	3,45	5,57	4,79	4,42	5,54	4,96	4,24	6,22	5,30

található. Számszerűsítve, a Cs^+ ionok hidrát-szféréjában a koncentráció és némiképp az ellenion minőségének függvényében 8-5 vízmolekula található. A híg CsCl oldatok esetén talált közel 8-as koordinációs szám megegyezik az irodalomban többek által javasolt értékekkel [45, 46, 47, 49], azonban a CsI oldat esetében a Smirnov és munkatársai által javasolt 8-as [47] koordinációs számnál kisebb ($n_{\text{CsO}} = 7,12$) értéket kaptunk. A 3,9 mol%-os CsI oldatánál az n_{CsO} értéke jó egyezést mutat a Tamura és munkatársai által javasolt (kísérleti és MD) értékekkel [42, 44].

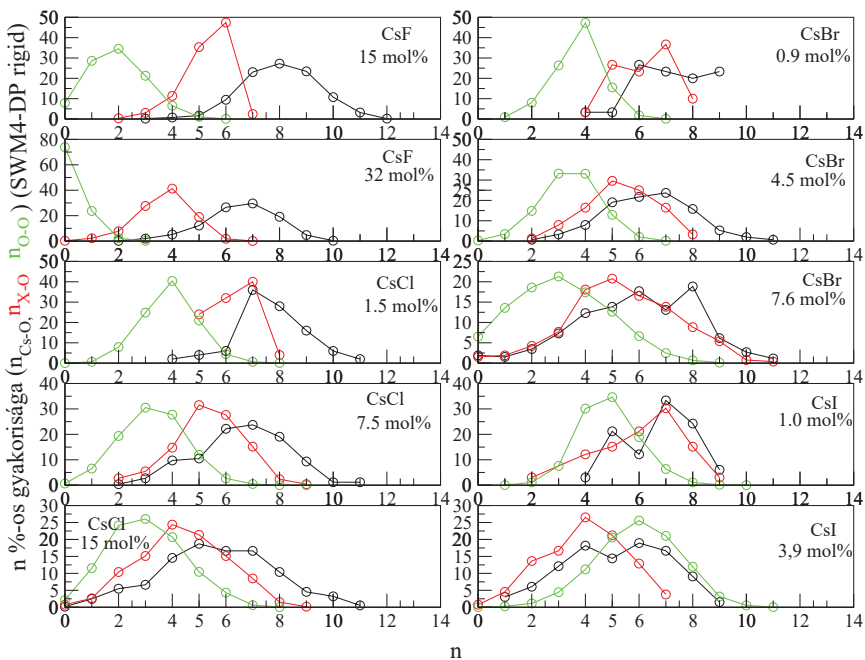
A hidrát-szféréjában található oxigénatomok (azaz vízmolekulák) száma alapján körülbelül 10-16 hidrogénatomot várnánk a Cs^+ koordinációs sféréjában. Azonban, ha megnézzük a táblázatot, ennél jóval többet, 20-28-at találunk. Ennek oka, hogy a koordinációs sféréba tartozó vízmolekulák a választott távolságon belüli teret nem töltik ki teljes egészében, és a távolabbi, már nem koordinált vízmolekulák hidrogénatomjaikkal a központi ion felé fordulva belógnak ebbe a sféréba, míg oxigénatomjuk a választott határon kívül esik. Ott, ahol a kation hidrát-szféréja átfed az anion hidrát-szféréjával, könnyebben értelmezhető ez a kép, hiszen azok a vízmolekulák, amelyek egyik H-atomjukkal az anion felé fordulnak, a másik („szabad”) H-hidrogénatomjukkal be tudnak lógni a kation hidrát-szféréjába. Ez utóbbi elképzelés önmagában még nem magyarázza meg a jelenséget, mivel híg oldatok esetén is - ahol valószínűleg az átfedés - anomálishan nagy a hidrogénatomok száma, sőt, ha az arányokat is megfigyeljük, akkor nem láthatjuk minden esetben azt, hogy a koncentráció (vagyis az átfedés) növekedésével arányaiban több hidrogénatom

furakodna be a kation hidrátzféréjába. Híg oldatok esetén valószínűleg csak a véletlenszerű elrendződésből adódik a hidrogénatomok száma, de nem zárhatjuk ki, hogy létezik olyan, a fentiekén kívüli (és a jelen munka során nem azonosított) mechanizmus, ami szintén szerepet játszhat az anomálishan nagy számú hidrogénatom megjelenésében.

Az anionok körül a koncentráció függvényében 7-5 vízmolekula található. Az ionok méretének függvényében az anion méretének növekedésével kismértékben, de nő a koordinációs szám. Ez magyarázható azzal, hogy a vízmolekulák jobban el tudnak helyezkedni nagyobb felületen. Azonban ha a nagyobb koncentrációjú CsBr és CsI oldatokat nézzük, ott már nem ez a tendencia; ez talán magyarázható azzal, hogy a töltés/felület arány csökken a növekvő ionmérettel, azaz csökken az anionok „fajlagos vonzó-ereje”, így nem tud olyan könnyen magához kötni (koordinálni) olyan sok vízmolekulát, mint amennyi az ion „felületén” elférne. Ha az anionok körül elhelyezkedő hidrogénatomok számát tekintjük, akkor itt (némi túlzással) az mondhatjuk, hogy az anion körül minden vízmolekula pontosan egy hidrogénatomjával (azaz H-hidas kötéssel) kapcsolódik az anionhoz. Úgy tűnik, e viselkedéstől a töményebb CsBr oldatok eltérnek: itt már elég nagy a különbség n_{BrO} és n_{BrH} között, hogy kijelentsük, a Br^- -ion körül nem minden vízmolekula kapcsolódik hidrogénkötéssel keresztül az anionhoz.

A Bevezetésben említettük, hogy az oldatok szerkezetét hagyományosan az oldószerével vetik össze. A vízmolekulák körüli víz koordinációs szám azért érdekes, mert nyomon követhetjük, hogy a víz H-hidas szerkezete mennyire változik meg. A kérdés az, hogy milyen mértékben található meg a vízmolekulák körül az a négy szomszédos vízmolekula, ami szükséges a tökéletes H-hidas hálózat kialakításához. Töményebb oldatoknál nincs meg a négyes koordinációs szám, tehát itt a H-hidas szerkezet biztosan nem tud teljesen kiépülni. Különösen a CsF 32 mol%-os oldatára igaz ez, ahol inkább azt mondhatjuk, hogy alig van néhány vízmolekula, amely ilyen kötéssel kapcsolódik egymáshoz. Közepes koncentrációknál valamivel több, mint három az átlagos koordinációs szám, így itt torzult („hiányos”) H-hidas szerkezet várható; lehetnek természetesen olyan részletek (dinamikusan váltakozva), ahol „tökéletes” H-hidas szerkezet alakul ki. Kis koncentrációnál pedig a vízmolekulák többsége körül ki tud alakulni a tökéletes H-hidas szerkezet (sőt, a CsI mindkét oldatánál elvben tökéletes H-hidas szerkezet is elképzelhető).

A 3.6. ábrán mutatjuk be néhány fontosnak ítélt koordinációs szám %-os előfordulási valószínűségét. Jól látható, amit már a 23. táblázatból is megállapítottunk, hogy valamennyi részecske koordinációs száma, azaz az ion és a víz molekulák körüli vizek száma csökken a koncentráció növekedésével. Ez alól csupán a CsI 3,9 mol%-os oldatnál találunk kivételt, ott ugyanis a töményebb oldatban a vízmolekula körüli vízmolekulák száma nagyobb, mint 0,9 mol%-os oldat esetében. Ez a jelenség legegyszerűbben a H-kötések rendszerének jelentős torzulásával



3.6. ábra. A CsO, XO és OO (első) koordinációs számok eloszlásai az összes vizsgált cézium-halogenid oldatban (vízmodell: SWM4-DP-rigid).

magyarázható. A 3.6. ábrával azt is szerettem volna szemléltetni, hogy a koordinációs szám, azaz az átlag, egy viszonylag széles eloszlásból jön létre, ami azt jelenti, hogy a koordinációs szféra nem jól definiált. A CsF 32 mol%-os oldatra vonatkozóan jól látható az oldat töménysége, ugyanis a vízmolekulák kb. 80%-nak nincs vízmolekula szomszédja (a szokásos 3 Å-ig tekintve a szomszédokat).

Elektrolitoldatoknál figyelmet szoktak fordítani arra, hogy van-e kontakt ionpár az oldatban [79]. Kontakt ionpárról akkor beszélhetünk, ha az ion hidratációs-szférájában találunk egy másik iont, azaz oldáskor a vízmolekulák nem távolítottak el az ion körzetéből minden ellentétes töltésű iont; ez azt is jelenti, hogy az ion teljes hidratálódása adott esetben nem a legkedvezőbb folyamat energetikailag. A kontakt ionpárok meghatározására nincs egységes módszer, így 3.3. táblázattal szeretnék bemutatni azt, hogy az ion körül adott távolságon belül van-e jelen másik ion is; ez talán segítségünkre lesz abban, hogy mondhassunk valamit a kontakt ionpárok létezéséről. Három r érték (ld.10. ábra) mellett számoltuk ki az ionok körüli különböző ionok

3.3. táblázat. Az ionok hidratációs szférájában található ionok száma. A kontakt ionpárra vonatkozó koordinációs számokat három távolságnál számoltuk ki: r_1 : a $g_{ion-O}(r)$ függvény csúcsának maximumhelyéig, r_2 : a $g_{ion-O}(r)$ függvény első szimmetrikusnak feltételezett csúcsának végpontja és r_3 : a $g_{ion-O}(r)$ első csúcsát követő minimumhelyéig.

SWM4-DP rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsI
mol%	15	32	7,5	15	4,5	7,6	3,9
$n_{CsCs}(r_1)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{CsX}(r_1)$	0,12	1,25	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{CsCs}(r_2)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{CsX}(r_2)$	0,26	2,08	0,57	1,05	0,53	0,42	0,04
$n_{CsCs}(r_3)$	0,00	3,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{CsX}(r_3)$	0,11	5,02	1,22	2,31	0,73	0,83	0,43
$n_{XX}(r_1)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{XC_s}(r_1)$	0,01	0,00	0,06	0,05	0,04	0,01	0,02
$n_{XX}(r_2)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{XC_s}(r_2)$	0,01	0,28	0,59	0,99	0,66	0,64	0,48
$n_{XX}(r_3)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$n_{XC_s}(r_3)$	0,02	1,15	1,01	1,77	0,80	0,83	0,64

„koordinációs számait” (ld. 3.3 táblázat). Az r értékek a következők (ld. 10): az ion - víz (oxigén) *pdf* első csúcs maximumhelye (r_1), illetve az első csúcsot követő minimumnak a helye (r_3); a harmadik (r_2) értéket pedig úgy határoztam meg, hogy az ion-O *pdf* első csúcs kiindulási (első nem-nulla függvényérték) pontjához hozzáadtuk a kiindulópont és csúcsmaximum távolságának kétszeresét. A kontakt ionpárra vonatkozó koordinációs számokat SWM4-DP-rig vízmodell alkalmazásával számítottuk ki, kivéve a CsI 3,9 mol%-os oldatot, ahol TIP4P-2005-rig vízmodellt használtunk.

A táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy a 32 mol%-os CsF oldat esetében ionok az hidrátszférájában az ellenion megtalálható a hidrátszférát jellemző átlagos ion-víz távolságon belül (tehát a vízmolekulák „között”): ez a kontakt ionpár legtisztább megjelenési formája. Tamura és munkatársai [42], valamint Smirnov és munkatársai [47] megfigyeléseivel ellentétben a CsI oldatokban nem találtunk Cs^+-I^- ionpárokat a rendszerben. A 3.3. táblázatban megfigyelhetjük azt is, hogy a CsCl 15%-os oldatban átlagosan egy ellenion található az ion-O *pdf* r_2 távolságáig,

tehát nem abszolút az ion közvetlen közelében, de részben „belelóg” a hidrát burokbá az ellenion. Ezt a jelenséget kisebb arányban, de a többi oldatnál is megfigyelhetjük; mindazonáltal, ezt a fajta kapcsolatot szigorúan véve nem nevezhetjük „kontakt” ionpárnak.

3.3. A hidrogénkötést jellemző szögek

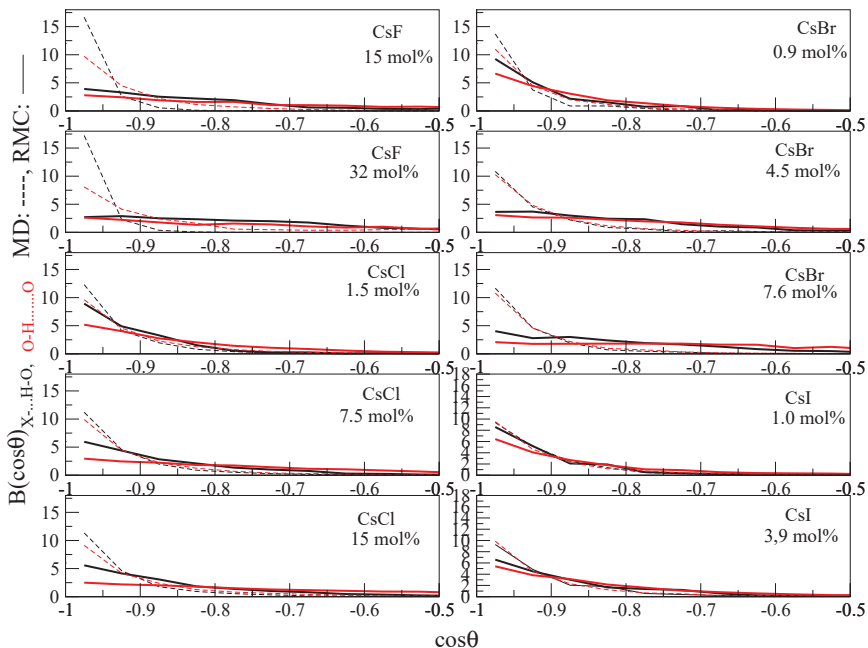
A hidrogénkötéses rendszerről az első koordinációs héjon belüli $X \cdots H-O$, valamint a $H-O \cdots H$ szögek tanulmányozásával nyerhetünk ismereteket. Ezeket a szögeket a szögek \cos -ának eloszlásával szokás jellemezni; a fenti két szög vonatkozóan ezek láthatóak a 3.7. ábrán. Ezen szögeloszlásokat a koordinációs számokhoz, illetve azok eloszlásához hasonlóan számoljuk ki, a számításához azonban a központi részecske megjelölése mellett két (a részecske típusától függő) távolság megadása szükséges. Ezen távolságokon belül keressük meg azon részecskéket, amelyek között a szögeket számolni szeretnénk, majd a központi részecske középpontjától a másik két részecske középpontjába egy-egy vektort húzunk, és kiszámoljuk a két vektor által beszárt szög \cos -át. Az összes központi részecskénél így módon meghatározzuk a szögértékeket, majd átlagolunk.

A H-híd kötéseknel egyenes elrendeződést várnánk, ami 180° -os kötőszöget jelent, vagyis az ábrán a -1 értéknél várunk maximumot.

Észrevehetjük, hogy a jodid-oldatokat kivéve valamennyi esetben az MD jóval nagyobb arányban feltételezi az egyenes („szabályos”) hidrogénkötéssel kapcsolódó molekulák arányát, mint az (MD szimulációs eredményekből kiinduló) RMC. Ez részben abból is adódik, hogy az RMC általában a legrendezetlenebb olyan konfigurációt állítja elő, ami a modellezett adatokkal konzisztens. Esetünkben azonban ennél a hatásonál nagyobb eltéréseket tapasztalunk. Ha alaposan szemléljük az ábrát, megfigyelhető, hogy az egyenes H-kötések aránya a koncentráció növekedésével az MD konfigurációk esetében nem túlzottan változik, míg az RMC szerint a koncentráció növekedésével ez az arány csökken. Ha az anionok típusát nézzük, láthatjuk, hogy az MD és RMC közötti különbség, $F^- \rightarrow I^-$ irányba mutat, vagyis az ionméret növekedésével csökken. A különbségek hozzávetőlegesen ismét az ionsugarak változásával hasonló mértékben változnak.

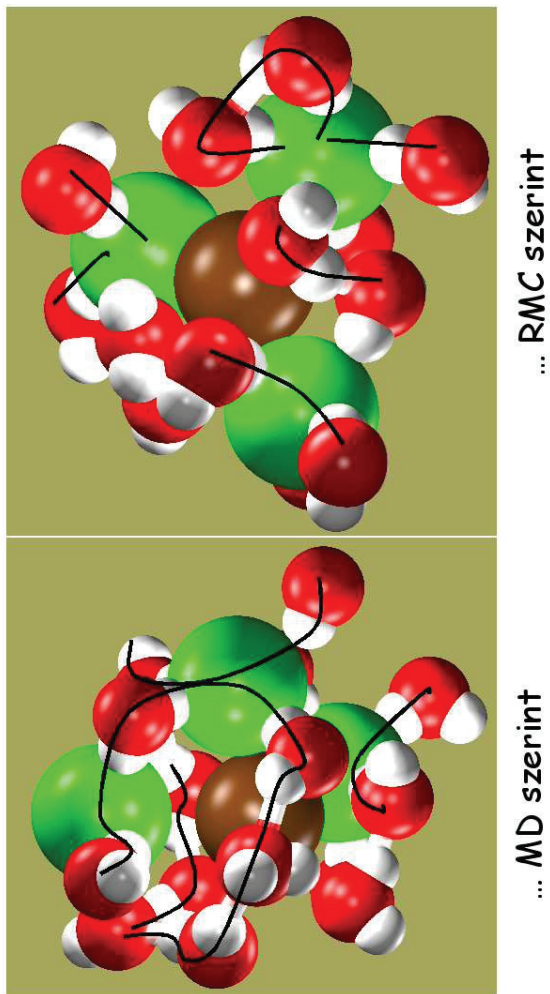
Azt is érdemes megfigyelnünk, hogy a vízmolekulák közötti H-kötések jóval erőteljesebben torzulnak, mint az anionhoz kötődőek; ez is alátámasztja az MD-hez képesti torzulás valódiságát (hiszen ha pusztán az RMC „szétrázó” hatása érvényesülne, akkor mindkét szögnek egyformán kellene torzulnia).

Zárásként szeretnénk megmutatni még egy képet, tulajdonképpen egy pillanatfelvételt a 15



3.7. ábra. Az X...H-O és H-O...H szögeloszlások az összes vizsgált oldatban (vízmodell: SWM4-DP-rig).

mol%-os CsCl oldatról a 3.8. ábrán. A Cs⁺-ion közvetlen környezetét láthatjuk. Itt is megfigyelhetjük azt, amit a hidrogénkötéses rendszerről eddig elmondtunk: az MD szerinti hidrogénkötéses hálózat a valóságnál sokkal rendezettebb. Azt is megfigyelhetjük továbbá, hogy a H-hidak elsősorban a vízmolekulák között bomlanak fel, míg az anion-víz kapcsolatok nagyobb arányban maradnak meg.



3.8. ábra. Egy pillanatfelvétel a 15 mol%-os CsCl oldatról. Cs⁺: barna, Cl⁻: zöld, O: piros és H: fehér.

Összefoglalás és kitekintés

Röntgen- és neutrondiffrakciós mérési adatok, valamint molekuláris dinamikai szimulációk eredményeinek felhasználásával széles koncentrációtartományban modelleztük a vizes cézium-halogenid oldatokat fordított (Reverse) Monte Carlo eljárással.

A számítások során többféle vízmodellel készített MD eredményeket használtam fel, így lehetőség volt megvizsgálni ezek alkalmazhatóságát. Az eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy híg rendszerek szimulációját merev és négy kölcsönhatási hellyel rendelkező vízmodellekkel elegendő elvégezni; nem szükséges polarizálható vízpotenciálokat alkalmazni, ami megnöveli az MD számítás időigényét. Töményebb rendszerek esetében is igen jól teljesítettek ezek a potenciálok, azonban CsF oldatoknál jobb eredményt értünk el a merev és négy kölcsönhatási hellyel rendelkező modellek polarizálható változatának alkalmazásával.

Az RMC által javasolt szerkezetet összevetettük az MD-vel előállított szerkezettel. Megállapítottuk, hogy a vízmolekulák szerkezetére jellemző korrelációs függvényekben különböznek leginkább az MD és az RMC eredmények. Bizonyos esetekben eltéréseket találtunk a kation-vízmolekula, illetve anion-vízmolekula korrelációkra vonatkozó függvényekben is. Ezek azonban csak az első csúcs, azaz az első koordinációs szférán kívüli részt érintik, ami azt jelenti, hogy a számunkra leginkább érdekes első hidratációs szférának a leírásában az MD önmagában is jó közelítést ad. Összehasonlítva a koordinációs számokat, illetve azok eloszlását, kijelenthetjük, hogy az MD ezen értékeket legalább félkvantitatív pontossággal becsli. Csupán néhány helyen (F^- , Br^- -ion, valamint CsF oldat esetében a vízmolekulák körüli vízmolekulák számánál) találtunk említésre méltó eltérést, amely valószínűleg abból adódik, hogy az MD jobban meghatározott H-hidas kötésrendszer kialakulását feltételezi a vizes oldatokban.

A hidrogénkötéses rendszer leírása az a pont, ahol egyértelműen különböző eredményt kaptunk a „tisztá” MD és az MD RMC-vel történő finomítása között. Ezért fontos lenne, hogy a szimulációk terén a víz kölcsönhatási potenciáljainak fejlesztése kiterjedjen a H-kötéses rendszer leírásának finomítására.

Az általunk végzett kutatást több szálon lehet, illetve érdemes folytatni. Két fő irányt

nevezhetünk meg.

Az egyik irány a vizsgálendő anyagok körét érinti. Erről itt csak annyit jegyzek meg, hogy egyre összetettebb, illetve gyakorlati szempontból egyre fontosabb rendszerek tanulmányozására törekszünk, azonban ahhoz, hogy idáig eljussunk, nem kerülhetjük ki az egyszerűbb oldatok vizsgálatát sem. Osztályunkon folyamatban van több alkálifém- illetve alkáliföldfém-halogenid oldat vizsgálata, ahol többek között meg kell küzdeni azzal a problémával is, hogy az ionok kevesebb elektronnal rendelkeznek, így a röntgendiffrakcióból származó információ is kevesebb.

A másik irányvonal a módszer fejlesztése és alkalmazhatóságának vizsgálata. Tapasztalataink alapján úgy tűnik, az MD igen jól alkalmazható egyszerű oldatok szerkezetének jellemzéséhez. Ezért érdemes vizsgálni azt a kérdést, hogy a diffrakciós mérések korlátozott információ-tartalmából adódik-e az, hogy a szerkezeti függvények, valamint a *pdf*-ek illeszkedése ennyire sikeres? Ehhez újabb kísérleti adatokat kell bevonni a vizsgálatba. Jelenlegi meglátásunk szerint erre leginkább alkalmas mérés az EXAFS. Ez a módszer az ionok közvetlen környezetéről ad(hat) információt, ami nem utolsó sorban segíthet legküzdni azt a problémát is, hogy a kis rendszámú ionok kevésbé megfigyelhetőek röntgendiffrakcióval. EXAFS méréseket már készítünk többek között a cézium-halogenid oldatokra is, azonban ezek bevonása a módszerbe még nem történt meg. Az EXAFS mérések oldatokra való alkalmazhatóságának kérdése megosztja a kutatókat, így osztályunkon jelenleg azt vizsgáljuk, hogy hogyan építhetőek be megbízhatóan az EXAFS mérési eredmények az oldatszerkezet RMC-vel történő meghatározása során.

Hosszabb távon a kísérleti oldalról történő módszerfejlesztéshez tartozik a polarizációs neutronokkal végzett mérések bevonása [80]. A ^1H tartalmú anyagok esetében az inkoherens háttér miatt a koherens szórás járulékának elválasztása neutrondiffrakciós kísérletekben nehézségekké ütközik; ezért rendszerint ^2H (deutérium) tartalmú mintát vizsgálnak. Azonban, ha a vizes oldatok szerkezetvizsgálatát polarizált neutronokkal végezzük, e két (koherens, inkoherens) járulékot külön tudjuk választani. Ez segíthet a H-hidas kötésrendszer feltérképezésében, mivel önmagában a ^1H jól szórja a neutronokat, csak a koherens rész kellően pontos elválasztása az inkoherens járuléktól „normál” neutrondiffrakció esetén gyakorlatilag lehetetlen. Előnyt jelenthet még az is, hogy a későbbiekben lehetővé teszi olyan komplex minták vizsgálatát, ahol a deuterizálás problémát jelent.

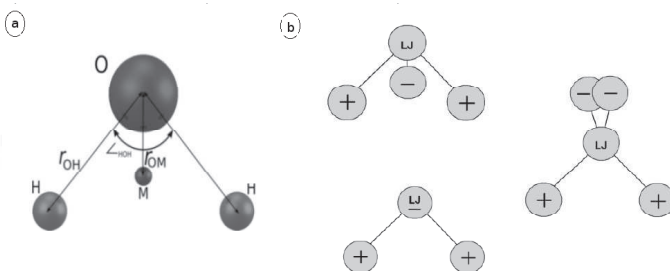
Nemcsak a kísérlet, hanem a molekuláris dinamika irányából is fejleszthetjük módszerünket, amely fejlesztés elsősorban szintén a H-kötéses rendszer jobb leírását célozza: ab initio MD számítások [81] eredményeit szeretnénk felhasználni. Ez azért lenne előnyös, mert a dolgozat alapján úgy tűnik, hogy a vízszerkezet leírását a klasszikus potenciálok változtatásával nem tudjuk jelentős mértékben javítani. Az ab initio MD-vel viszont a részecskék kölcsönhatását

leíró potenciált nem előre definiált Coulomb és Lennard-Jones tagokat tartalmazó modellekből számítják, hanem a potenciálfelület aktuális pontjait és a szükséges gradienseket a trajektória mentén menet közben kvantumkémiai számításokkal határozzák meg. Az ab initio MD számításigénye azonban sajnos még mindig olyan magas, hogy a dolgozatban felhasznált mennyiségű adat előállítása hosszú éveket igényelne; így e fejlesztés sokkal inkább távlati cél, mint rövidtávú lehetőség.

Ionpotenciálok, vízmodellek

4. táblázat. Az ion potenciálok Lennard-Jones tagjának paraméterei

ion	σ^{LJ}	ϵ^{LJ}
-	Å	kJ/mol
Cs ⁺	6.7160	0,3389
F ⁻	2.7330	3.0124
Cl ⁻	4.4172	0,4928
Br ⁻	4.6238	0,3766
I ⁻	5.4000	0.2929



9. ábra. Vízmodellek: (a) vízmodellek kölcsönhatási helyei (site-ok); (b) a töltések, illetve a Lennard-Jones tagok lehetséges elhelyezkedései

5. táblázat. A merev vízmodellek szerkezeti, illetve Lennard-Jonnes paramétereit.

modell	r_{OH} Å	α_{H-O-H} °	σ^{LJ} Å	ε^{LJ} kJ/mol	q_O <i>e</i>	q_H <i>e</i>	q_M <i>e</i>	r_{OM} Å
SPC/E	1,0000	109,47	3,1660	0,6500	-0,8476	0,4238	-	-
TIP3P	0,9572	104,52	3,1506	0,6364	-0,8340	0,4170	-	-
TIP4P	0,9572	104,52	3,1537	0,6480	-	0,5200	-1,0400	0,1500
TIP4P-2005	0,9572	104,52	3,1589	0,7749	-	0,5564	-1,1128	0,1546
Pol3-rig	0,9572	104,52	3,2340	0,7636	-	0,5190	-1,0380	0,2150
SWM4-DP	0,9572	104,52	3,1803	0,8606	-	0,5537	-1,0740	0,2381
SWM4-NDP	0,9572	104,52	3,1840	0,8826	-	0,5573	-1,1147	0,2403

6. táblázat. A flexibilis vízmodellek paramétereit.

modell	b_{bond} nm	k_{bond} $\frac{kJ}{molnm^2}$	q_{angle}^0 degree	k_{angle} $\frac{kJ}{molrad^2}$
SPC/E	0,1000	345000	109,74	383,00
TIP3P	0,0957	502416	104,52	628,02
TIP4P	0,0957	502416	104,52	628,02
TIP4P-2005	0,0957	502416	104,52	628,02

Az RMC szimuláció alapvető paramétereit, valamint σ_l kontroll paraméter értékei

Megjegyzések a 7. táblázathoz:

1. Cutoff

Két részecske legkisebb megközelítési távolságainak („cut-off”) meghatározása kezdetben a korábbi tapasztalatok (víz esetén) és az atom/ionsugarak alapján történt, és ha a számítás szükségessé tette, akkor ezen változtattunk. Az MD adatok elkészülte jelentősen megkönnyítette a helyzetet, így a cut off-ok végső kiválasztása az MD szimulációk eredményei alapján történt.

2. MD $g_{ij}(r)$

Kis koncentrációknál az ion-ion $g_{ij}(r)$ -ket nem építettük be a modellbe, mivel ezek statisztikája nem túl jó. Ez azt jelenti, hogy ezen görbék nem simák, hanem nagyon 'recések'. Ezzel az a probléma, hogy az RMC ezeket a 'recéket' pontosan reprodukálni akarja, ami akár el is ronthatja a kísérleti adatok illeszkedését. Továbbá a merev vízmodellekre az O-H és a H-H $g_{ij}(r)$ -ek esetében a intramolekuláris részt tartalmazó pontokat nem illesztjük, így a vízmolekula szerkezete az FNC határain belül tud változni. Flexibilis vízmolekulák esetén az intramolekuláris részt is illesztjük. Tulajdonképpen a flexibilitás az RMC szempontjából egy plusz kényszer, hiszen a vízmolekula szerkezetét az MD határozza meg flexibilis vízmodellekben.

3. FNC fájl

Az FNC fájl tartalmazza a vízmolekulákat, pontosabban azt, hogy melyik oxigénatomhoz melyik két hidrogén kapcsolódik. Valamint itt határozzuk meg, hogy az O-H és H...H távolság milyen határok között változhat a molekulán belül. Ezen határokat csak abban az esetben változtattuk, amikor az szükséges volt. Ugyanis az MD konfigurációból történő indítás esetén előfordult olyan vízmolekula is, ami az FNC fájl követelményeinek nem felelt meg. Az ilyen esetekben annyira növeltük meg a határokat, hogy a program el tudjon indulni. Azóta az RMC programot kiegészítették egy olyan opcióval, hogy abban az esetben, ha kilóg például egy H atom, akkor azt a program az oxigénatomhoz „rántja” olyan mértékben, hogy az FNC paraméterek teljesüljenek.

4. Kísérlet

A valódi mérési adatokat valamennyi számítás esetében a teljes tartományra, azaz az összes adatpontra illesztettük.

7. táblázat. Az RMC szimulációk főbb paramétereit.

cut off	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
atomszám	10001	9999	10000	10000	10001	9999	10000	10000	9999	9999
ionpár	529	1206	50	257	529	30	152	260	33	132
H_2O száma	2981	2529	3300	3162	2981	3313	3232	3160	3311	3245
suruseg	0,0872	0,0722	0,0978	0,0877	0,0807	0,0960	0,0906	0,0796	0,0996	0,0879
dobozhossz/2	24,293	25,864	23,385	24,245	24,927	23,524	23,986	25,040	23,240	24,225
cut off (Cs-Cs)	3,6	3,6	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	4,0	3,9	3,9
cut off (Cs-X)	2,6	2,6	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,4	3,4
cut off (Cs-O)	2,5	2,5	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
cut off (Cs-H)	2,5	2,5	2,7	2,7	2,7	2,5	2,5	2,6	2,7	2,7
cut off (X-X)	3,4	3,4	3,8	3,8	3,8	4,0	4,0	3,6	4,2	4,3
cut off(X-O)	2,3	2,3	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,2
cut off (X-H)	1,3	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,2
cut off (O-O)	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4
cut off (O-H)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4
cut off (H-H)	1,7	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7
max mozgás	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MD <i>prdf</i> száma	10	10	7	10	10	7	10	10	7	10
fnc: min(O-H)	0,90	0,90	0,83-0,945	0,88-0,90	0,83-0,90	0,88-0,90	0,86	0,86-0,90	0,88-0,90	0,85-0,90
fnc: max(O-H)	1,10	1,10	1,05-1,20	1,10-1,25	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
fnc: min(H-H)	1,40	1,50	1,33-1,48	1,32-1,40	1,30-1,40	1,33-1,4	1,36	1,33-1,40	1,36-1,40	1,30-1,40
fnc: max(H-H)	1,70	1,65	1,65-1,72	1,70-1,90	1,70	1,70-1,74	1,74	1,70-1,72	1,70	1,70-1,75
$Q_{neutr.}$ (min)	0,95	0,95	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
$Q_{neutr.}$ (max)	9,80	9,80	10,46	10,46	10,46	10,46	10,46	10,46	10,46	10,46
felbontás	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Q_{x-ray} (min)	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
Q_{x-ray} (max)	18,000	18,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
felbontás	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

8. táblázat. A 15 mol%-os CsF oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsF 15	Cs-Cs	Cs-F	Cs-O	Cs-H	F-F	F-O	F-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,004	0,0008	0,0005	0,001	0,008	0,009	0,02	0,001	0,008	0,005	0,0006	0,0006
TIP4P-2005-rig	0,001	0,0006	0,0005	0,001	0,008	0,009	0,01	0,001	0,006	0,005	0,0006	0,0006
SWM4-DP-rig	0,001	0,0008	0,0005	0,001	0,008	0,009	0,02	0,001	0,008	0,005	0,0006	0,0006

9. táblázat. A 32 mol%-os CsF oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsF 32	Cs-Cs	Cs-F	Cs-O	Cs-H	F-F	F-O	F-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,0016	0,0015	0,006	0,008	0,007	0,01	0,08	0,002	0,006	0,01	0,001	0,002
TIP4P-2005-rig	0,0015	0,003	0,003	0,001	0,003	0,005	0,06	0,005	0,006	0,01	0,001	0,002
SWM4-DP-rig	0,0011	0,003	0,003	0,001	0,005	0,007	0,6	0,008	0,004	0,02	0,001	0,002

10. táblázat. A 1,5 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsCl 1,5	Cs-Cs	Cs-Cl	Cs-O	Cs-H	Cl-Cl	Cl-O	Cl-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,003	0,005	0,002	0,001	0,001
TIP3P-rig	-	-	0,006	0,011	-	0,008	0,008	0,005	0,002	0,004	0,001	0,001
TIP4P-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,005	0,002	0,004	0,001	0,001
TIP4P-2005-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001
SPC/E-flex	-	-	0,005	0,009	-	0,008	0,008	0,005	0,03	0,006	0,001	0,001
TIP3P-flex	-	-	0,0009	0,003	-	0,004	0,005	0,003	0,004	0,004	0,001	0,001
TIP4P-flex	-	-	0,0009	0,003	-	0,004	0,005	0,003	0,004	0,004	0,001	0,001
TIP4P-2005-flex	-	-	0,0009	0,003	-	0,004	0,005	0,003	0,004	0,006	0,001	0,001
Pol3-S2-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
SWM4-DP-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,004	0,002	0,001	0,0009	0,001
SWM4-NDP-rig	-	-	0,008	0,011	-	0,008	0,008	0,005	0,004	0,004	0,001	0,001

11. táblázat. A 7,5 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsCl 7,5	Cs-Cs	Cs-Cl	Cs-O	Cs-H	Cl-Cl	Cl-O	Cl-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,00003	0,002	0,004	0,007	0,00006	0,007	0,007	0,003	0,01	0,012	0,003	0,003
TIP3P-rig	0,00001	0,002	0,003	0,005	0,00003	0,005	0,007	0,0018	0,013	0,011	0,003	0,003
TIP4P-rig	0,00003	0,002	0,003	0,007	0,00007	0,007	0,007	0,003	0,009	0,01	0,003	0,003
TIP4P-2005-rig	0,00003	0,002	0,003	0,007	0,00007	0,007	0,007	0,004	0,011	0,011	0,003	0,003
SPC/E-flex	0,00006	0,002	0,002	0,005	0,00008	0,006	0,007	0,007	0,04	0,038	0,003	0,003
TIP3P-flex	0,00003	0,0009	0,002	0,003	0,0002	0,006	0,007	0,003	0,012	0,012	0,003	0,003
TIP4P-flex	0,00006	0,002	0,003	0,003	0,0005	0,006	0,007	0,004	0,01	0,012	0,003	0,003
TIP4P-2005-flex	0,00006	0,002	0,003	0,004	0,0008	0,004	0,007	0,004	0,01	0,011	0,003	0,003
Pol3-S2-rig	0,00006	0,002	0,005	0,007	0,0001	0,007	0,007	0,007	0,01	0,011	0,003	0,003
SWM4-DP-rig	0,00001	0,002	0,003	0,005	0,00003	0,005	0,007	0,0016	0,011	0,009	0,003	0,003
SWM4-NDP-ri	0,00001	0,002	0,003	0,005	0,00003	0,005	0,007	0,0019	0,011	0,009	0,003	0,003

12. táblázat. A 15 mol%-os CsCl oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsCl 15	Cs-Cs	Cs-Cl	Cs-O	Cs-H	Cl-Cl	Cl-O	Cl-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,001	0,003	0,007	0,006	0,003	0,007	0,007	0,009	0,02	0,032	0,005	0,005
TIP3P-rig	0,003	0,003	0,007	0,006	0,003	0,006	0,007	0,008	0,028	0,014	0,005	0,005
TIP4P-rig	0,001	0,003	0,005	0,006	0,003	0,007	0,007	0,01	0,02	0,02	0,005	0,005
TIP4P-2005-rig	0,001	0,003	0,005	0,006	0,003	0,007	0,007	0,01	0,02	0,03	0,005	0,005
SPC/E-flex	0,001	0,003	0,004	0,007	0,003	0,008	0,007	0,008	0,06	0,04	0,005	0,005
TIP3P-flex	0,006	0,003	0,005	0,007	0,003	0,006	0,007	0,009	0,028	0,018	0,005	0,005
TIP4P-flex	0,006	0,003	0,007	0,007	0,003	0,006	0,007	0,015	0,036	0,027	0,005	0,005
TIP4P-2005-flex	0,008	0,003	0,009	0,007	0,003	0,006	0,007	0,007	0,036	0,027	0,005	0,005
Pol3-S2-rig	0,001	0,003	0,01	0,006	0,003	0,007	0,007	0,011	0,027	0,06	0,005	0,005
SWM4-DP-rig	0,001	0,003	0,0042	0,006	0,003	0,006	0,007	0,008	0,02	0,018	0,005	0,005
SWM4-NDP-rig	0,001	0,003	0,007	0,006	0,003	0,006	0,007	0,005	0,026	0,025	0,005	0,005

13. táblázat. A 0,9 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsBr 0,9	Cs-Cs	Cs-Br	Cs-O	Cs-H	Br-Br	Br-O	Br-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	-	-	0,008	0,007	-	0,008	0,007	0,006	0,002	0,002	0,001	0,001
TIP4P-2005-rig	-	-	0,004	0,007	-	0,005	0,007	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
TIP4P-2005-flex	-	-	0,006	0,007	-	0,007	0,007	0,002	0,003	0,003	0,001	0,001
SWM4-DP-rig	-	-	0,005	0,007	-	0,005	0,007	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001

14. táblázat. A 4,5 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsBr 4,5	Cs-Cs	Cs-Br	Cs-O	Cs-H	Br-Br	Br-O	Br-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,0001	0,00008	0,0013	0,002	0,00006	0,002	0,004	0,00095	0,0025	0,004	0,001	0,001
TIP4P-2005-rig	0,001	0,0008	0,0015	0,002	0,0006	0,002	0,004	0,001	0,003	0,006	0,001	0,001
TIP4P-2005-flex	0,001	0,0008	0,0015	0,002	0,0006	0,002	0,004	0,001	0,003	0,006	0,001	0,001
SWM4-DP-rig	0,001	0,0008	0,0015	0,002	0,0006	0,002	0,004	0,001	0,003	0,006	0,001	0,001

15. táblázat. A 7,6 mol%-os CsBr oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsBr 7,6	Cs-Cs	Cs-Br	Cs-O	Cs-H	Br-Br	Br-O	Br-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,01	0,015	0,004	0,004	0,01	0,007	0,004	0,003	0,006	0,015	0,001	0,001
TIP4P-2005-rig	0,01	0,015	0,004	0,004	0,01	0,007	0,004	0,003	0,006	0,015	0,001	0,001
TIP4P-2005-flex	0,01	0,015	0,004	0,004	0,01	0,007	0,004	0,003	0,006	0,015	0,001	0,001
SWM4-DP-rig	0,01	0,015	0,004	0,004	0,01	0,007	0,004	0,003	0,006	0,015	0,001	0,001

16. táblázat. A 1,0 mol%-os CsI oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsI 1	Cs-Cs	Cs-I	Cs-O	Cs-H	I-I	I-O	I-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	-	-	0,001	0,005	-	0,001	0,005	0,001	0,003	0,002	0,0009	0,001
TIP4P-2005-rig	-	-	0,001	0,009	-	0,003	0,009	0,004	0,003	0,002	0,0009	0,001
TIP4P-2005-flex	-	-	0,001	0,007	-	0,003	0,008	0,004	0,005	0,004	0,0009	0,001
SWM4-DP-rig	-	-	0,001	0,009	-	0,003	0,009	0,004	0,003	0,002	0,0009	0,001

17. táblázat. A 3,9 mol%-os CsI oldatnak az RMC számítás során alkalmazott σ_l paraméterei.

CsI 3,9	Cs-Cs	Cs-I	Cs-O	Cs-H	I-I	I-O	I-H	O-O	O-H	H-H	n	x
SPC/E-rig	0,0000005	0,0000005	0,0018	0,001	0,0000008	0,0028	0,0009	0,0009	0,003	0,003	0,0005	0,001
TIP4P-2005-rig	0,0000005	0,0000005	-	0,001	0,0000008	0,002	0,0009	0,0009	0,003	0,003	0,0005	0,001
TIP4P-2005-flex	0,000005	0,000005	0,0015	0,001	0,00008	0,003	0,0009	0,002	0,003	0,004	0,0005	0,001
SWM4-DP-rig	0,0000005	0,000005	0,0018	0,001	0,0000008	0,0025	0,0009	0,0018	0,003	0,002	0,0005	0,001

Az RMC illeszkedéseket jellemző R_w faktorok értékei

Az R_w faktor általános definíciója a következő:

$$R_w^i = \sqrt{\frac{(y_i^{calc}(x) - y_i^{exp}(x))^2}{y_i^{exp}(x)^2}} \quad (1)$$

ahol $y_i^{calc}(x)$, illetve $y_i^{exp}(x)$ a számolt, illetve az illesztett általános szerkezeti függvény, mely a χ_n^2 -nél leírtakhoz hasonlóan jelentheti mind a diffrakcióval mért $F^N(Q)$ -t és $F^X(Q)$ -t, mind az MD-ből származó $g_{ij}(r)$ -eket. Az RMC illeszkedéseket jellemző R_w faktorok értékeit láthatjuk a 18. - 21. táblázatokban.

18. táblázat. R_w faktorok: SPC/E-rig vízmodellrel készült MD *prdf*-ek felhasználásával.

SPC/E rigid	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$R_w(\text{Cs-Cs})$	14,70	6,27	-	4,20	7,63	-	7,14	7,18	-	10,42
$R_w(\text{Cs-X})$	7,94	2,96	-	12,13	11,77	-	6,32	10,99	-	10,22
$R_w(\text{Cs-O})$	5,92	8,88	6,36	4,16	4,19	3,48	4,21	7,09	1,79	4,73
$R_w(\text{Cs-H})$	5,73	5,52	2,05	2,35	3,42	2,17	2,03	3,14	2,07	0,75
$R_w(\text{X-X})$	14,32	5,94	-	4,16	12,89	-	7,47	7,09	-	9,23
$R_w(\text{X-O})$	31,88	10,85	2,61	3,71	6,85	1,79	5,47	8,41	1,30	10,04
$R_w(\text{X-H})$	29,97	38,10	1,60	1,50	11,62	1,61	5,39	7,80	2,16	0,49
$R_w(\text{O-O})$	3,00	2,69	3,26	1,65	10,83	4,48	3,10	8,25	2,82	1,53
$R_w(\text{O-H})$	10,11	3,87	3,50	6,29	8,32	5,90	7,31	16,50	4,98	6,68
$R_w(\text{H-H})$	7,71	7,63	4,17	3,39	4,94	2,34	3,89	8,05	1,94	4,85
$R_w(S(Q))$	6,93	6,54	4,17	5,71	44,88	5,06	5,05	5,46	3,94	4,59
$R_w(F(Q))$	5,52	5,45	5,28	4,62	17,15	5,75	6,16	8,13	5,97	4,55

19. táblázat. R_w faktorok: TIP4P-2005-rig vízmodellel készült MD *prdf*-ek felhasználásával.

TIP4P-2005rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$R_w(\text{Cs-Cs})$	10,56	5,16	-	4,29	1,38	-	7,76	7,95	-	12,24
$R_w(\text{Cs-X})$	6,19	6,80	-	11,58	1,10	-	5,40	9,07	-	12,95
$R_w(\text{Cs-O})$	5,12	6,52	7,15	2,63	4,01	4,35	4,85	7,41	1,71	2,75
$R_w(\text{Cs-H})$	4,84	0,68	2,47	2,84	1,79	2,53	1,93	3,27	1,75	1,06
$R_w(\text{X-X})$	11,74	4,00	-	5,10	1,42	-	8,31	5,96	-	14,42
$R_w(\text{X-O})$	32,55	14,76	2,24	3,69	3,27	2,63	4,95	10,17	2,12	7,83
$R_w(\text{X-H})$	31,35	35,03	1,16	0,89	0,91	2,53	4,21	6,72	2,25	0,84
$R_w(\text{O-O})$	2,78	5,63	3,97	2,95	3,94	3,60	2,75	7,70	5,69	1,93
$R_w(\text{O-H})$	8,40	3,67	0,85	5,50	6,00	2,29	7,39	15,33	2,63	4,50
$R_w(\text{H-H})$	7,67	7,46	1,46	2,61	3,80	0,85	3,28	6,86	1,44	3,90
$R_w(S(Q))$	6,69	7,73	4,36	4,92	6,31	3,43	4,33	5,39	3,36	4,26
$R_w(F(Q))$	5,28	5,50	5,13	4,85	4,95	6,37	5,97	8,21	5,16	4,94

20. táblázat. R_w faktorok: TIP4P-2005-flex vízmodellel készült MD *prdf*-ek felhasználásával.

TIP4P-2005 fl.	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$R_w(\text{Cs-Cs})$	-	-	-	3,61	2,12	-	8,38	8,02	-	9,34
$R_w(\text{Cs-X})$	-	-	-	4,92	1,15	-	4,78	9,47	-	4,41
$R_w(\text{Cs-O})$	-	-	1,37	4,24	6,69	8,16	6,21	9,37	1,46	5,09
$R_w(\text{Cs-H})$	-	-	1,36	1,81	1,96	2,48	2,27	3,90	2,27	1,17
$R_w(\text{X-X})$	-	-	-	4,02	1,68	-	7,01	7,52	-	9,85
$R_w(\text{X-O})$	-	-	4,31	3,10	3,43	4,95	7,46	12,46	3,00	14,85
$R_w(\text{X-H})$	-	-	1,65	1,70	2,06	1,74	5,83	8,36	3,12	0,97
$R_w(\text{O-O})$	-	-	9,54	4,97	1,35	8,43	4,12	9,36	11,21	7,70
$R_w(\text{O-H})$	-	-	5,27	3,52	5,20	5,51	4,90	8,25	5,17	4,55
$R_w(\text{H-H})$	-	-	5,03	3,31	6,03	3,16	5,58	11,77	3,75	6,54
$R_w(S(Q))$	-	-	3,31	6,16	5,92	4,39	5,00	4,32	3,32	5,73
$R_w(F(Q))$	-	-	5,14	5,12	4,45	6,05	6,52	8,33	5,30	5,08

21. táblázat. R_w faktorok: SWM4-DP-rig vízmodellel készült MD *prdf*-ek felhasználásával.

SWM4-DP r.	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$R_w(\text{Cs-Cs})$	6,99	3,83	-	3,71	1,88	-	8,96	11,64	-	8,77
$R_w(\text{Cs-X})$	3,86	4,19	-	15,46	1,07	-	8,19	12,91	-	8,93
$R_w(\text{Cs-O})$	3,47	6,21	5,06	3,07	3,71	2,65	3,87	6,53	1,19	7,36
$R_w(\text{Cs-H})$	3,05	0,37	1,90	2,14	2,29	2,23	1,63	6,01	1,75	0,75
$R_w(\text{X-X})$	5,43	1,08	-	4,57	1,63	-	10,05	10,71	-	7,68
$R_w(\text{X-O})$	12,70	3,92	1,75	2,36	2,20	1,70	4,49	8,88	2,27	12,80
$R_w(\text{X-H})$	12,69	40,70	1,21	0,96	1,11	1,70	2,74	4,73	2,50	0,69
$R_w(\text{O-O})$	2,49	2,93	5,41	2,66	3,31	3,54	1,76	3,43	5,90	7,27
$R_w(\text{O-H})$	5,96	1,52	2,32	5,06	6,18	1,94	8,84	12,25	2,66	2,48
$R_w(\text{H-H})$	5,68	8,74	0,65	2,86	6,10	0,96	4,61	7,13	1,75	2,94
$R_w(S(Q))$	6,63	4,36	3,61	5,68	7,78	4,00	4,23	7,77	3,36	3,67
$R_w(F(Q))$	4,66	4,67	4,84	5,04	5,94	6,12	5,62	5,40	5,12	5,42

A koordinációs szférák határai és a koordinációs számok

Oldatban lévő ionok jellemzésének egyik paramétere az első koordinációs szám, amelyet a radiális eloszlásfüggvénynek az első minimumhelyig vett integrálásával kapunk meg.

$$n'_{ij}(r) = 4\pi\rho_0 \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr \quad (2)$$

ahol $n'_{ij}(r)$ az i részecske körül r távolságon belül található j típusú szomszédok száma, ρ^0 az átlagos számsűrűség értéke. A 22.táblázatban megadtuk azon határokat, ameddig az integrálását végeztük. Az így kapott értékeket láthatjuk a 23. és a 24. táblázatokban.

22. táblázat. A koordinációs szférák határértékei (Å).

TIP4P-2005 rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$n(\text{Cs-Cs})$	6,00	5,80	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15	6,80	6,80
$n(\text{Cs-X})$	3,50	3,70	4,30	4,30	4,30	4,50	4,50	4,50	4,80	4,80
$n(\text{Cs-O})$	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,80	3,80
$n(\text{Cs-H})$	4,50	5,00	4,75	4,75	4,75	4,90	4,90	4,90	4,70	4,60
$n(\text{X-X})$	5,00	4,90	6,10	6,10	6,10	6,30	6,30	6,30	6,80	6,80
$n(\text{X-O})$	3,10	3,00	3,70	3,70	3,70	3,80	3,80	3,80	4,05	3,90
$n(\text{X-H})$	2,10	2,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,30	3,30
$n(\text{O-O})$	4,90	3,00	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20	3,40	3,40/3,70
$n(\text{O-H})$	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,30	2,30	2,30	2,40	2,40
$n(\text{H-H})$	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	3,00	3,00

23. táblázat. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: TIP4P-2005-rig)

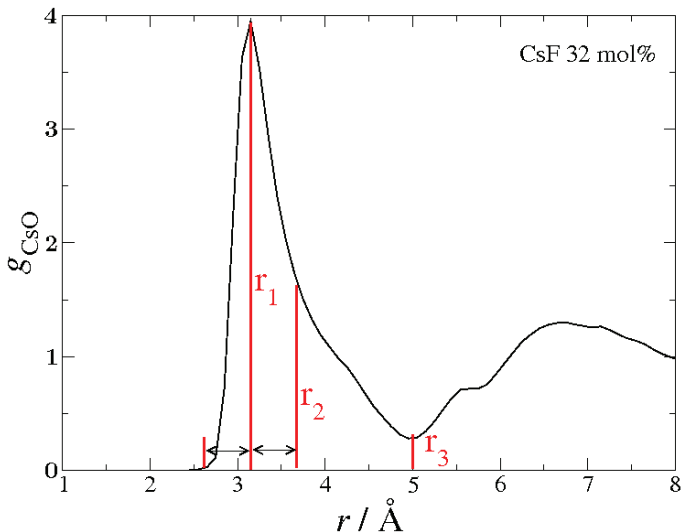
TIP4P-2005 rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$n(\text{Cs-Cs})$	3,59	6,89	0,20	1,53	3,25	0,00	0,84	1,31	0,18	1,06
$n(\text{Cs-X})$	0,22	2,26	0,26	1,26	2,11	0,23	0,94	1,41	0,48	1,27
$n(\text{Cs-O})$	7,76	6,42	7,95	6,73	6,28	7,67	6,89	5,91	7,12	5,79
$n(\text{Cs-H})$	21,19	20,55	26,18	24,33	22,55	28,14	26,98	24,88	24,90	19,46
$n(\text{X-X})$	2,23	3,90	0,20	1,63	3,22	0,07	0,95	1,69	0,24	0,98
$n(\text{X-O})$	3,24	2,91	6,38	5,61	4,86	6,47	6,01	5,59	6,55	4,95
$n(\text{X-H})$	3,01	2,07	6,50	5,51	4,71	6,10	5,27	4,35	6,64	5,39
$n(\text{O-O})$	1,70	0,52	3,83	3,24	2,68	3,67	3,34	2,72	4,75	4,32
$n(\text{O-H})$	3,15	2,30	3,81	3,29	3,01	3,53	2,96	2,34	3,94	3,47
$n(\text{H-H})$	4,93	3,45	5,57	4,79	4,42	5,54	4,96	4,24	6,22	5,30

24. táblázat. Az RMC modellekből számított koordinációs számok (vízmodell: SWM4-DP-rig)

SWM4-DP-rig	CsF	CsF	CsCl	CsCl	CsCl	CsBr	CsBr	CsBr	CsI	CsI
mol%	15	32	1,5	7,5	15	0,9	4,5	7,6	1	3,9
$n(\text{Cs-Cs})$	2,94	6,61	0,32	1,59	3,74	0,13	0,97	1,45	0,18	-
$n(\text{Cs-X})$	0,24	2,26	0,30	1,37	2,53	0,33	1,23	1,62	0,70	-
$n(\text{Cs-O})$	8,03	6,54	7,66	6,60	5,64	7,23	6,36	5,96	6,73	-
$n(\text{Cs-H})$	21,83	20,97	26,34	23,88	21,27	28,11	26,53	25,29	24,59	-
$n(\text{X-X})$	1,89	3,59	0,28	1,70	3,55	0,27	1,00	1,95	0,73	-
$n(\text{X-O})$	5,34	3,72	6,24	5,33	4,37	6,23	5,32	5,42	6,22	-
$n(\text{X-H})$	4,96	2,53	6,35	5,34	4,25	6,13	5,39	4,80	6,55	-
$n(\text{O-O})$	1,64	0,29	3,90	3,28	3,05	3,75	3,44	3,13	4,88	-
$n(\text{O-H})$	3,05	2,12	3,92	3,31	3,17	3,52	2,93	2,61	3,98	-
$n(\text{H-H})$	5,29	3,19	5,69	4,92	4,72	5,58	4,87	4,31	6,26	-

A koordinációs szféra határainak kijelölése kontakt ionpárok tanulmányozásához

Három r érték (ld.10. ábra) mellett számoltuk ki az ionok körüli különböző ionok „koordinációs számait” (ld. 3.3 táblázat). Az r értékek a következők (ld. 10): az ion - víz (oxigén) *prdf* első csúcs maximumhelye (r_1), illetve az első csúcsot követő minimumnak a helye (r_3); a harmadik (r_2) értéket pedig úgy határoztam meg, hogy az ion-O *prdf* első csúcs kiindulási (első nem nulla függvényérték) pontjához hozzáadtam a kiindulópont és csúcsmaximum távolságának kétszeresét.



10. ábra. A három r_i , ameddig az integrálást végeztük a kontakt ionpárok keresése közben.

Irodalomjegyzék

- [1] PUSZTAI, L., BARANYAI, A., *Rendezetlenség kondenzált fázisokban*, volume 80 of *A kémia újabb eredményei*, Akadémia Kiadó, 1995.
- [2] FISCHER, H. E., BARNES, A. C., SALMON, P. S., *Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses*, 2006, *Rep. Prog. Phys.*, **69**(1), 233–299.
- [3] STERN, E. A., HEALD, S. M., *Handbook of Synchrotron Radiation*, volume 1, North-Holland, Amsterdam, 1983.
- [4] TEO, B. K., *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Verlag: New York, 1986.
- [5] SAYERS, D. E., STERN, E. A., LYTLE, F. W., *New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the Extended X-ray – Absorption Fine Structure*, 1971, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204.
- [6] LOVESEY, S. W., *Theory of neutron scattering from condensed matter*, No. 72 in International series of monographs on physics, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [7] ALEXANDROV, Y. A., *Fundamental properties of the neutron*, No. 6 in Oxford series on neutron scattering in condensed matter, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [8] PRICE, D. L., SKÖLD, K., *Neutron scattering*, volume 23. of *Methods of experimental physics*, Academic Press, 1986.
- [9] ENDERBY, J. E., NORTH, D. M., EGELSTAFF, P. A., *The partial structure factors of liquid Cu-Sn*, 1966, *Philosophical Magazine*, **14**(131), 961–970.
- [10] WAASMAIER, D., KIRFEL, A., *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*, 1995, *Acta Cryst.*, **A51**, 416–431.
- [11] WASEDA, Y., *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2002.

- [12] FUOSS, P. H., EISENBERGER, P., WARBURTON, W. K., BIENENSTOCK, A., *Application of Differential Anomalous X-Ray Scattering to Structural Studies of Amorphous Materials*, 1981, *Phys. Rev. Lett.*, **46(23)**, 1537–1540.
- [13] FAWCETT, W. R., *Liquids, Solution and Interfaces*, Oxford, 2004.
- [14] MAX, J. J., GESSINGER, V., VAN DRIESSCHE, C., LAROCHE, P., CHAPADOS, C., *Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations*, 2007, *J. Chem. Phys.*, **126(18)**, 184507.
- [15] MAX, J. J., CHAPADOS, C., *Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt mixtures at low concentrations: Ion pairing in water*, 2007, *J. Chem. Phys.*, **127(11)**, 114509.
- [16] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., *Equation of state calculations by fast computing machines*, 1953, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1092.
- [17] ALDER, B. J., WAINWRIGHT, T. E., *Phase Transition for a Hard Sphere System*, 1957, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208–1209.
- [18] MCGREEVY, R. L., PUSZTAI, L., *Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures*, 1988, *Mol. Sim.*, **1**, 359–367.
- [19] KELVIN, L., 1901, *Phil. Mag.*, **2(6)**, 1–40.
- [20] METROPOLIS, N., ULAM, S., *The Monte Carlo Method*, 1949, *J. Am. Stat. Assoc.*, **44(247)**, 335–341.
- [21] ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., *Computer simulation of liquids*, Oxford, 1987.
- [22] OBÁDOVICS, J. G., SZARKA, Z., *Felsőbb Matematika*, volume 1999, Scolar Kiadó, 1999.
- [23] L., V., *Computer „Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, 1967, *Phys. Rev.*, **159(1)**, 98–103.
- [24] SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H., WILSON, K. R., *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, 637-649, *J. Chem. Phys.*, **76(1)**.
- [25] LEE, S. H., RASAIHAH, J. C., *Molecular dynamics simulation of ion mobility .2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 degrees C*, 1996, *J. Phys. Chem.*, **100(4)**, 1420–1425.

- [26] DANG, L. X., *Free energies for association of Cs+ to 18-crown-6 in water. A molecular dynamics study including counter ions*, 1994, *Chem. Phys. Lett.*, **227(1-2)**, 211–214.
- [27] SMITH, D. E., DANG, L. X., *Computer simulations of NaCl association in polarizable water*, 1994, *J. Chem. Phys.*, **100(5)**, 3757–3766.
- [28] MCGREEVY, R. L., *Reverse Monte Carlo modelling*, 2001, *J. Phys.: Condensed Matter*, **13(46)**, R877–R913.
- [29] PUSZTAI, L., *Partial pair correlation functions of liquid water*, 1999, *Phys. Rev. B*, **60**, 11851–11854.
- [30] *Reverse Monte Carlo — RMCA*, <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC/rmca.htm>.
- [31] EVRARD, G., *RMCA++*, <http://www.szki.hu/~nphys/rmc++/opening.html>.
- [32] EVRARD, G., PUSZTAI, L., *Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMCA++: a new implementation of the algorithm in C++*, 2005, *J. Phys.: Condensed Matter*, **17(5, Sp. Iss. S1)**, S1–S13.
- [33] GEREBEN, O., JOVARI, P., TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., *A new version of the RMCA++ Reverse Monte Carlo programme, aimed at investigating the structure of covalent glasses*, 2007, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **9(10)**, 3021–3027.
- [34] SOPER, A. K., *Tests of the empirical potential structure refinement method and a new method of application to neutron diffraction data on water*, 2001, *Mol. Phys.*, **99(17)**, 1503–1516.
- [35] VERONIKA, A., ed., *Orvosi biokémia*, Medicina, 2002, 2. kiadás.
- [36] HARSÁNYI, I., *Elektrolitoldatok szerkezetének vizsgálata számítógépes szimulációs módszerekkel*, Doktori Értekezés, ELTE TTK, Kémia Doktori Iskola, 2005.
- [37] MARCUS, Y., *Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking*, 2009, *Chem. Rev.*, **109(3)**, 1346–1370.
- [38] SAMOILOV, O. Y., *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov (Structure of Aqueous Electrolyte Solution and Ion Hydration)*, Akad. Nauk SSSR, 1957.
- [39] LYASHCHENKO, A. K., *Coordination numbers and character of structural surrounding of ions in aqueous-solution*, 1976, *Zhurnal fizicheskoi khimii*, **50(11)**, 2729–2735.

- [40] SHIMIZU, A., TANIGUCHI, Y., *NMR-studies on the rotational motion of coordinated D₂O molecules in MBR (M = LI⁺, NA⁺, K⁺, CS⁺) dilute aqueous-solutions*, 1990, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63(6)**, 1572–1577.
- [41] SHIMIZU, A., TANIGUCHI, Y., *NMR-studies on reorientational motion of hydrated D₂O molecules of halide ions (F⁻, CL⁻, BR⁻, AND I⁻) in dilute aqueous-solutions*, 1991, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64(5)**, 1613–1617.
- [42] TAMURA, Y., YAMAGUCHI, T., OKADA, I., *An X-ray-diffraction study on the structure of concentrated aqueous cesium iodide solution*, 1987, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, **42(4)**, 367–376.
- [43] LAWRENCE, R. M., KRUEH, R. F., *X-Ray Diffraction Studies of Aqueous Alkali-Metal Halide Solutions*, 1967, *J. Chem. Phys.*, **47(11)**, 4758–4765.
- [44] TAMURA, Y., OHTAKI, H., *An MD simulation of concentrated aqueous-solutions of cesium iodide*, 1991, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, **46(12)**, 1083–1094.
- [45] OHTOMO, N., ARAKAWA, K., *Neutron-diffraction study of aqueous ionic-solutions .1. aqueous-solutions of lithium-chloride and cesium-chloride*, 1979, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **52(10)**, 2755–2759.
- [46] NOVIKOV, A. G., RODNIKOVA, M. N., SAVOSTIN, V. V., SOBOLEV, O. V., *The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering*, 1999, *J. Mol. Liq.*, **82(1-2)**, 83–104.
- [47] SMIRNOV, P. R., TROSTIN, V. N., KRESTOV, G. A., *Structural characteristics of cesium iodide aqueous-solutions*, 1992, *Zhurnal fizicheskoi khimii*, **66(5)**, 1391–1395.
- [48] SMIRNOV, P. R., TROSTIN, V. N., *Structures of the nearest surroundings of the K⁺, Rb⁺ and Cs⁺ ions in aqueous solutions of their salts*, 2007, *Russian Journal of General Chemistry*, **77(12)**, 2101–2107.
- [49] RAMOS, S., NEILSON, G. W., BARNES, A. C., BUCHANAN, P., *An anomalous x-ray diffraction study of the hydration structures of Cs⁺ and I⁻ in concentrated solutions*, 2005, *J. Chem. Phys.*, **123(21)**, 214501.
- [50] LEE, S. H., RASAIHAH, J. C., *Molecular dynamics simulation of ionic mobility. I. Alkali metal cations in water at 25°C*, 1994, *J. Chem. Phys.*, **101(8)**, 6964–6974.

- [51] LEE, S. H., *Molecular dynamics simulation of ion mobility .2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 degrees C*, 1996, *J. Phys. Chem.*, **100**(4), 1420–1425.
- [52] LEE, S. H., *Molecular dynamics simulation of limiting conductances for LiCl, NaBr, and CsBr in supercritical water*, 2000, *J. Chem. Phys.*, **112**(2), 864–869.
- [53] KALCHER, I., DZUBIELLA, J., *Structure-thermodynamics relation of electrolyte solutions*, 2009, *J. Chem. Phys.*, **130**(13), 134507.
- [54] FYTA, M., KALCHER, I., DZUBIELLA, J., VRBKA, L., NETZ, R. R., *Ionic force field optimization based on single-ion and ion-pair solvation properties*, 2010, *J. Chem. Phys.*, **132**(2), 024911.
- [55] HATANAKA, K., MIURA, T., FUKUMURA, H., *Ultrafast x-ray pulse generation by focusing femtosecond infrared laser pulses onto aqueous solutions of alkali metal chloride*, 2002, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(21), 3925–3927.
- [56] VASS, H., EDINGTON, D., CRAIN, J., *Optical spectroscopy of simple aqueous solutions under extreme conditions*, 2003, *J. Chem. Phys.*, **118**(24), 11066–11072.
- [57] HEINZINGER, K., VOGEL, P. C., *Molecular-Dynamics study of aqueous-solutions .3. comparison of selected alkali-halides*, 1976, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, **31**(5), 463–475.
- [58] MARCUS, Y., *On Water Structure in Concentrated Salt Solutions*, 2009, *J. Solution Chem.*, **38**(5), 513–516.
- [59] OHTAKI, H., FUKUSHIMA, E., *A structural study of saturated aqueous solutions of some alkali halides by X-ray diffraction*, 1992, *J. Solution Chem.*, **21**(1), 23–38.
- [60] VOGEL, P. C., HEINZINGER, K., *A Molecular Dynamics Study of Aqueous Solutions 2 Cesium Chloride in H₂O*, 1975, *Z. Naturforsch.*, **30 a**, 789–795.
- [61] BRIANT, C. L., BURTON, J. J., *Molecular dynamics study of effects of ions on water microclusters*, 1976, *J. Chem. Phys.*, **64**(1), 2888–2895.
- [62] PUSZTAI, L., HARSANYI, I., DOMINGUEZ, H., PIZIO, O., *Assessing the level of consistency between diffraction experiments and interaction potentials: A combined molecular dynamics*

(MD) and Reverse Monte Carlo (RMC) approach, 2008, *Chem. Phys. Lett.*, **457(1-3)**, 96–102.

- [63] *Chemical Book*, <http://www.chemicalbook.com/>.
- [64] *Properties of CsBr*, <http://www.crystran.co.uk/caesium-bromide-csbr.htm>.
- [65] WANNBERG, A., DELAPLANE, R. G., MCGREEVY, R. L., *SLAD: The studsvik disordered materials diffractometer*, 1997, *Physica B*, **234**, 1155–1156.
- [66] SVAB, E., MESZAROS, G., DEAK, F., *Neutron powder diffractometer at the budapest research reactor*, volume 228 of *Materials Science Forum (European Powder Diffraction: EPDIC IV, PTS 1 And 2)*, Transtec Publications LTD, Brandrain 6, CH-8707 Zurich-Uetikon, Switzerland, 1996, 247–252.
- [67] KOHARA, S., ITOU, M., SUZUYA, K., INAMURA, Y., SAKURAI, Y., OHISHI, Y., TAKATA, M., *Structural studies of disordered materials using high-energy x-ray diffraction from ambient to extreme conditions*, 2007, *J. Phys.: Condensed Matter*, **19(50)**.
- [68] BERENDSEN, H. J. C., GRIGERA, J. R., STRAATSMA, T. P., *The Missing Term in Effective Pair Potentials* T. P. Straatsma T. P. Straatsma T. P. Straatsma, 1987, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269–6271.
- [69] JORGENSEN, W. L., CHANDRASEKHAR, J., MADURA, J. D., IMPEY, R. W., KLEIN, M. L., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water* W. L. Jorgensen J. D. Madura M. L. Klein, 1983, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926–935.
- [70] ABASCAL, J. L. F., VEGA, C., *A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005.*, 2005, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234505.
- [71] TOUKAN, K., RAHMAN, A., *Molecular-dynamics study of atomic motions in water*, 1985, *Phys. Rev. B*, **31**, 2643–2648.
- [72] FIELD, M. J., BASH, P. A., KARPLUS, M., *A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations*, 1990, *Journal of Computational Chemistry*, **11(6)**, 700–733.
- [73] MAHONEY, M. W., JORGENSEN, W. L., *Quantum, intramolecular flexibility, and polarizability effects on the reproduction of the density anomaly of liquid water by simple potential functions*, 2001, *J. Chem. Phys.*, **115(23)**, 10758–10768.

- [74] CALDWELL, J. W., KOLLMAN, P. A., *Structure and properties of neat liquids using non-additive molecular-dynamics - water, methanol, and N-methylacetamide*, 1995, *J. Phys. Chem.*, **99**(16), 6208–6219.
- [75] LAMOUREUX, G., HARDER, E., VOROBYOV, I. V., ROUX, B., JR, A. D. M., *A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules* G. Lamoureux, 2005, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 241–245.
- [76] *R factor*, http://reference.iucr.org/dictionary/R_factor.
- [77] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., *Az elemek kémiája*, volume II, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999, 1088.
- [78] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., *Az elemek kémiája*, volume I, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999, 102.
- [79] MARCUS, Y., HEFTER, G., *Ion pairing*, 2006, *Chem. Rev.*, **106**(11), 4585–4621.
- [80] TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., SCHWEIKA, W., *The structure of liquid water by polarised neutron diffraction and Reverse Monte Carlo modelling*, 2007, *J. Phys.: Condensed Matter*, **19**(33), 335207.
- [81] REMLER, D. K., MADDEN, P. A., *Molecular-dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach*, 1996, *Mol. Phys.*, **70**(6), 921–966.

Tézisek

1. A cézium-fluorid, cézium-klorid, cézium-bromid és cézium-jodid vizes oldatain végzett molekuláris dinamikai (MD) szimulációk eredményeiből számolt teljes szórási szerkezeti függvényeket összevettem a röntgen- és neutrodiffrakciós mérésekből nyert függvényekkel. Megállapítottam, hogy a négy kölcsönhatási ponttal rendelkező, merev vízmodellek reprodukálják leginkább a kísérleti adatokat. Ezen a típuson belül a polarizálható és nem polarizálható modellek között nem lehet különbséget tenni, mivel az adatsorok bizonyos részeit a polarizálható, más részeit pedig a nem polarizálható potenciálok írják le jobban.
2. Híg oldatoknál valamennyi vízmodell (merev, polarizálható; merev nem polarizálható; flexibilis, nem polarizálható) esetén az ion-víz kölcsönhatásokat tükröző MD $g_{ij}(r)$ -ek a rendelkezésre álló kísérleti eredményekkel konzisztensnek találtam. A víz-víz kölcsönhatást megadó $g_{ij}(r)$ -ek illesztése nem minden vízmodell alkalmazása esetén volt sikeres: e téren a négy kölcsönhatási ponttal rendelkező modellek bizonyultak jobbnak. A töményebb oldatokban az MD és az azt finomító fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) $g_{ij}(r)$ -ek között több helyen inkonzisztenciát találtam, amelyek a vízszerkezetben, a kation-víz korrelációk leírásánál, valamint bizonyos oldatoknál az anion-víz kapcsolatot jellemző $g_{ij}(r)$ -eken jelentkeznek.
3. A koordinációs számokat, illetve eloszlásukat tekintve a tiszta MD és az RMC-vel finomított MD számítások a legtöbb esetben (a koordinációs szám meghatározásának hibáján belül) azonos eredményeket adtak. CsF és CsBr oldatokra az átlagosnál nagyobb eltérést találtam az anion körüli vízmolekulák számát, illetve CsF esetében még a vízmolekulák körüli vízmolekulák számát illetően is. Ezen eltérések abból származnak, hogy az MD jobban meghatározott (azaz kevésbé „flexibilis”) H-hidas kötési rendszer kialakulását feltételezi, mint ami kísérleti eredményekkel összhangba hozható.
4. A koncentráció növekedésével, valamint a jelenlévő anionok méretének növekedésével a kation hidratációs körében található vízmolekulák száma csökken. Számszerűsítve, a Cs⁺

ionok hidrátoszférajában a koncentráció, és némiképp az ellenion függvényében 8 (híg oldat) - 5 (tömény oldat) vízmolekula található.

5. Az anionok körül a koncentráció függvényében 7 (híg oldat) - 5 (tömény oldat) vízmolekula található. Az anionok közelében elhelyezkedő hidrogénatomok számából megállapíthatjuk, hogy az anionok hidrátoszféra kevesbé diffúz a kationokéhoz képest. Továbbá azt is kijelenthetjük, hogy az anion körül lévő legtöbb vízmolekula pontosan egy hidrogénatomjával (azaz H-hidas kötéssel) kapcsolódik az anionhoz.
6. A H-hidas kötések tanulmányozása során megállapítottam, hogy a diffrakciós adatokkal való konzisztencia érdekében a vízmolekulák közötti H-kötéseknek jóval erőteljesebben kell torzulniuk az optimális egyenes szöghöz képest, mint az anionhoz kötődőeknek.

Publikáció

1. DEMETER, A., MILE, V., BÉRCES, T.: *Hydrogen bond formation between 4-(Dimethylamino)pyridine and aliphatic alcohols*, Journal of Physical Chemistry A **111** 8942-8949 (2007)
2. MILE, V., DEMETER, A., TÓTH, G.: *Quantum chemical study of the ground-state alcoholic complexation of selected dual luminescent compounds*, Molecular Physics **107** 1987-1996 (2009)
3. MILE, V., PUSZTAI, L., DOMINGUEZ, H., PIZIO, O.: *Understanding the Structure of Aqueous Cesium Chloride Solutions by Combining Diffraction Experiments, Molecular Dynamics Simulations, and Reverse Monte Carlo Modeling*, Journal of Physical Chemistry B **113** 10760-10769 (2009)
4. MILE, V., GEREKEN, O., KOHARA, S., PUSZTAI, L.: *On the structure of aqueous cesium bromide solutions: Diffraction experiments, molecular dynamics simulations and Reverse Monte Carlo modeling*, J. Mol. Liq., nyomdában (Online: 2010. augusztus 15.)

Összefoglalás

Az elektrolitoldatok szerkezetmeghatározásának problematikája, hogy a rendelkezésre álló kísérleti (elsősorban diffrakciós) módszerek eredményeinek közvetlen kiértékelésével nem juthatunk el a szerkezet kielégítő leírásához. Az oldatok pusztán statisztikus mechanikai elméleteken alapuló leírása szintén nem hozza meg a várt eredményt az oldatszerkezetre vonatkozóan. Így nem marad más, mint hogy a két (kísérleti, elméleti) utat valamilyen módon megpróbáljuk kombinálni. PhD dolgozatom e kombináció egy lehetséges megvalósítását mutatja be.

Elektrolitoldatok szerkezetének megbízható leírásához igyekeztünk kidolgozni egy olyan eljárást, amely a kísérleti (neutron- és röntgendiffrakciós, illetve a későbbiekben EXAFS) adatokon alapul, de nagymértékben felhasználja molekuláris dinamikai (MD) szimulációk eredményeit is. A módszert, azok néhány előnyös tulajdonsága miatt, a cézium-halogenidek vizes oldatain teszteltük. A vizsgálatokhoz röntgen- és neutrodiffrakciós mérések és a molekuláris dinamikai számítások eredményeit egyidejűleg vettük figyelembe Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezési eljárás segítségével. Így a folyadékszerkezet olyan, sokezer részecskét tartalmazó modelljeit állítottuk elő, amelyek a diffrakciós eredményeket hibán belül reprodukálják és egyidejűleg a lehető legközelebbi kapcsolatba hozhatók a szimulációk által javasolt szerkezetekkel.

Eredményeink alapján a cézium-halogenid oldatok molekuláris dinamikai szimulációja merev és négy kölcsönhatási hellyel rendelkező vízmodellekkel sikeresen végezhető.

A koordinációs számok tekintetében a tiszta MD és az RMC-vel finomított MD számítások a legtöbb esetben (a koordinációs szám meghatározásának hibáján belül) azonos eredményeket adtak. A Cs⁺-ion hidrátzférájában a koncentráció, illetve kisebb mértékben ez ellenion függvényében 5 (tömény oldat) - 8 (híg oldat), míg az anionok körül a koncentráció függvényében 5 (tömény oldat) - 7 (híg oldat) vízmolekula található.

A H-hidas kötésrendszer tanulmányozása során megállapítottuk, hogy az MD jobban meghatározott (azaz kevésbé 'flexibilis') H-hidas kötésrendszer kialakulását feltételezi, mint ami a kísérleti eredményekkel összhangba hozható.

Summary

A major issue concerning the structure determination of electrolyte solutions is that one cannot achieve an appropriate description of the structure by analysing directly results of available experimental (diffraction) methods. Similarly, description of aqueous solutions based on theories of statistical mechanics is not successful regarding the solution structure. Consequently, the only possible route is to combine the two (experimental and theoretical) approaches in some manner. My PhD dissertation demonstrates one possible realisation of this combination.

In order to provide an accurate description of the structure of electrolyte solutions we have attempted to work out a method which is based on experimental (neutron and x-ray diffraction and later, EXAFS) data, but also utilizes to a great extent the results of molecular dynamics (MD) simulations. Due to some of their advantageous features the method was tested on aqueous solutions of caesium-halogenides. For the Reverse Monte Carlo (RMC) computer modelling we took into consideration simultaneously the results of x-ray and neutron diffraction measurements and of the molecular dynamics calculations. In this way we generated models of the liquid structure, consisting thousands of particles, that reproduce diffraction results within the experimental uncertainties and, at the same time, they can be closely connected to computer simulation results.

According to our results molecular dynamics simulations of caesium-halogenide solutions can be performed successfully by applying rigid water models with 4 sites.

Regarding the coordination numbers the pure MD calculations and the MD calculations refined by RMC in most cases (within the margin of error) provided the same results. In the hydration sphere of Cs^+ -ion – depending more on the concentration and to a lesser extent on the counterion – there are 5 (concentrated solutions) - 8 (dilute solutions) water molecules can be found while around the anions – depending on the concentration – 5 (concentrated solutions) - 7 (thin solutions) water molecules can be found.

We found that MD assumes the formation of a better determined (that is less 'flexible') H-bond system than that can be made consistent with experimental results.