

**SZERKEZETI RENDEZETLENSÉG VIZSGÁLATA  
NEUTRONDIFFRAKCIÓVAL ÉS SZÁMÍTÓGÉPES  
SZIMULÁCIÓVAL**

**PhD téziszfüzet**

**TEMLEITNER LÁSZLÓ**

**Témavezető: Dr. PUSZTAI LÁSZLÓ**

**MTA SZFKI  
2007**

## A kutatások előzménye

A biológiailag fontos rendszerek statikus szerkezetének vizsgálata korunk egyik nagy kihívása. Ezek általában többkomponensű, makromolekulákból álló rendszerek, ahol a különböző molekulák közötti kötések kialakulásában a molekulacsoportok orientációja, és a hidrogén-hídkötések (a továbbiakban H-kötés) fontos szerepet játszanak. Oldószerként sok esetben vizet találunk, így az egyensúlyi szerkezetet a folyadék fázisban kell leírni.

Azonban ha feltesszük a kérdést, hogy ismerjük-e akár csak az egyszerű molekuláris folyadékok egyensúlyi szerkezetét — a legegyszerűbb, kevés komponensből álló homogén rendszereket, ahol a molekulák orientációja a legkönnyebben tanulmányozható —, a válasz: nem. A legtöbb esetben sajnos hasonló választ kapunk, ha arra kérdezzük rá, hogy elméletileg jól leírhatók-e. Emiatt tanulmányozásukban fontos szerepet játszanak a kísérleti módszerek, így a mikroszkopikus szerkezetéről direkt információt szolgáltatató (röntgen, neutron) diffrakció.

Az MTA SZFKI Neutronfizikai Osztályának kutatói évekként elzárultak meg a molekuláris folyadékok szisztematikus szerkezetvizsgálatát, amelynek során a legegyszerűbb rendszerektől elindulva próbálják meg a bonyolultabb anyagok mikroszkopikus szerkezetét felderíteni. Munkám ebbe a kutatási tervbe illeszkedik bele.

Diploma-, valamint TDK-munkámban a kétatomos, azonos atomú molekuláris folyadékok szerkezetével, diplomamunkámban pedig ezen kívül a hidrogéntartalmú folyadékok neutrondiffrakciós vizsgálatánál a hidrogén inkoherens, rugalmatlan szórás járulékanak egy lehetséges kezelési módjával foglalkoztam.

## Célkitűzések

A célkitűzések között szerepel a lineáris valamint a  $H_2O$  molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása. Ehhez kapcsolódó kutatási irány volt annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy az egyensúlyi szerkezet mennyiben tér el egymástól a különböző termodinamikai állapotokban (esetleg fázisokban).

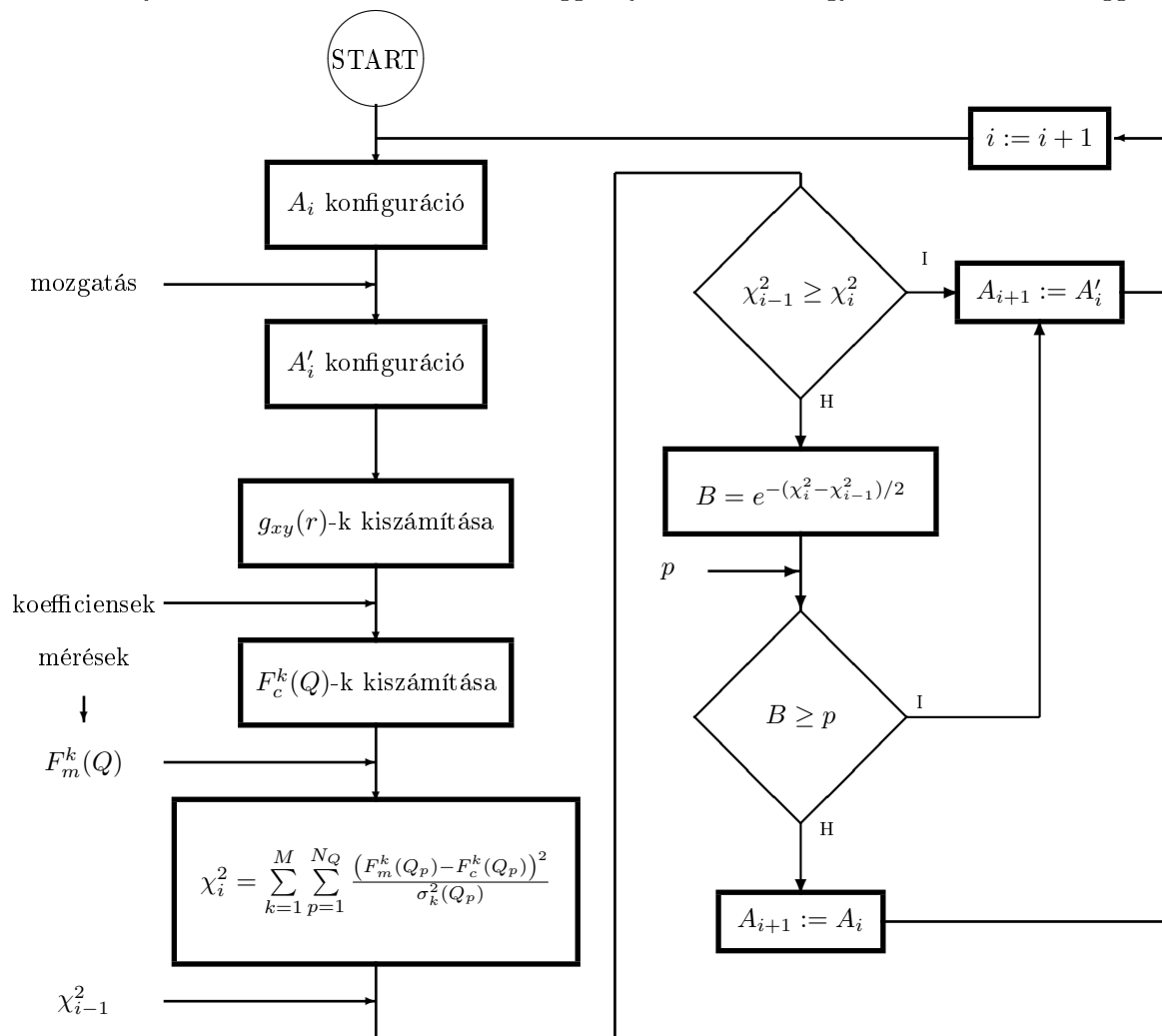
Lineáris molekulák szerkezetének témakörében a nagynyomású  $N_2$  és  $O_2$  folyadékok szerkezetét vizsgáltam, ahol a kutatást főként a nagynyomású fázis megismerése ösztönözte, valamint annak eldöntése, hogy nagy nyomáson a van-e folyadék-folyadék fázisátalakulás. A folyékony  $CO$  az aszimmetrikus molekulák egyike, itt az volt a kutatás tárgya, hogy az aszimmetria (mely várhatóan nem nagy) hogyan jelentkezik a szerkezetben. Az  $NO$  molekulákból álló folyadék dimerekből áll, a kutatás célja egy dimer-modell [Lipscomb, 1961], [Anderson, 1977] igazolása — vagy cáfolása, valamint az aszimmetrikus molekula orientációs korrelációinak tanulmányozása volt. Ugyancsak az orientációs korrelációk (valamint a sűrűségfluktuációk) meghatározása ösztönözte a kutatást a  $CO_2$  molekulákból álló folyadékok esetében, ahol lehetőség nyílt a vizsgálatok elvégzésére a folyadék, a szuperkritikus fluid és a gáz fázisban is a rendelkezésre álló diffrakciós mérési eredmények nagy száma miatt.

A víz szerkezetvizsgálatánál a hidrogénkötés minél pontosabb leírása jelenti a legnagyobb kihívást. Itt a fő nehézség, hogy a szerkezet minél pontosabb meghatározásához a  $^1H_2O$  neutrondiffrakciós mérésére is szükség van, azonban így a diffrakciós képben a rugalmatlan, inkoherens szórás járuléka is megjelenik, aminek kezelése jelenleg megoldatlan. Ennek a problémának a megkerülése neutrondiffrakcióval, polarizációs analízis alkalmazásával lehetséges.

## Vizsgálati módszerek

A folyadékot alkotó atomok nem rendelkeznek időben állandó pozíciókkal, azonban a pillanatnyi pozícióik között korrelációk vannak, így a statikus és dinamikai szerkezetet korrelációs függvényekkel lehet leírni. A diffrakciós mérések adatainak kiértékelése pusztán a mérési adatok alapján azonban a legjobb esetben is csak az atomi parciális párkorrelációs függvény(ek)e)t szolgáltatja – esetenként elég pontatlanul. Többkomponensű rendszereknél további problémát jelent az, hogy nem áll rendelkezésre elegendő számú mérési eredmény a függvények egyértelmű kiszámításához. Ezért szükség volt egy olyan (potenciálfüggetlen) eljárásra, aminek segítségével egyrészt a kondenzált anyagok szerkezetének

az atomi parciális párkorrelációs függvényeknél behatóbb tanulmányozása, másrésztől több olyan nem diffrakciós forrásból származó ismeret beépítése válik lehetővé a modellbe, ami feloldhatja a kevés számú diffrakciós mérési eredmény problémáját — ennek a követelménynek felel meg a „Reverse (Fordított) Monte Carlo” (a továbbiakban RMC) módszer [McGreevy, 1988]. Az eljárás a szimulációs dobozban található atomokat mozgatja egy Monte Carlo módszer segítségével úgy, hogy a szimuláció végeztével az atomok elhelyezkedéséből számított szórási függvény konzisztens legyen a mért szórási függvénnyel.



1. ábra. Az RMC módszer ciklusának sematikus folyamatábrája, amikor a  $M$  darab mért szórási függvényre történik az illesztés.

A módszer alapját képező algoritmus lépései a következők (az 1. ábra csak a ciklikus részt tartalmazza):

1. A kezdeti konfiguráció parciális párkorrelációs függvényeinek kiszámítása.
2. Parciális szerkezeti függvények kiszámítása után összegezve nyerjük a *számított szórási függvény(ek)et* ( $F_c^k(Q)$ ).
3. Kiszámítjuk  $\chi_0^2$  értékét.
4. Elmozdítunk egy véletlenszerűen kiválasztott atomot véletlen irányban, véletlen távolsággal (a maximális mozdítás értéke beállítható) — új konfiguráció keletkezik.

5. Az új konfigurációra a kényszerek teljesülésének ellenőrzése, ha nem teljesülnek, vissza a 4. lépésre.
6. Az új konfiguráció parciális párkorrelációs függvényeinek, ebből a parciális szerkezeti függvények, majd a számított szórás függvény kiszámítása.
7. Az előző lépés alapján az új konfigurációra  $\chi_1^2$  értékének kiszámítása.
8. Az új és a régi  $\chi^2$  értékek összehasonlítása:
  - Amennyiben  $\chi_1^2 < \chi_0^2$  akkor az új konfigurációt elfogadjuk, a kiindulási konfiguráció az új lesz.
  - Ellenkező esetben  $\exp(-(\chi_1^2 - \chi_0^2)/2)$  valószínűséggel elfogadjuk (kiindulási konfiguráció az új lesz).

9. Tovább a 4. lépésre.

A dolgozatban szereplő eredmények a Reverse Monte Carlo módszer segítségével születtek.

## Új tudományos eredmények

1. A nagy nyomású folyékony  $N_2$  és  $O_2$  szerkezetvizsgálata esetében kimutattam, hogy nincsen az alkalmazott nyomástartományon és hőmérsékleten folyadék-folyadék fázisátalakulás — a kísérletet végző kutatók feltételezésével ellentétben. Az  $O_2$  folyadéokra egy korábban közölt MD-szimuláció [Oda, 2004] eredményét — a párhuzamos elrendeződés preferáltságát — megerősítettem, a többi orientációra jelzett véletlenszerűséget [3] nem igazoltam. Az  $N_2$  és  $O_2$  molekulákból álló folyadékok esetében a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényt, valamint az orientációs korrelációkat nagy nyomáson jól le lehetett írni 40 %-nál nagyobb (irreálisan nagy) térkitöltési arányú merevgömbi flexibilis molekulákkal [5].
2. A folyékony  $CO$  molekulacentrumok párkorrelációs függvénye a folyadékok esetében hosszú távúnak nevezhető rendet mutatott, amit az alkalmazott merevgömbi szimuláció korrelációs függvénye nem tudott leírni [2]. A folyékony  $CO$  orientációs korrelációkkal rendelkezik [1,2], a sűrűbb rendszer esetében meg lehetett figyelni az orientációs korrelációk hatását a második koordinációs héjon belül is. A folyadék molekulái azon orientációs korrelációkban, ahol molekulapárok vesznek részt, szimmetrikus molekulaként kezelhetőek [2,5].
3. A folyékony  $NO$  szerkezetvizsgálata esetében sikerült igazolni, hogy a folyadék több mint 90 %-ban dimerekből áll [1,2]. A párkorrelációs függvényben fellelhető, fizikailag nehezen értelmezhető csúcsok miatt a jelenleg egyetlen rendelkezésre álló neutroindiffrakciós mérési eredmény [Howe,1989] nem használható fel annak eldöntésére, hogy a „cisz-planár” dimer-modell helyesen írja-e le a folyékony  $NO$  szerkezetét [1,2]. A szimulációban koordinációs kényszert alkalmazva az intradimer  $N - N$  távolságra megerősítettem, hogy az orientációs korrelációk hatása már nem jelentkezik az első koordinációs héjon túl [2,5].
4. A hármaspont-hoz közeli folyadék, a nagy nyomású szuperkritikus állapotú  $CO_2$  molekulák tömegközépponti párkorrelációs függvénye leírható, a kritikus ponthoz közeli szuperkritikus, valamint gázállapotú  $CO_2$  függvénye pedig nem írható le a merevgömbi szimulációk eredményeként kapott korrelációs függvényekkel. Utóbbi két állapotban a molekula-tömegközéppontok maximumát kisebb távolságra találjuk a merevgömbi függvény maximumánál, amiből arra lehet következtetni, hogy vonzó kölcsönhatás alakul ki a molekulák között [4,5] — megerősítve [Ishii, 1995] eredményét.
5. A  $CO_2$  molekulapárok orientációs korrelációi szempontjából a gázállapot teljesen rendezetlen. A többi állapotban a párhuzamos és merőleges elrendeződések jelen vannak: a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumáig preferált ez az elrendeződés — a súlyozott korrelációs függvényeik intenzitása a kritikus ponthoz közeledve csökken. A lánc-elrendeződések súlyozott

párkorrelációs függvényeit tekintve a hármasonthoz közeli állapotokban intenzív, a szuperkritikus állapotokban már csak csekély maximuma található meg az első koordinációs héjon belül. Egyedül a hármasonthoz közeli állapotokban lehetett kimutatni a T-elrendeződés preferenciáját [4,5].

6. A  $CO_2$  sűrűségfluktuációit vizsgálva a hármasonthoz közeli folyadék, valamint a tanulmányozott szuperkritikus, nagy nyomású fluid állapotokban a részecskék közel átlagos sűrűséggel töltik ki a teret. Ezzel szemben a kritikus ponthoz közeli szuperkritikus fluid és gázállapotok esetében a sűrűségfluktuációk nagyok, és klaszterek alakultak ki a szimulációs konfigurációkban. A kritikus ponthoz közeledve a korrelált tartományok növekedését kvalitatívan lehetett megfigyelni [4,5].
7. A víz polarizált neutronokkal elvégzett szerkezetvizsgálata alapján az olyan oxigén atomok aránya, amelyek 2 hidrogén-kötésben vesznek részt donorként, 10...80 % közötti tartományban található a folyadékban [5]. A vízben a H-kötés távolságát 1,95 Å-nek találtam [5], ami meggyezik a korábbi RMC-szimuláció eredményével [Pusztai, 1999], azonban eltér az általánosan elfogadott értéktől [Soper, 1997]. A vízben a H-kötés 1,95 Å-s távolsága a koordinációs kényszerrel elindított merevgömbi szimuláció esetében is létrejön, ami azt jelzi, hogy a H-kötés leírása pusztán geometriai kényszerekkel is lehetséges [5].

## Irodalmi hivatkozások listája

[Anderson, 1977] ANDERSON, A., LASSIER-GOVERS, B.: *Infrared and Raman spectra of crystalline nitric oxide*, Chem. Phys. Lett. **50** (1977), 124-128.

[Howe, 1989] HOWE, M. A., WORMALD, C. J., NEILSON, W. G.: *The structure of the molecular liquids carbon monoxide (CO) and nitric oxide (NO) as determined by neutron scattering*, Mol. Phys. **66** (1989), 847-858.

[Ishii, 1995] ISHII, R., OKAZAKI, S., ODAWARA, O., OKADA, I.: *Structural study of supercritical carbon dioxide by neutron diffraction*, Fluid Phase Equil. **104** (1995), 291-304.

[Lipscomb, 1961] LIPSCOMB, W. N., WANG, E. F., MAY, W. R., LIPPERT, E. L.: *Comments on the structures of 1,2-dichloroethane and of  $N_2O_2$* , Acta Cryst. **14** (1961), 1100-1101.

[McGreevy, 1988] MCGREEVY, R. L., PUSZTAI, L.: *Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures*, Mol. Sim. **1** (1988), 359-367.

[Oda, 2004] ODA, T., PASQUARELLO, A.: *Noncollinear magnetism in liquid oxygen: a first-principles molecular dynamics study*, Phys. Rev. B **70** (2004), 134402.

[Pusztai, 1999] PUSZTAI, L.: *Partial pair correlation functions of liquid water*, Phys. Rev. B **60** (1999), 11851-11854.

[Soper, 1997] SOPER, A. K., BRUNI, F., RICCI, M. A.: *Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data*, J. Chem. Phys. **106** (1997), 247-254.

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

1. TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L.: *Orientational ordering in liquids of diatomic molecules*, Acta Cryst. **A60** (2004), s259.
2. TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L.: *Orientational correlations in liquid carbon monoxide and nitric oxide*, J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005), S47-S57.

3. KOHARA, S., AKAHAMA, Y., OHISHI, Y., TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., TAKATA, M., KAWAMURA, H.: *Structure of high-pressure liquids: x-ray diffraction and RMC modelling*, Acta Cryst. **A61** (2005), C87-C88.
4. TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L.: *Orientalional correlations in liquid, supercritical fluid and gaseous carbon dioxide*, J. Phys.: Condens. Matter, elfogadva (2007).
5. TEMLEITNER, L.: *Szerkezeti rendezetlenség vizsgálata neutrondiffrakcióval és számítógépes szimulációval*, [http://www.szfk.hu/~temla/temleitner\\_ertekezes.pdf](http://www.szfk.hu/~temla/temleitner_ertekezes.pdf), (2007).

## További tudományos közlemények

6. TEMLEITNER, L., MÉSZÁROS, GY., PUSZTAI, L., SVÁB, E.: *Neutron diffraction studies of molecular liquids using the new detector system of the PSD diffractometer at the Budapest Research Reactor*, Physica B **350** (2004), E865-E867.
7. FÁBIÁN, M., SVÁB, E., MÉSZÁROS, GY., KŐSZEGI, L., TEMLEITNER, L., VERESS, E.: *Neutron diffraction structure study of borosilicate based matrix glasses*, Z. Kristallogr. **Suppl. 23** (2006), 461-466.
8. TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L.: *Investigation of the structural disorder in ice Ih using neutron diffraction and Reverse Monte Carlo modelling*, Physical Chemistry of Ice, szerk. W. F. Kuhs, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, (2006), nyomdában.