

Rendezetten rendezetlen rendszer

Pethes Ildikó

SzFi

Komplex Folyadékok Osztály
Folyadékszerkezet Kutatócsoport



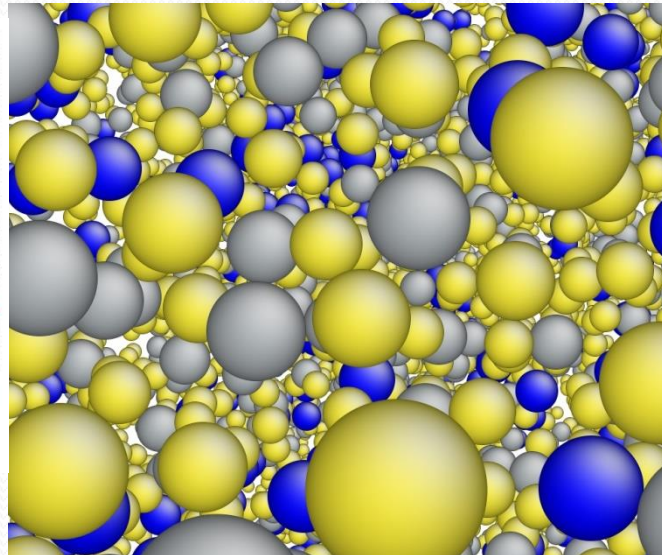
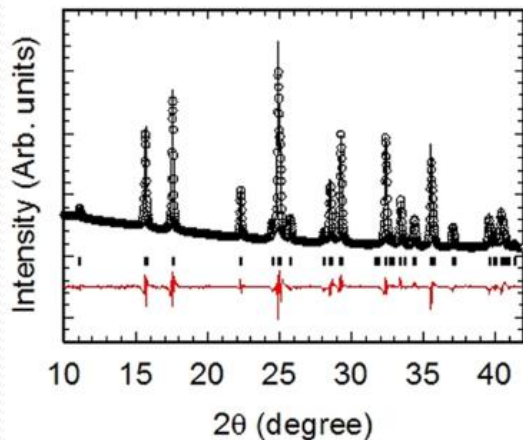
Tartalom

- Rendezetlen rendszerek
- Vizsgálati módszerek
- Kalkogén üvegek
- LiCl oldatok

Rendezetlen rendszerek

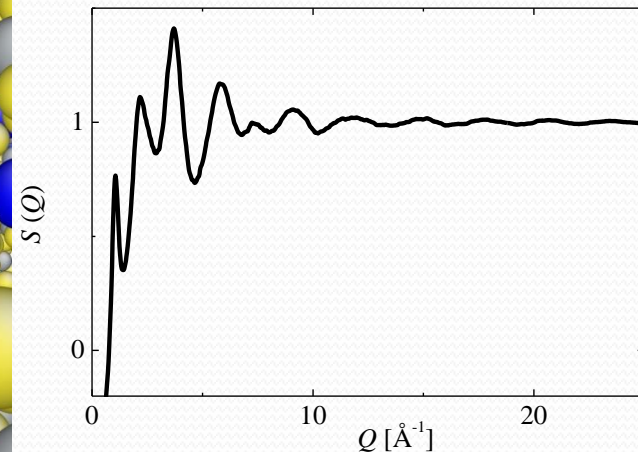
Kristályos rendszerek

- Elemi cella periodikus ismétlődése
- Rácssíkok távolsága
- Bragg-csúcsok



Amorf anyagok

- Nincs elemi cella
- Csak átlagos távolságokról beszélhetünk
- Átlagos szerkezet

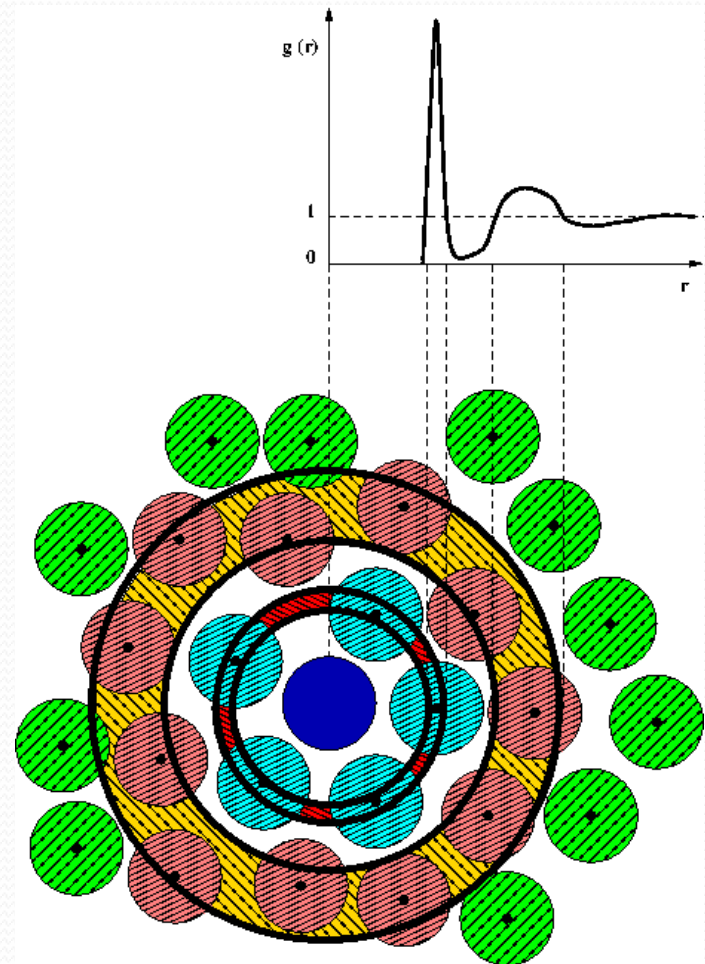


Mikroszkopikus szerkezet leírása: a párkorrelációs függvény

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho_0}$$

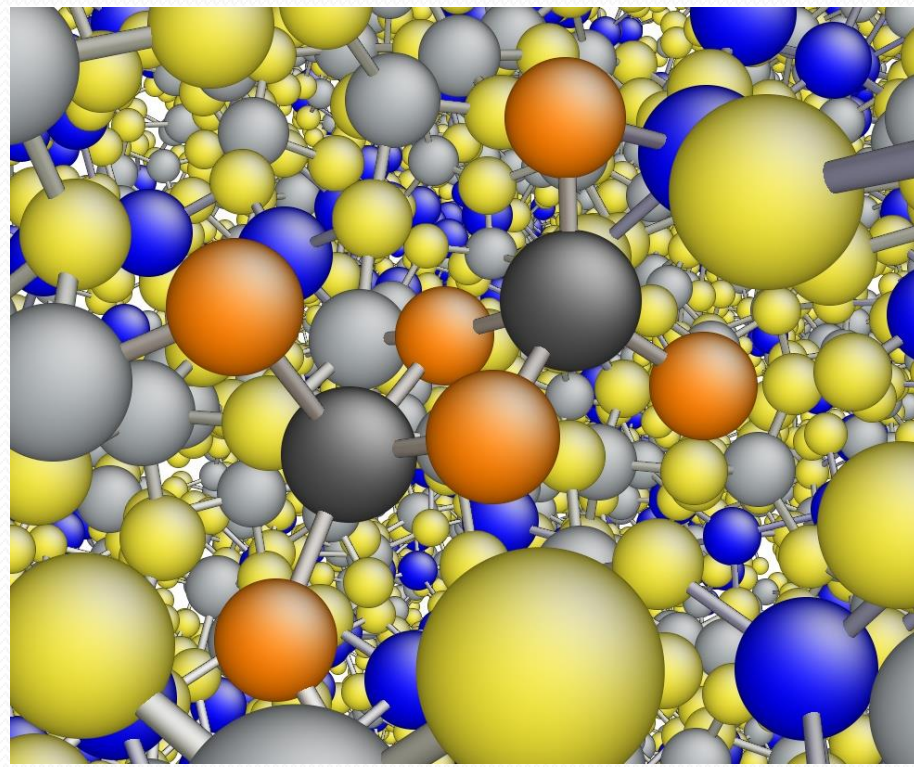
Parciális párkorrelációs függvény:

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



Rendezettség amorf anyagokban

- Rövid távú rend: Első szomszédok
 - Száma
 - Típusa
 - Átlagos távolsága
 - Molekulák esetében orientációja
- Második szomszédok
 - Pl. Közös csúcs, közös él
- Hálózatok



Vizsgálati módszerek

- Kísérleti
 - Neutroondiffrakció
 - Röntgendiffrakció
 - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
 - Raman, NMR, stb.
- Szimuláció
 - Fordított Monte Carlo (RMC)
 - Molekuláris dinamika (MD)
 - Monte Carlo, *ab initio* MD, stb.

Kísérleti technikák

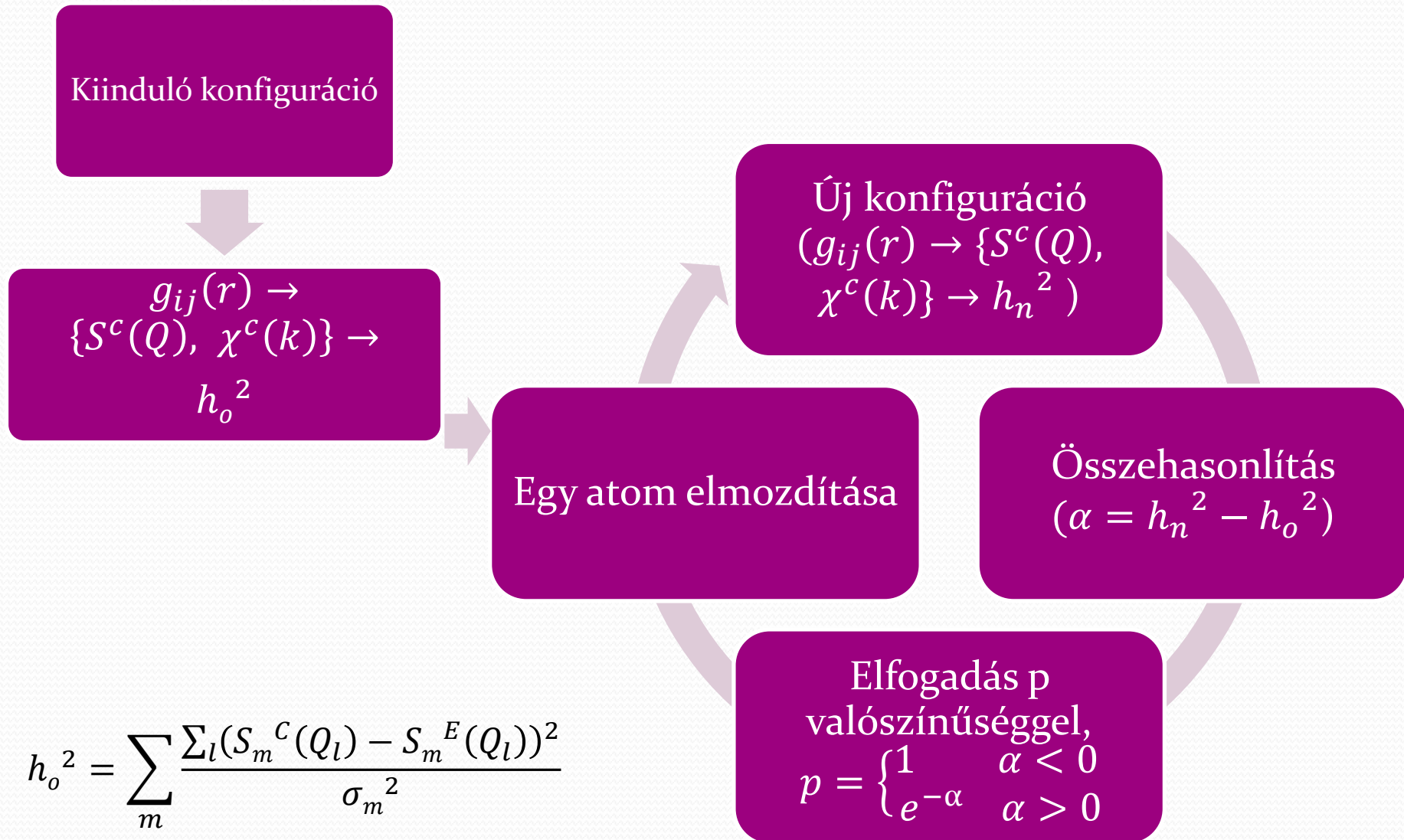
Diffrakció

- $$S(Q) = \sum_{i \leq j} w_{ij}^{X,N}(Q) \left(1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty r(g_{ij}(r) - 1) \sin(Qr) dr \right)$$

EXAFS

- $$\chi_i(k) = \sum_j 4\pi\rho_0 c_j \int_0^R r^2 \gamma_{ij}(k, r) g_{ij}(r) dr$$

Fordított Monte Carlo



Fordított Monte Carlo

- Kényszerek:
 - Atomok közötti minimális távolság (cutoff)
 - Koordinációs kényszerek (minden atomra / átlagos)
 - Szögekényszer
- Illeszthető adatok:
 - $S(Q)$
 - $\chi(k)$
 - $g(r)$
- Korlátok, nehézségek
 - Többrészeske kölcsönhatásokat nem vesz figyelembe
 - Parciális $g_{ij}(r)$ -ek száma: $N(N + 1)/2$
 - Független mérések száma véges
 - Felbontóképesség: Q tartomány $\leftrightarrow \Delta r$

Molekuláris dinamika

- Klasszikus mozgásegyenlet megoldása kis időlépésekkel
- $m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i$, $\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}$
- $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{F}_i(t) \frac{\Delta t^2}{m_i} + o[(\Delta t)^4]$
- Effektív párpotenciálokkal (kvantumkémiai számításokból, *ab initio* MD-ből, kísérletileg mérhető tulajdonságokhoz illesztve)
- $\mathbf{F}_i = -\sum_j \frac{dV_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} = -\mathbf{F}_j$, nemkötő kölcsönhatásokra főleg
- Az RMC-vel szemben az MD a minimális energiájú elrendeződést találja meg
- Nem csak koordináták, hanem dinamika is

DE!

Minden a potenciál megfelelőségén múlik

Potenciálok

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{\text{NB}} + \sum_i V_i^{\text{B}}$$

nemkötő kölcsönhatások (V^{NB})

- Coulomb kcsh.
 - Ponszerű töltés
 - Töltés megosztás virtuális részecskékkel
 - Gauss töltéseloszlás
- Van der Waals kcsh.
 - Lennard-Jones
 - Buckingham
 - Morse

Intramolekuláris (kötő) (V^{B})

- 2-atomos: Szomszédos atomok között (kötés):
 - merev –fix távolság
 - rugalmas - harmonikus potenciál
- 3-atomos: kötési szög egyensúlyi szög körüli rezgése
 - pl. harmonikus
- 4-atomos: Diéderes szög csavarodása

Módszerek kombinálása

RMC

- Több egyformán jól illeszkedő modell
- Nem energiaminimum
- Lehetnek fizikailag nem korrekt műtermékek (pl. 3-as gyűrűk)

MD

- Egyezés a kísérlettel
- Minden a potenciálon múlik
- Merev, nem polarizálható, „olcsó” modellek vagy pl shell modell (polarizálható), de nagyobb számítási igény

Módszerek kombinálása

- RMC + $g(r)$ -ek MD-ből
- RMC_POT (hibrid RMC, EPSR, stb)

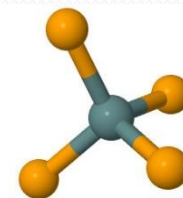
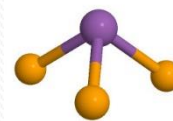
Germánium tartalmú kalkogén üvegek

Vizsgált rendszerek

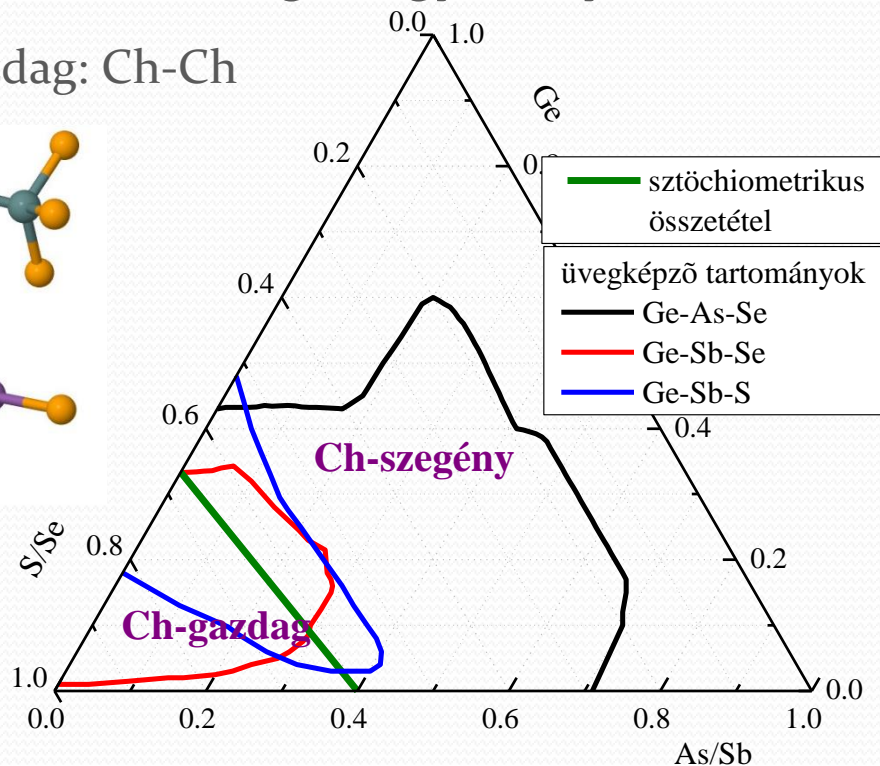
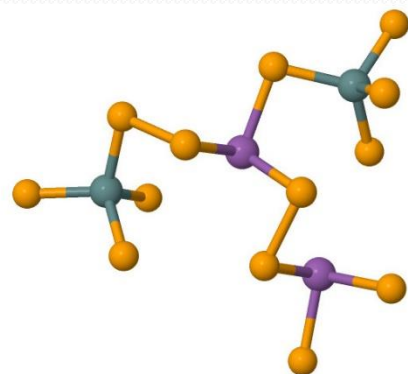
- Ge-As-Se (Pethes et al. J.All.Comp. 623, 454 (2015))
- Ge-Ga-Se (Pethes et al. J.All.Comp. 651, 578 (2015))
- Ge-Ga-S (Pethes et al. J.All.Comp. 673, 149 (2016))
- Ge-Sb-Se (Pethes et al. J.Phys.Chem.B 120, 9204 (2016))
- Ge-Ga-Sb-Se (Pethes et al. J.Non-Cryst.Solids 484, 49 (2018))
- Ge-Sb-S
- Ge-Ga-Sb-S

14-15-16 kalkogén üvegek

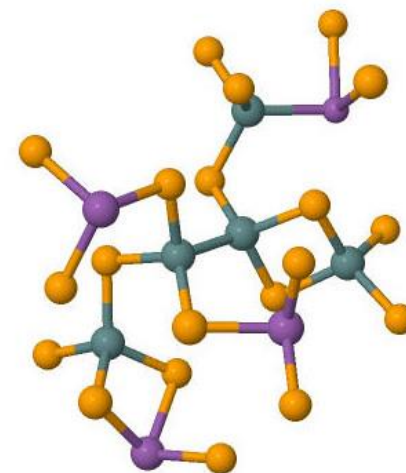
- Ge-As-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Sb-S, ...
- Mott-szabály: $8-N$
- Kémiai rend, preferált kötések: Ge-Ch, As-Ch, Sb-Ch kötések
- Sztöchiometrikus (kalkogén-egyensúly): $1 - 3c_{\text{Ge}} - 2.5c_{\text{As/Sb}} = 0$



Kalkogén (Ch)-gazdag: Ch-Ch



Kalkogén (Ch)-szegény: Ge-Ge, Ge-As, Ge-Sb, As-As, Sb-Sb kötések



Ge-Sb-S és Ge-Ga-Sb-S üvegek

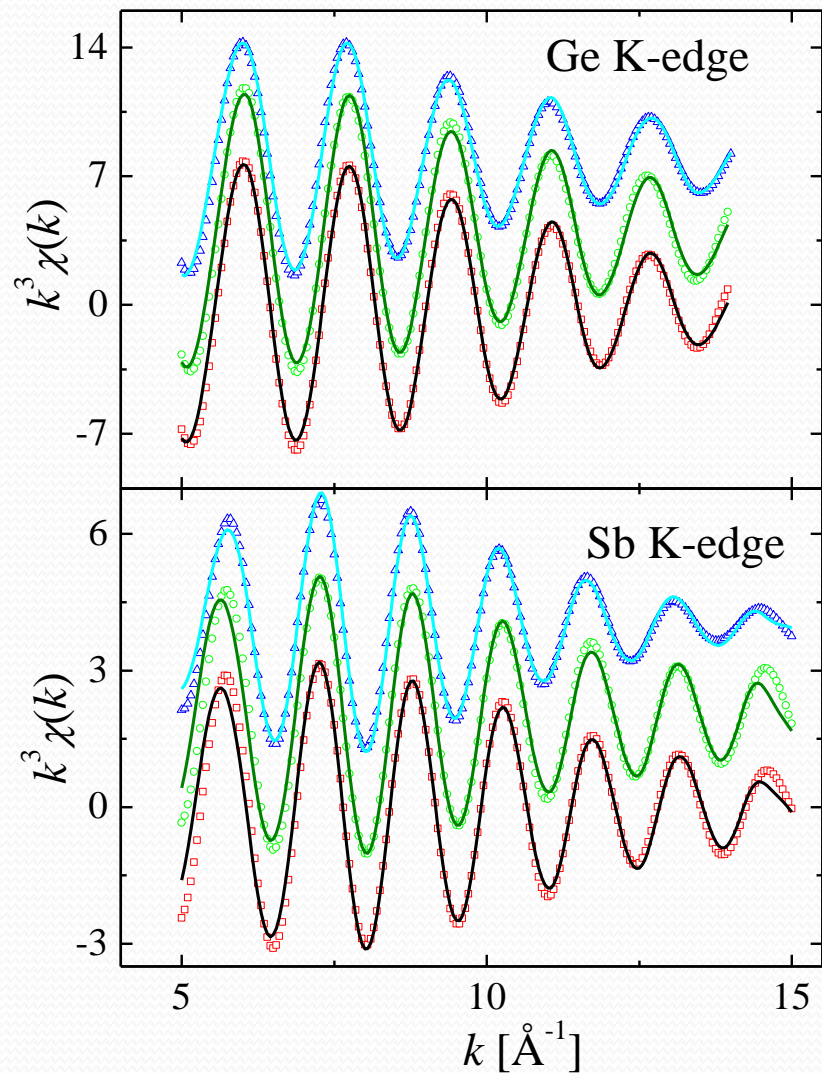
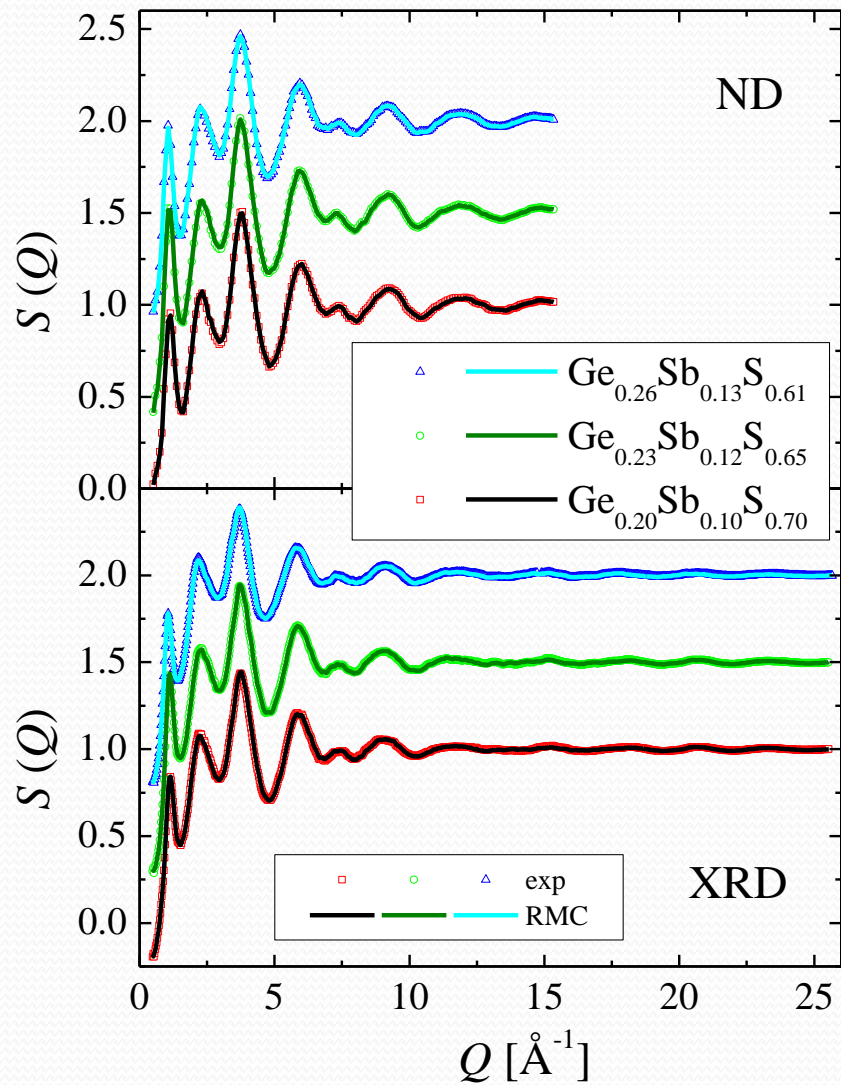
- $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{70}$, $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{12}\text{S}_{65}$, $\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{13}\text{S}_{61}$ (V.Nazabal, J.Ari)
- XRD (Po7, Petra III, Hamburg) (O.Gutowski, I.Kaban)
- ND (7C2, LLB, Saclay) (J.Darpenigny)
- EXAFS (P65, PetraIII, Hamburg) Ge, Sb K-élek (E.Welter, P. Jóvári)

- $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (V.Nazabal)
- XRD (Po7, PetraIII, Hamburg) (J.Bednarcik, P. Jóvári)
- ND (7C2, LLB, Saclay) (B. Beuneu)
- EXAFS (HASYLAB, Hamburg) Ge, Ga, Sb K-élek (I.Kaban, P. Jóvári)

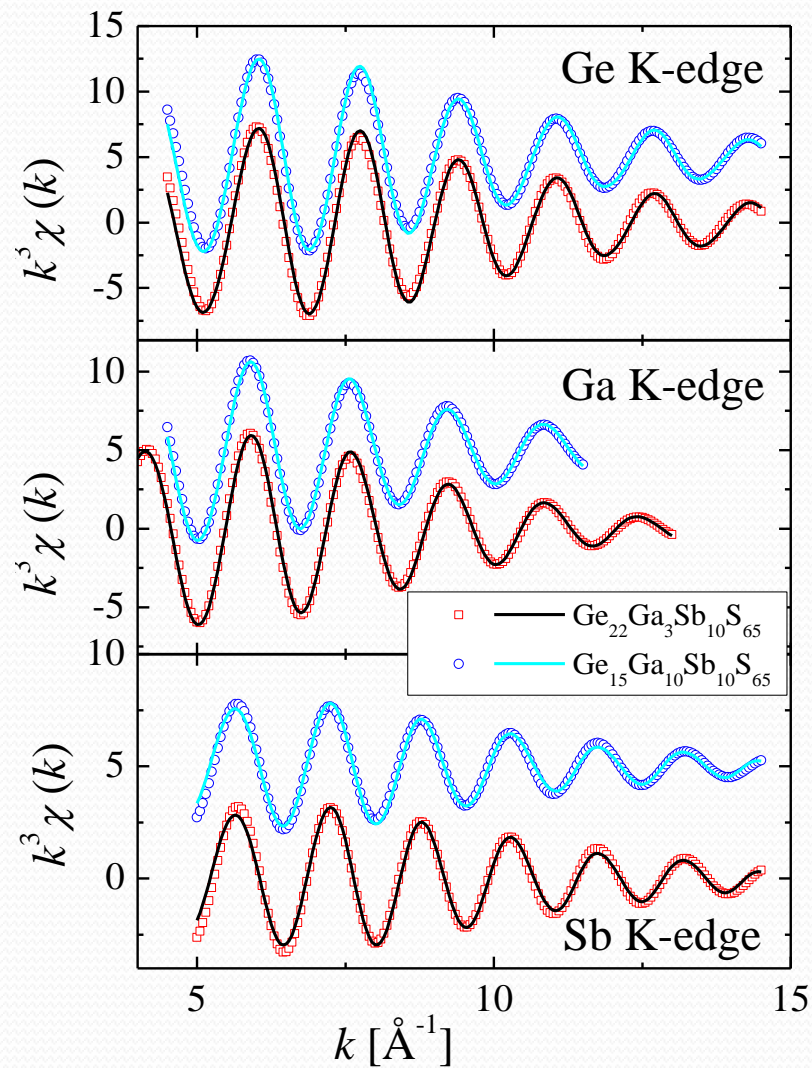
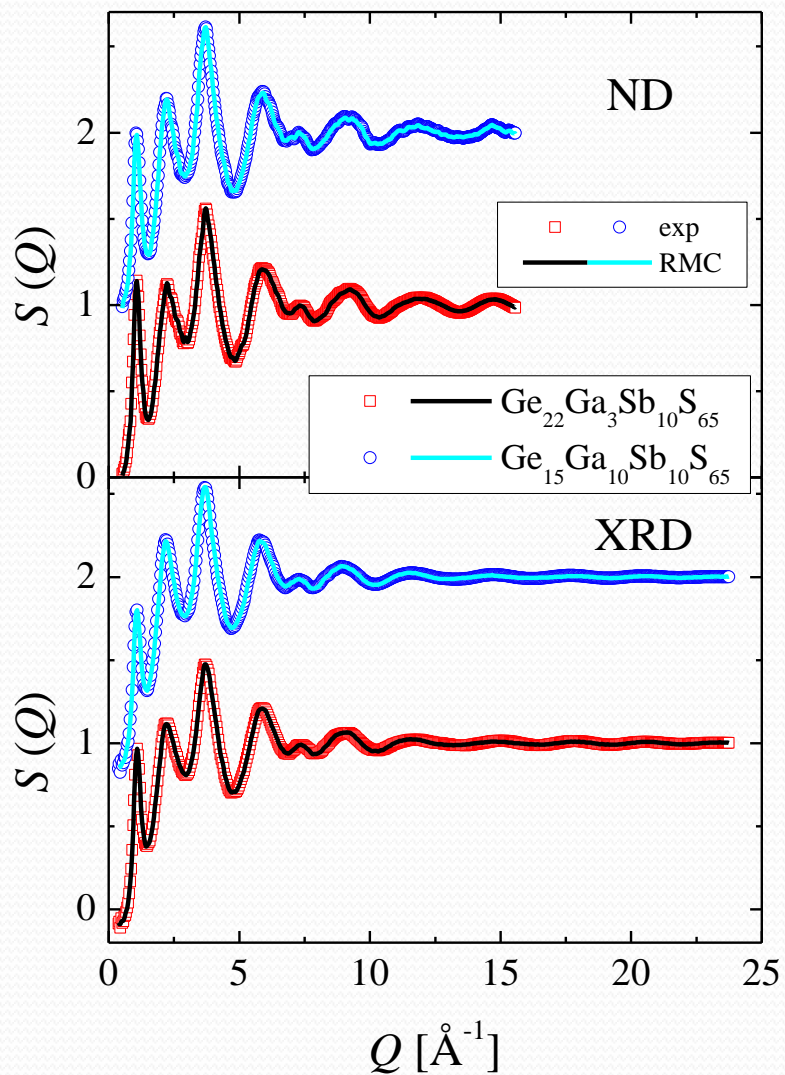
Szimuláció: RMC

- RMC++
- 25-30 000 atomos szimulációs doboz
- 0.1 Å felbontás
- Különböző cut-off-ok (tiltott és megengedett kötések)
- 10^7 elfogadott lépés

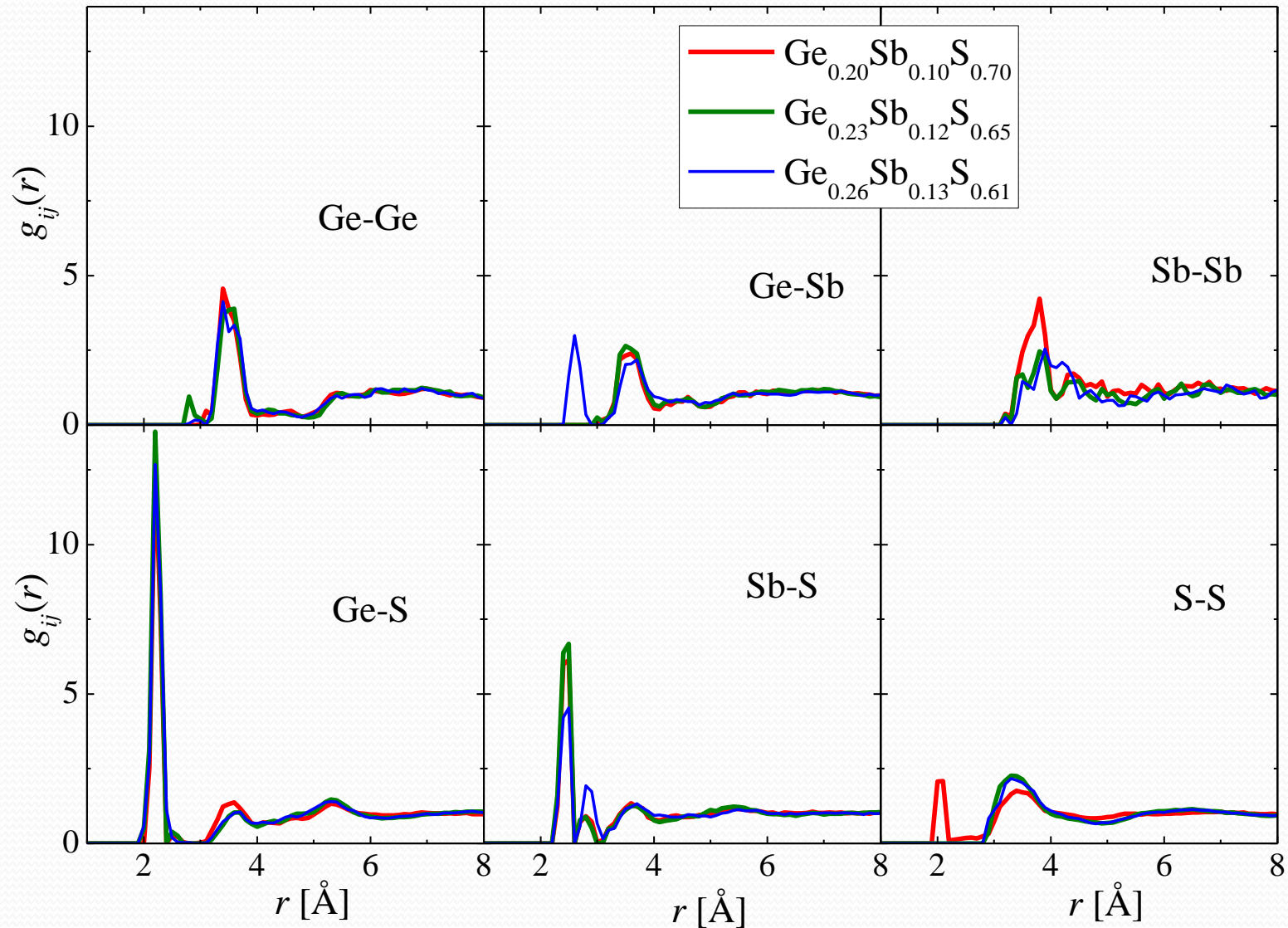
Kísérletek-illeszkedések Ge-Sb-S



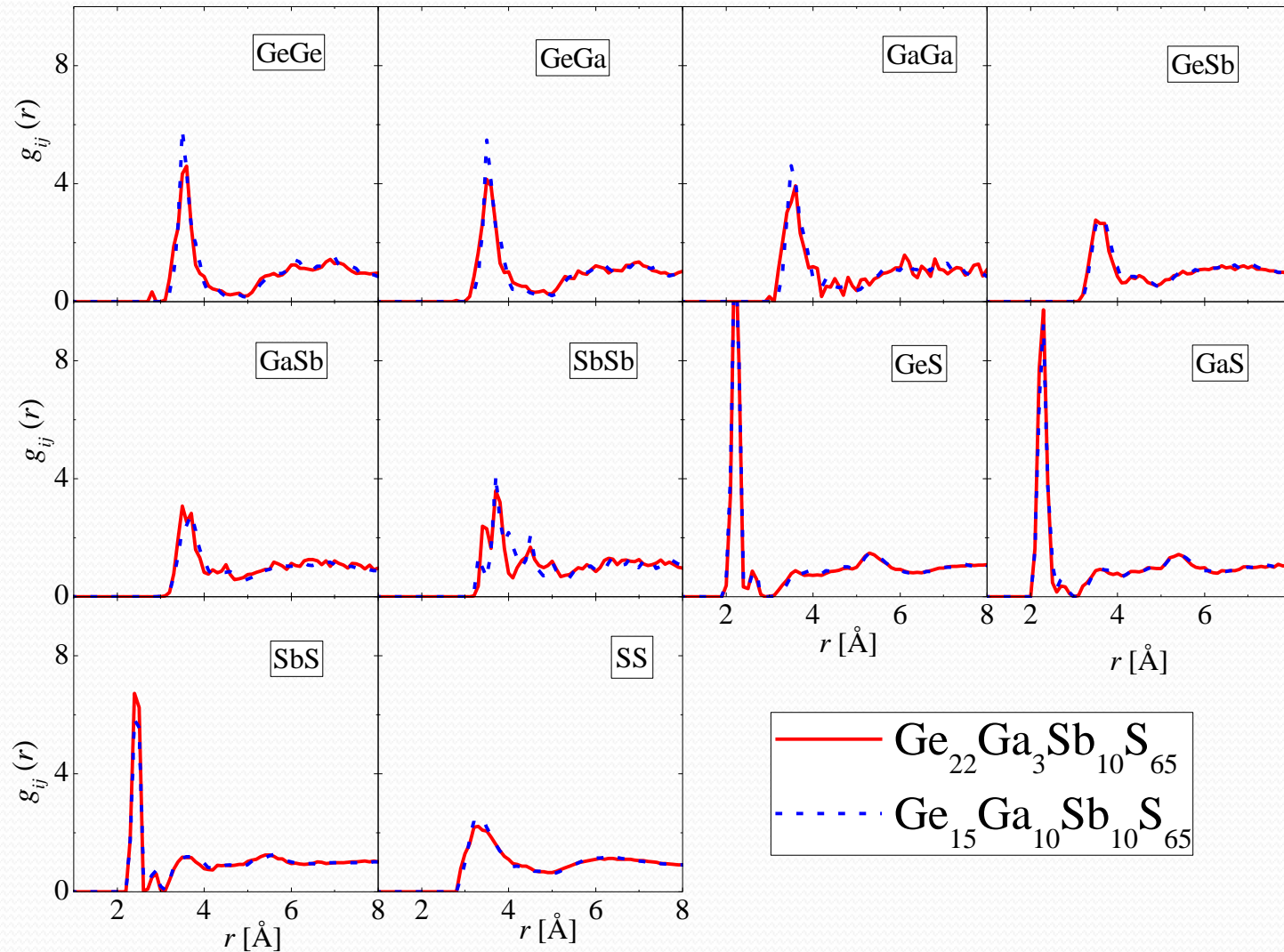
Kísérletek-illeszkedések Ge-Ga-Sb-S



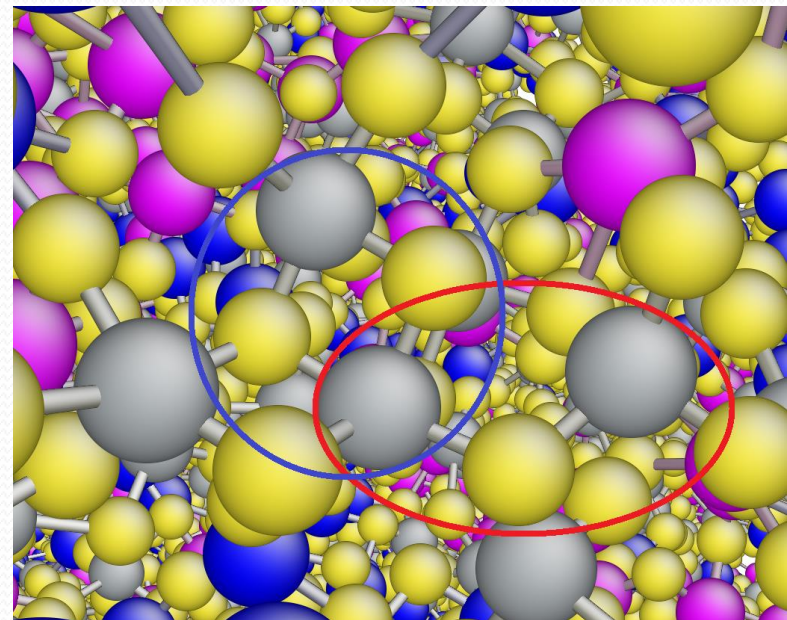
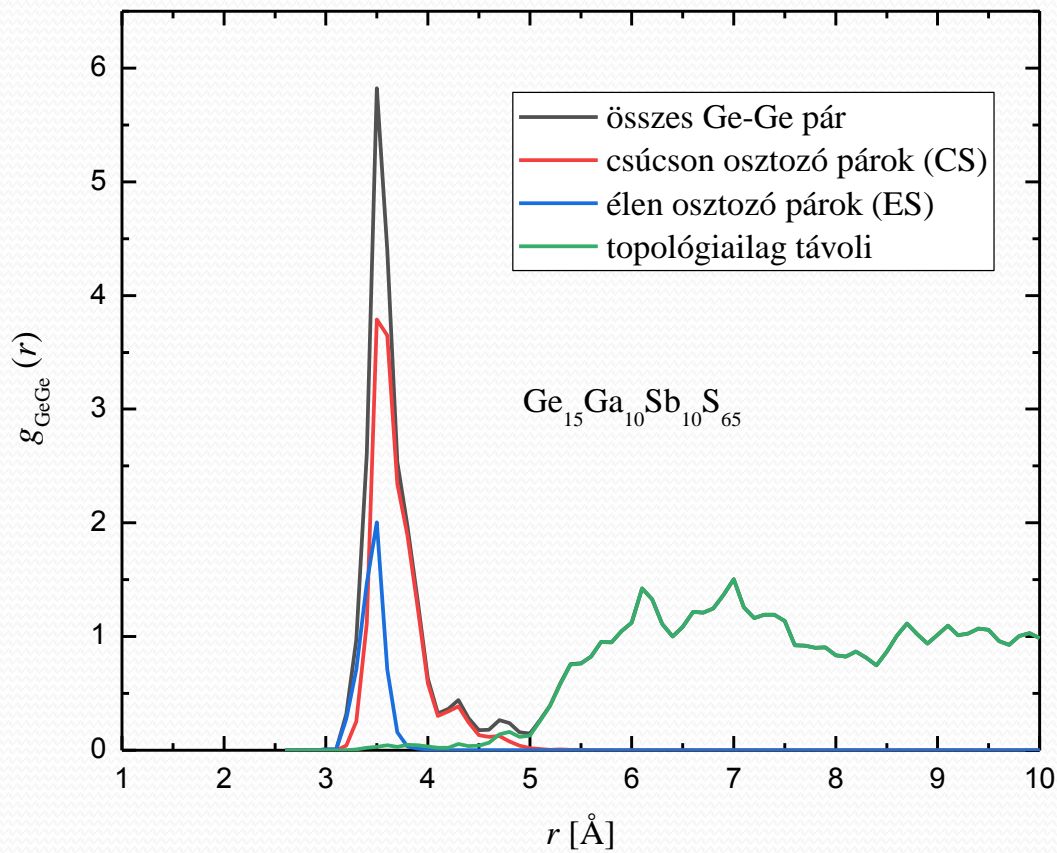
Parciális párkorrelációs függvények Ge-Sb-S



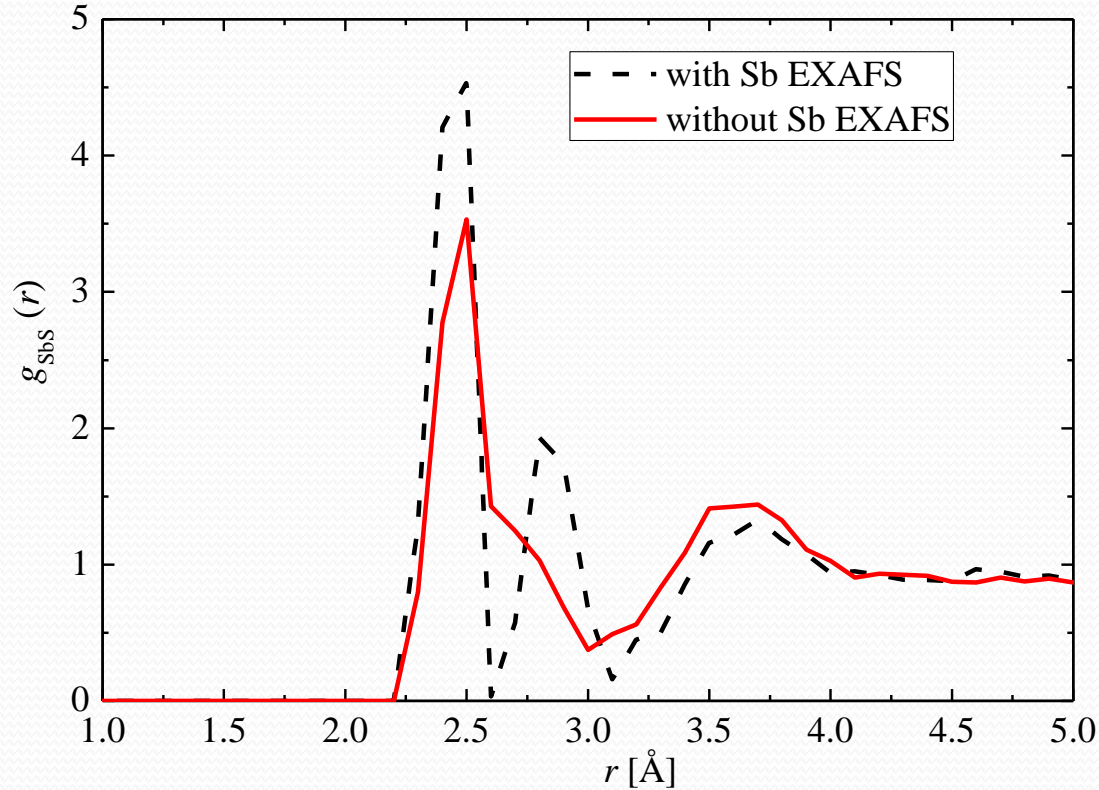
$g(r)$ -ek Ge-Ga-Sb-S



Kapcsolódó GeS_4 blokkok

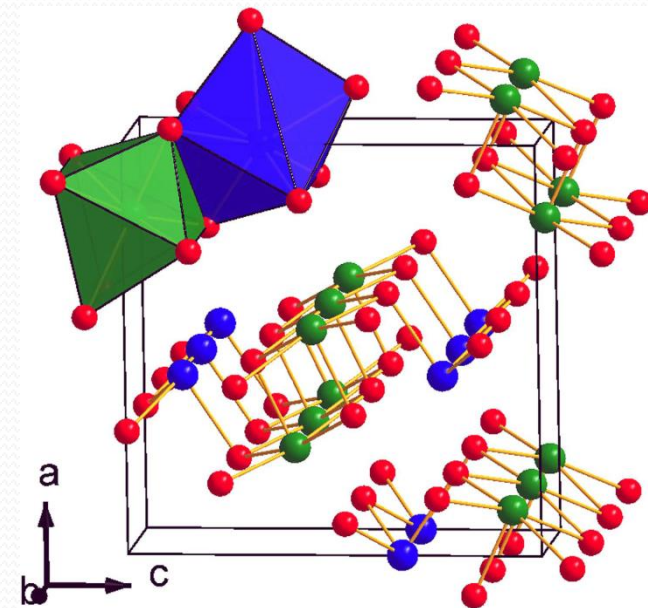


Hosszú Sb-S kötések



- hosszú Sb-S párok (0.3-0.4 \AA hosszabb, mint a kovalens kötéstávolság)
- Sb atomok egy részének több, mint 3 szomszédja van

Kristályos Sb_2S_3 (stibnit)
(Bayliss Z.Kristallogr.135,308(1972))

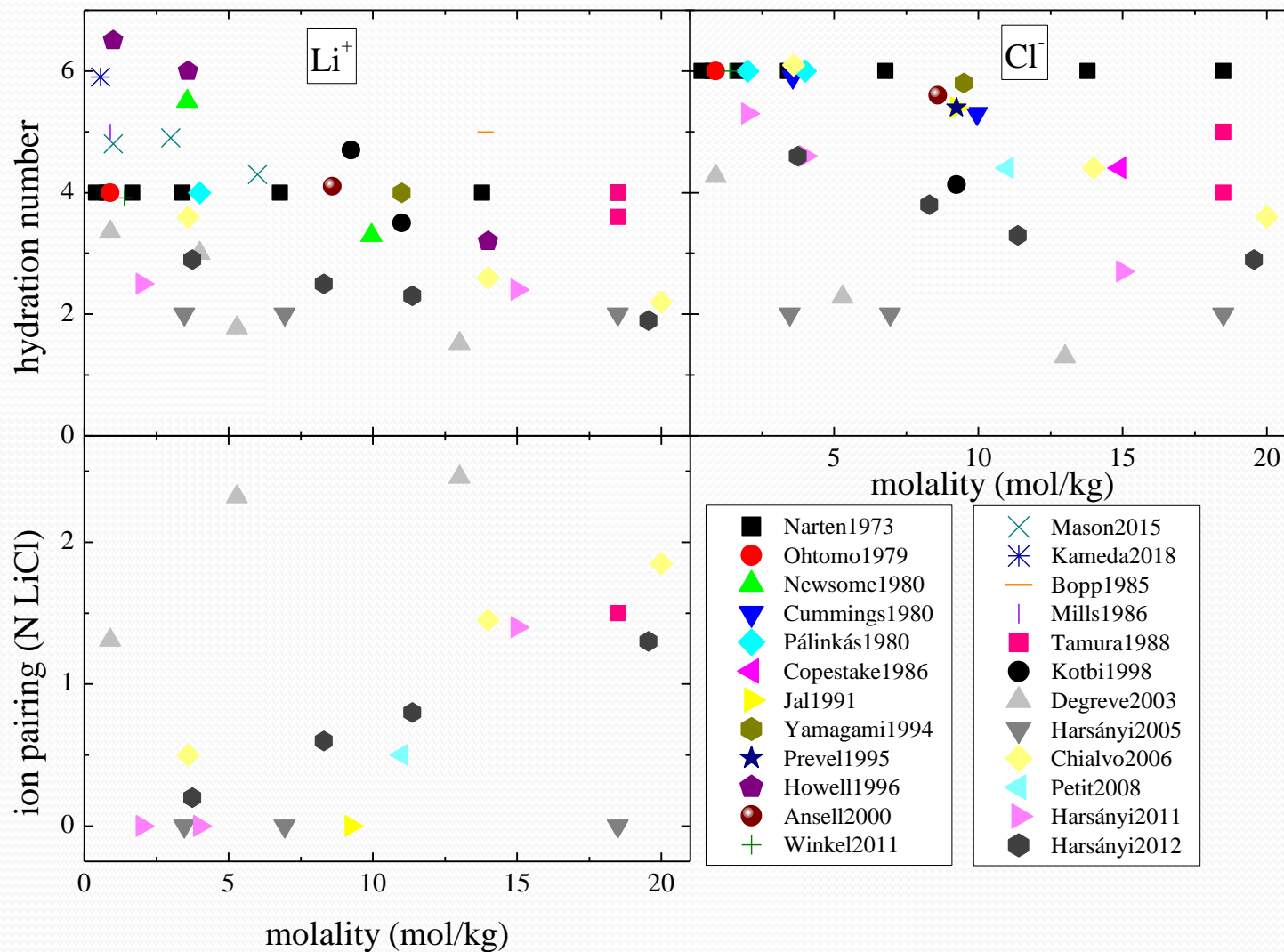


Ge tartalmú kalkogén üvegek

- Preferált kötések: Ge-S, Ga-S, Sb-S
- S-gazdagban S-S, S szegényben Ge-Sb is kell
- 8- N (Mott szabály) Ge, S követi
- Ga szomszédainak száma átlagosan 4
- Sb atomok egy részének több, mint 3 szomszéd
- GeS_4 , GaS_4 és SbS_x blokkokból felépülő hálózat
- Blokkok 1 (CS) vagy 2 (ES) S atomon kapcsolódnak

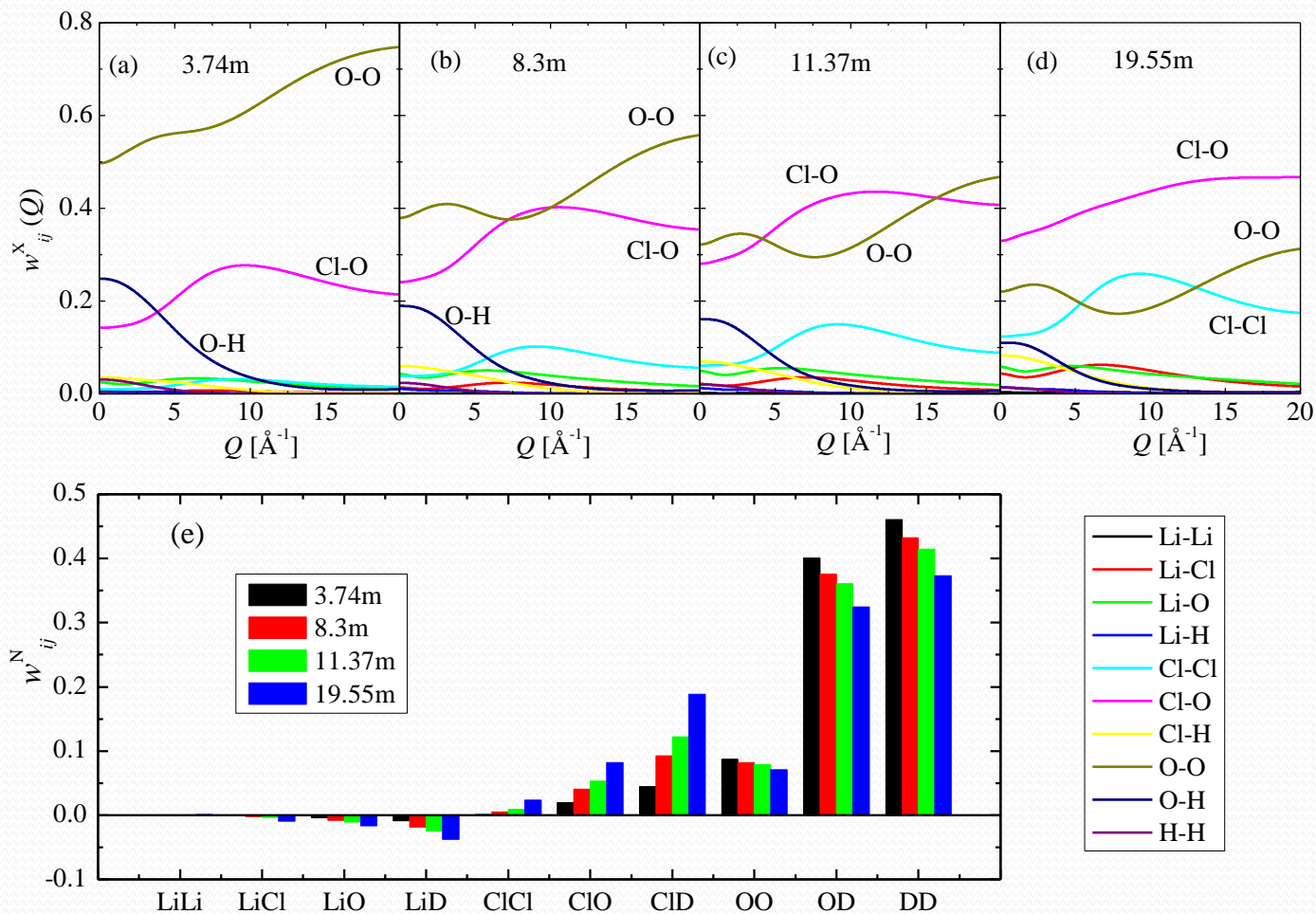
LiCl oldatok szerkezete

LiCl oldatok - előzmények



Nehézségek

- 4 komponens
- kis parciális súlyok (láthatatlan parciálisok)
- alacsony koncentráció
- MD: potenciálok
- RMC-vel is fentiek



Molekuláris dinamika szimulációk

- Potenciálok: Coulomb + 12-6 Lennard-Jones

- $$V_{ij}^{\text{NB}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- Paraméterek ionokra
- Víz modellek (SPC/E, TIP₄P, TIP₄PEw)
- Kombinációs szabályok (Lorentz-Berthelot, geometriai)
- 29 (+) paraméter készlet
- 4 koncentráció (Harsányi et al. J.Mol.Liq. 165, 94 (2012)) 3.74mol/kg-19.55mol/kg
- GROMACS, NVT (+sűrűséghez NpT), T=300K, 10000 atomos kocka dobozok, periodikus határfeltételek, 2 fs időlépés, 8 ns futások

Vizsgált potenciálok

Model	σ_{LiLi} [nm]	ϵ_{LiLi} [kJ/mol]	σ_{ClCl} [nm]	ϵ_{ClCl} [kJ/mol]	$q_{\text{Li}}/q_{\text{Cl}}[e]$	Comb. rule	Water model
Ch	0.126	26.1495	0.4417	0.4928	+ 1/− 1	geom	TIP4P
DS	0.1506	0.6904	0.4400	0.4184	+ 1/− 1	LB	SPC/E
JJ	0.2870	0.0021	0.4020	2.9706	+ 1/− 1	geom	TIP4P
JC-S	0.1409	1.4089	0.4830	0.0535	+ 1/− 1	LB	SPC/E
JC-T	0.1440	0.4351	0.4918	0.0488	+ 1/− 1	LB	TIP4PEw
HS-g	0.2880	0.0006	0.4520	0.4200	+ 1/− 1	geom	SPC/E
HM-g	0.1700	0.6500	0.4520	0.4200	+ 1/− 1	geom	SPC/E
HL-g	0.1630	1.5400	0.4520	0.4200	+ 1/− 1	geom	SPC/E
HS-LB	0.2870	0.0006	0.4400	0.4200	+ 1/− 1	LB	SPC/E
HM-LB	0.1470	0.6500	0.4400	0.4200	+ 1/− 1	LB	SPC/E
HL-LB	0.1370	1.5400	0.4400	0.4200	+ 1/− 1	LB	SPC/E
Gee	0.182	0.7	0.44	0.47	+ 1/− 1	mgeom	SPC/E
RH	0.3529	0.0007	0.3493	1.7625	+ 1/− 1	geom	SPC/E
RM	0.3078	0.0015	0.3771	1.1137	+ 1/− 1	geom	SPC/E
RL	0.2679	0.0035	0.4096	0.6785	+ 1/− 1	geom	SPC/E
RL-sLB	0.2679	0.0035	0.4096	0.6785	+ 1/− 1	sLB	SPC/E
MP-S	0.1715	0.2412	0.4612	0.1047	+ 1/− 1	LB	SPC/E
MP-T	0.1715	0.2412	0.4612	0.1047	+ 1/− 1	LB	TIP4PEw
DVH	0.1880	0.8314	0.4410	0.8314	+ 1/− 1	LB	SPC/E
RDVH	0.1880	1.6629	0.4410	1.6629	+ 1/− 1	LB	SPC/E
Li-HFE-S	0.2242	0.0115	0.4112	2.6931	+ 1/− 1	LB	SPC/E
Li-HFE-T	0.2184	0.0071	0.4136	2.7309	+ 1/− 1	LB	TIP4PEw
Li-IOD-S	0.2343	0.0249	0.3852	2.2240	+ 1/− 1	LB	SPC/E
Li-IOD-T	0.2343	0.0249	0.3852	2.2240	+ 1/− 1	LB	TIP4PEw
AqCh	0.2126	0.0765	0.4417	0.4928	+ 1/− 1	geom	SPC/E
PI	0.1800	0.0765	0.4100	0.4928	+ 0.75/− 0.75	LB	SPC/E
Ar	0.1440	0.4351	0.4918	0.0488	+ 1/− 1	mLB	TIP4PEw
SDG-S	0.1506	0.6945	0.402	2.9706	+ 1/− 1	LB	SPC/E
SDG-T	0.1506	0.6945	0.402	2.9706	+ 1/− 1	LB	TIP4P
	σ_{OO} [nm]	ϵ_{OO} [kJ/mol]	q_{H} [e]	$d_{\text{O-H}}$ [nm]	$\theta_{\text{H-O-H}}$ [deg]	$d_{\text{O-M}}$ [nm]	
SPC/E	0.3166	0.6502	+ 0.4238	0.1	109.47	−	
TIP4P	0.3154	0.6485	+ 0.52	0.09572	104.52	0.015	
TIP4PEw	0.3164	0.6809	+ 0.52422	0.09572	104.52	0.0125	

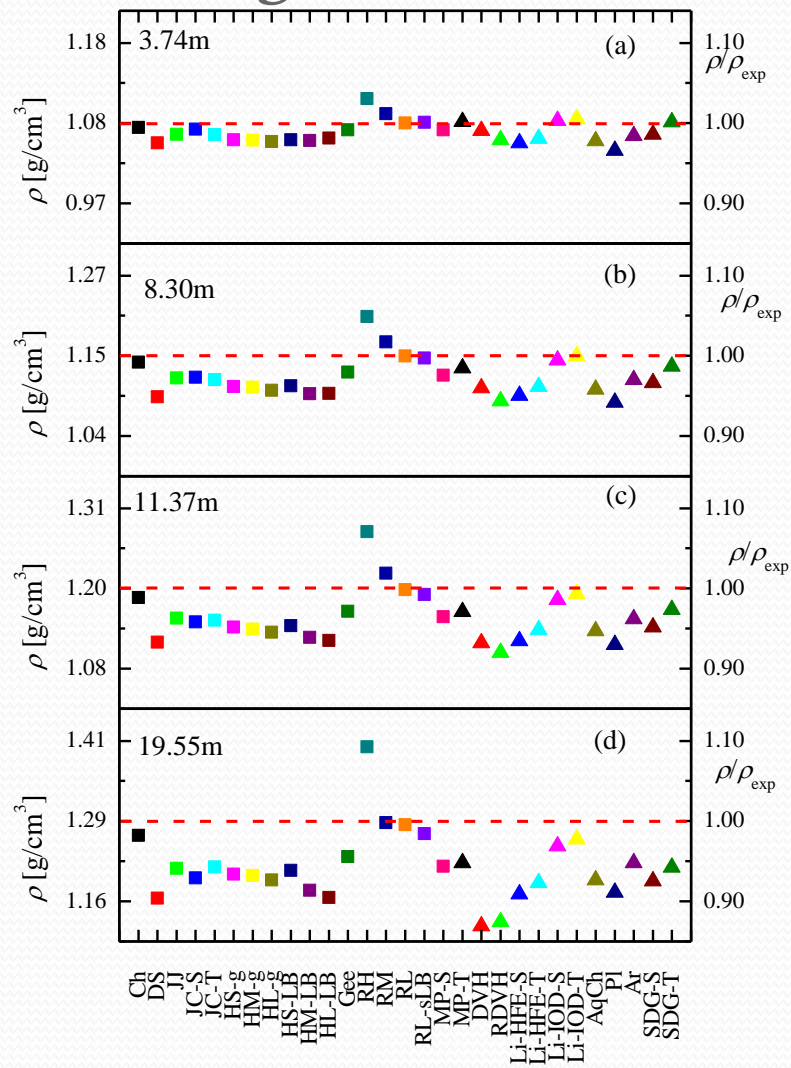
MD potenciálok összehasonlítása

- Sűrűség
- Sztatikus dielektromos állandó
- Diffúziós állandó (Li^+ , Cl^- , H_2O)
- Neutron és röntgendiffrakciós struktúra függvények
- Pethes J.Mol.Liq. 242, 845 (2017)

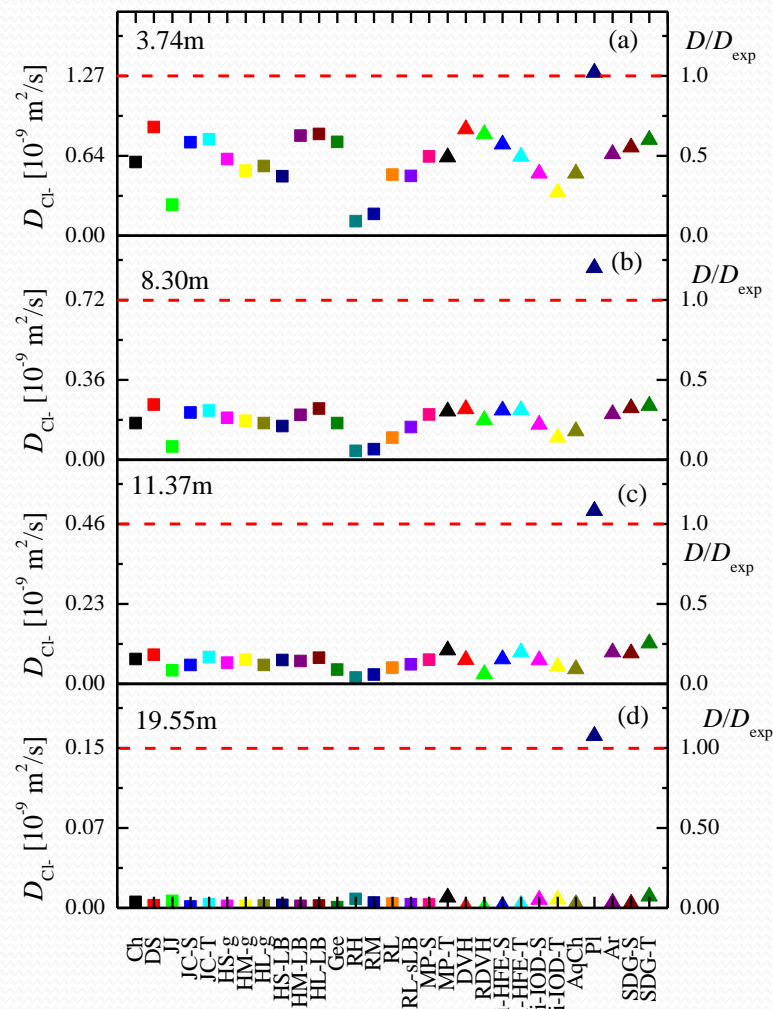
- Szerkezeti jellemzők ($g(r)$ -ek, koordinációs számok)
- Pethes arXiv:1803.08469, beküldve J.Mol.Liq.

MD összehasonlítás I.

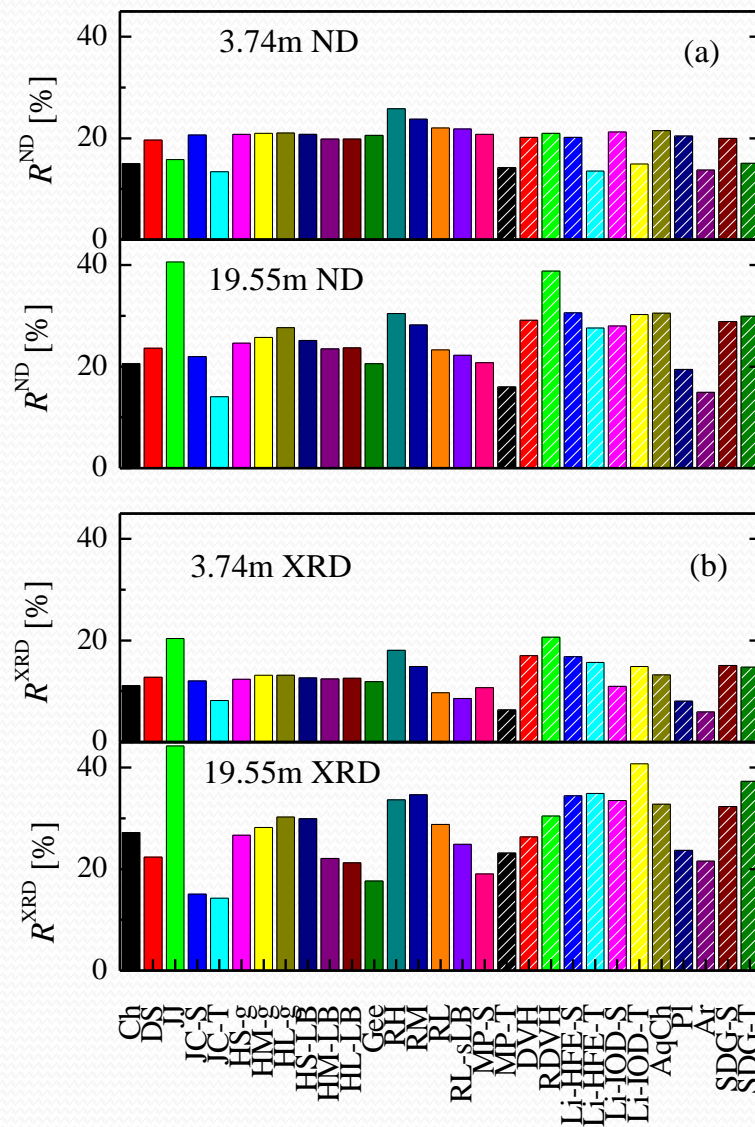
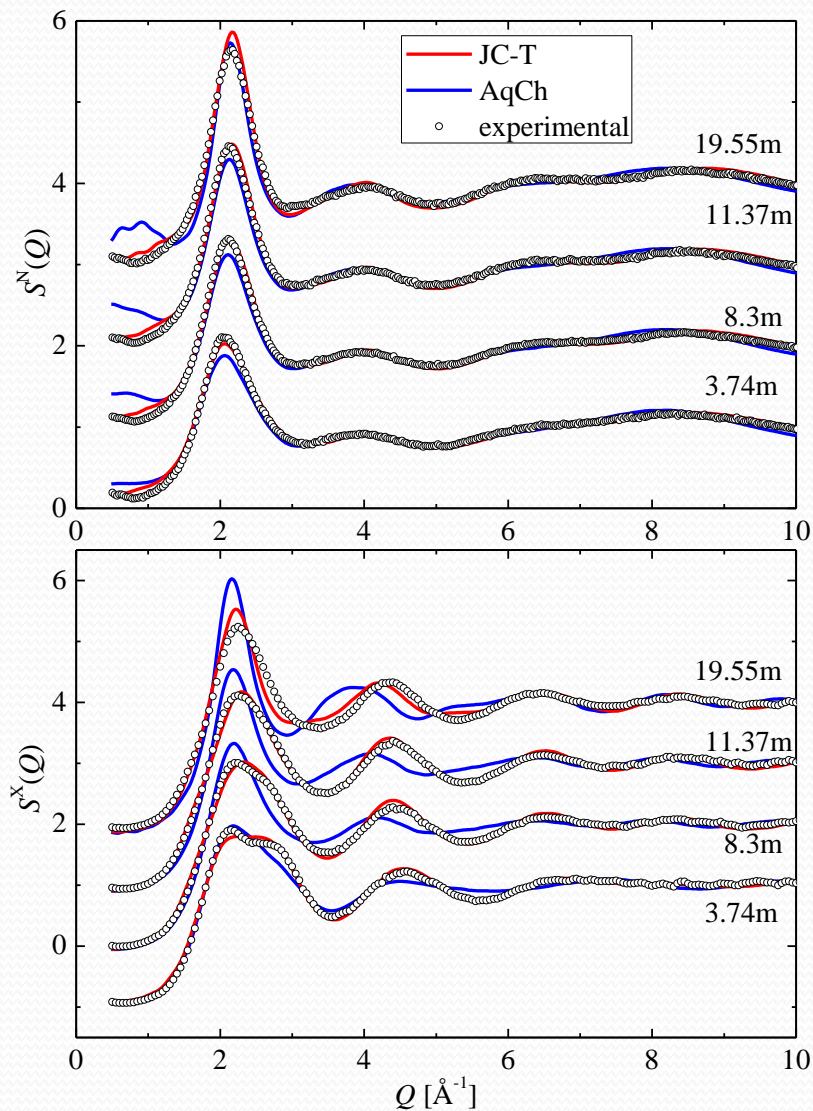
Sűrűség



Diffúziós állandó: Cl⁻

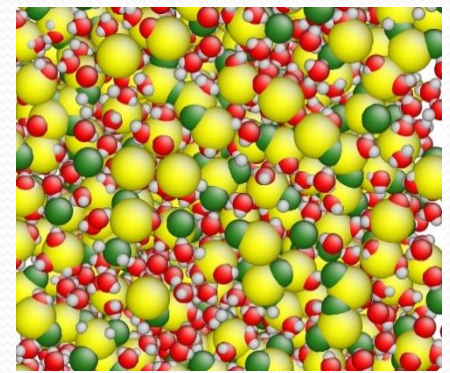
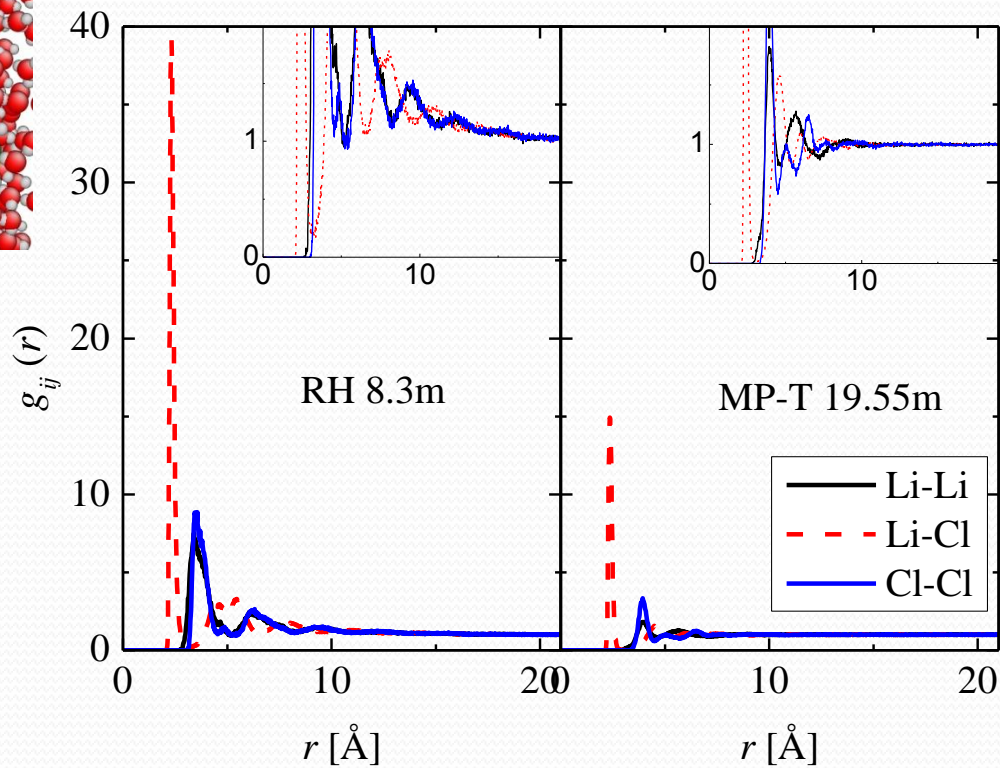
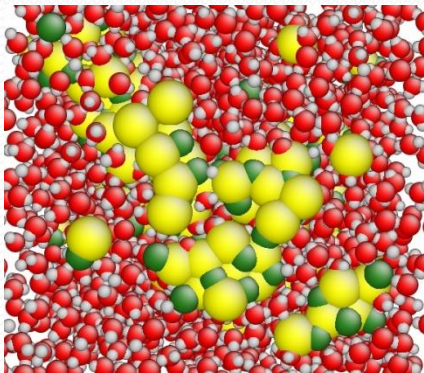


MD összehasonlítás II. ND és XRD $S(Q)$ -k

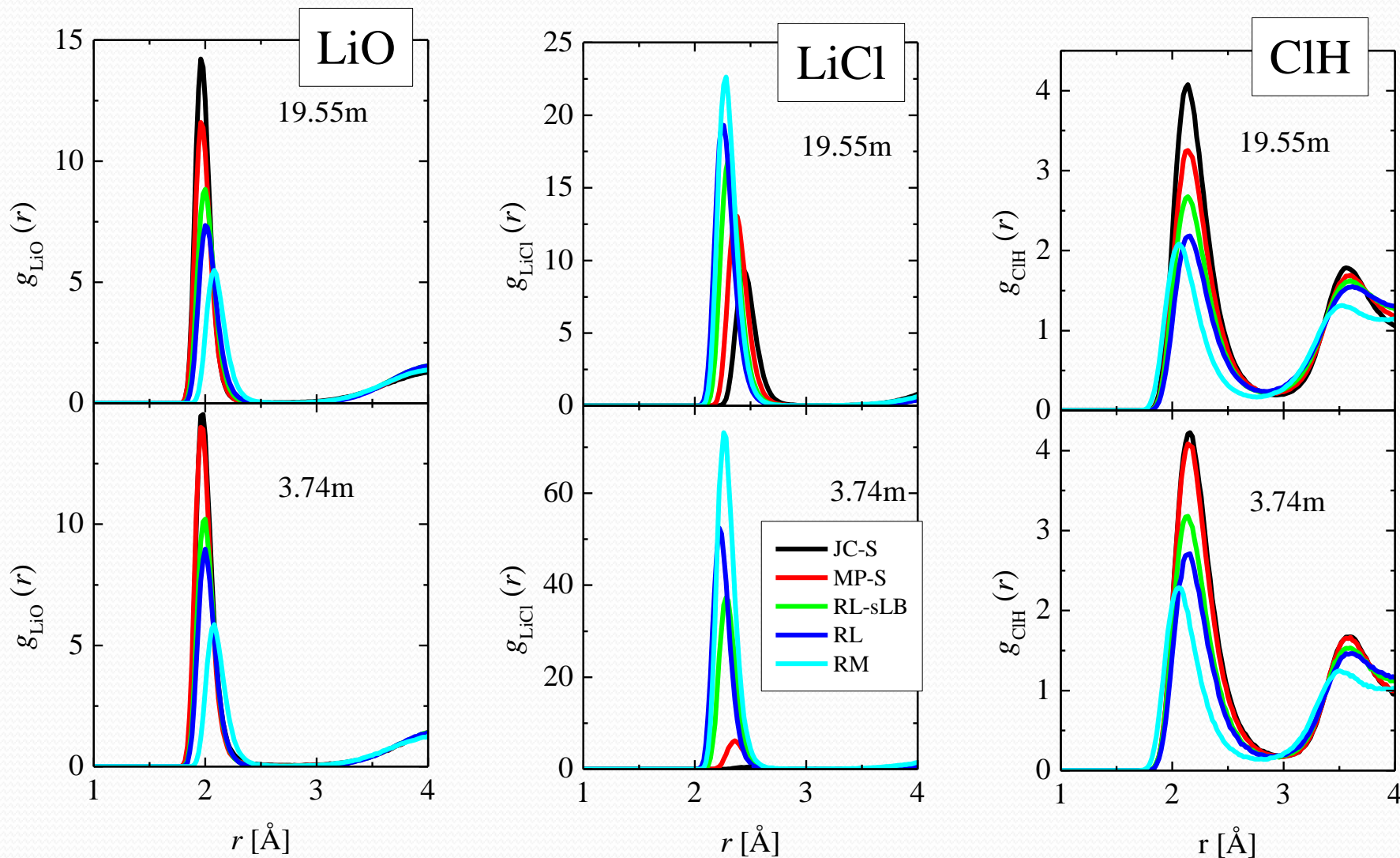


MD összehasonlítás III.

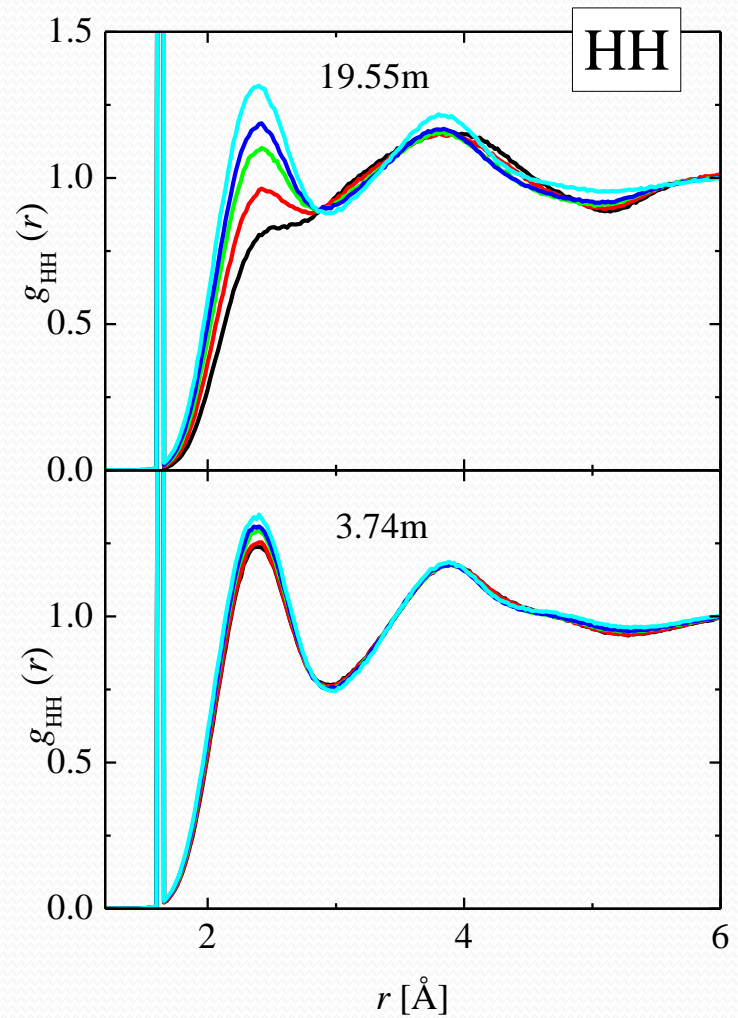
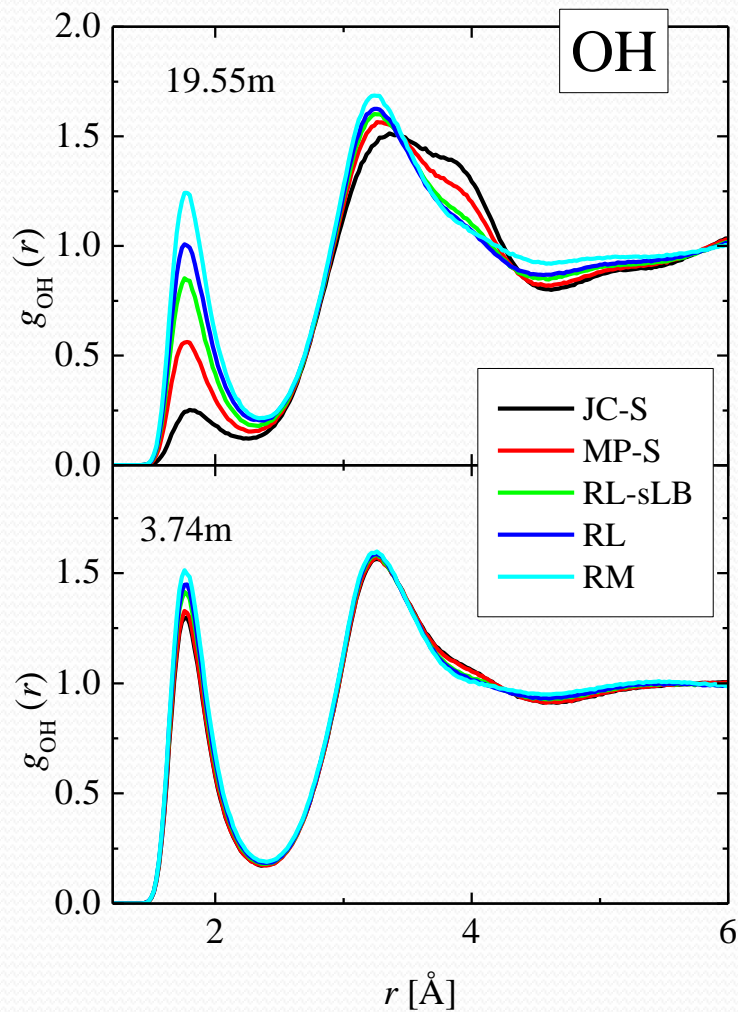
Szerkezet I. kicsapódás



Szerkezet II: Li^+ és Cl^- első koordinációs szférái

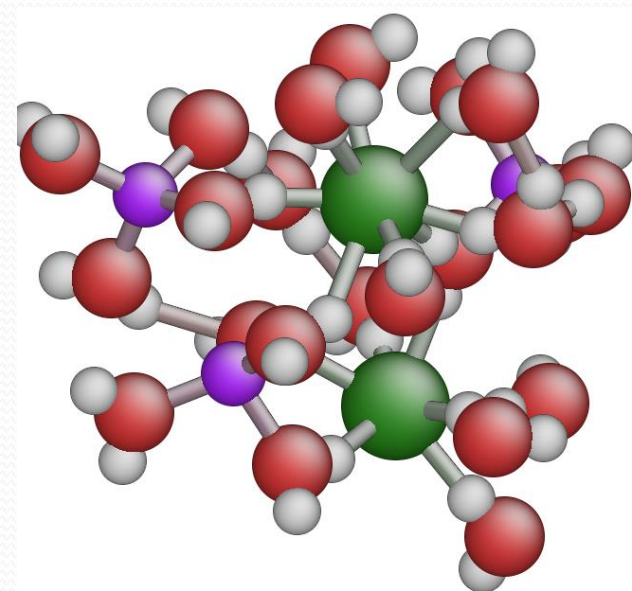
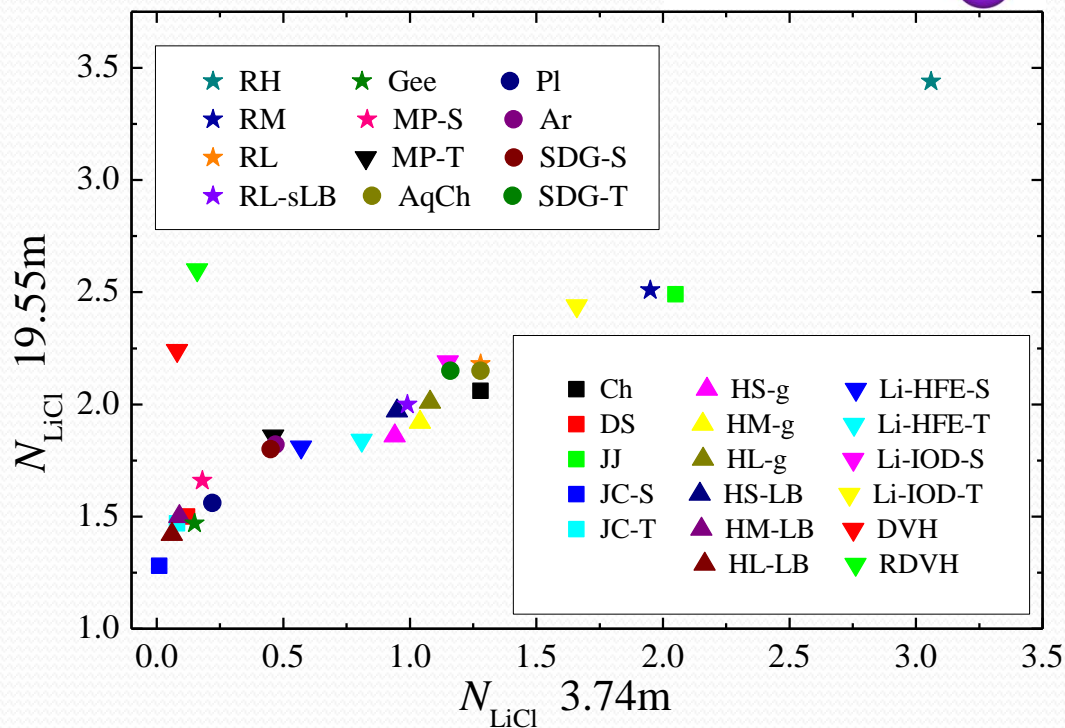
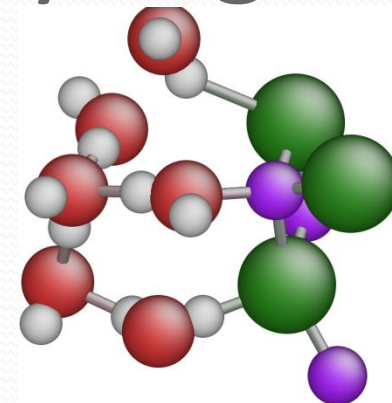


Szerkezet III. vízmolekulák környezete

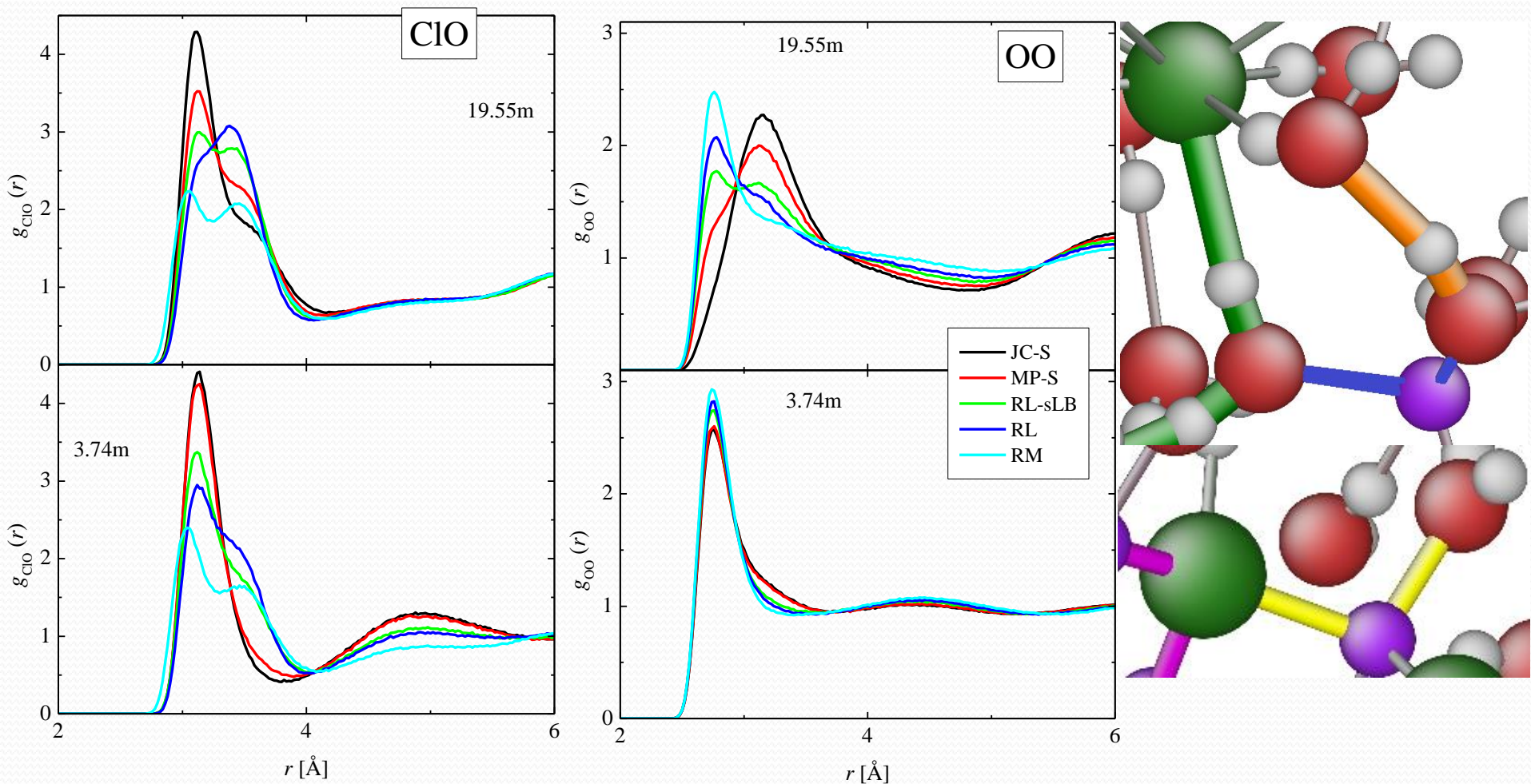


Szerkezet IV. Ionpárok mennyisége, koordinációs számok

- N_{LiCl} erősen potenciálfüggő
- $N_{\text{LiO}} + N_{\text{LiCl}} \approx 4$
- $2N_{\text{ClLi}} + N_{\text{ClH}} \approx 7$
- $2N_{\text{OLi}} + N_{\text{OH}}^{\text{inter}} \approx 2$



Szerkezet V. Második szomszédok. Cl-O és O-O $g(r)$ -ek

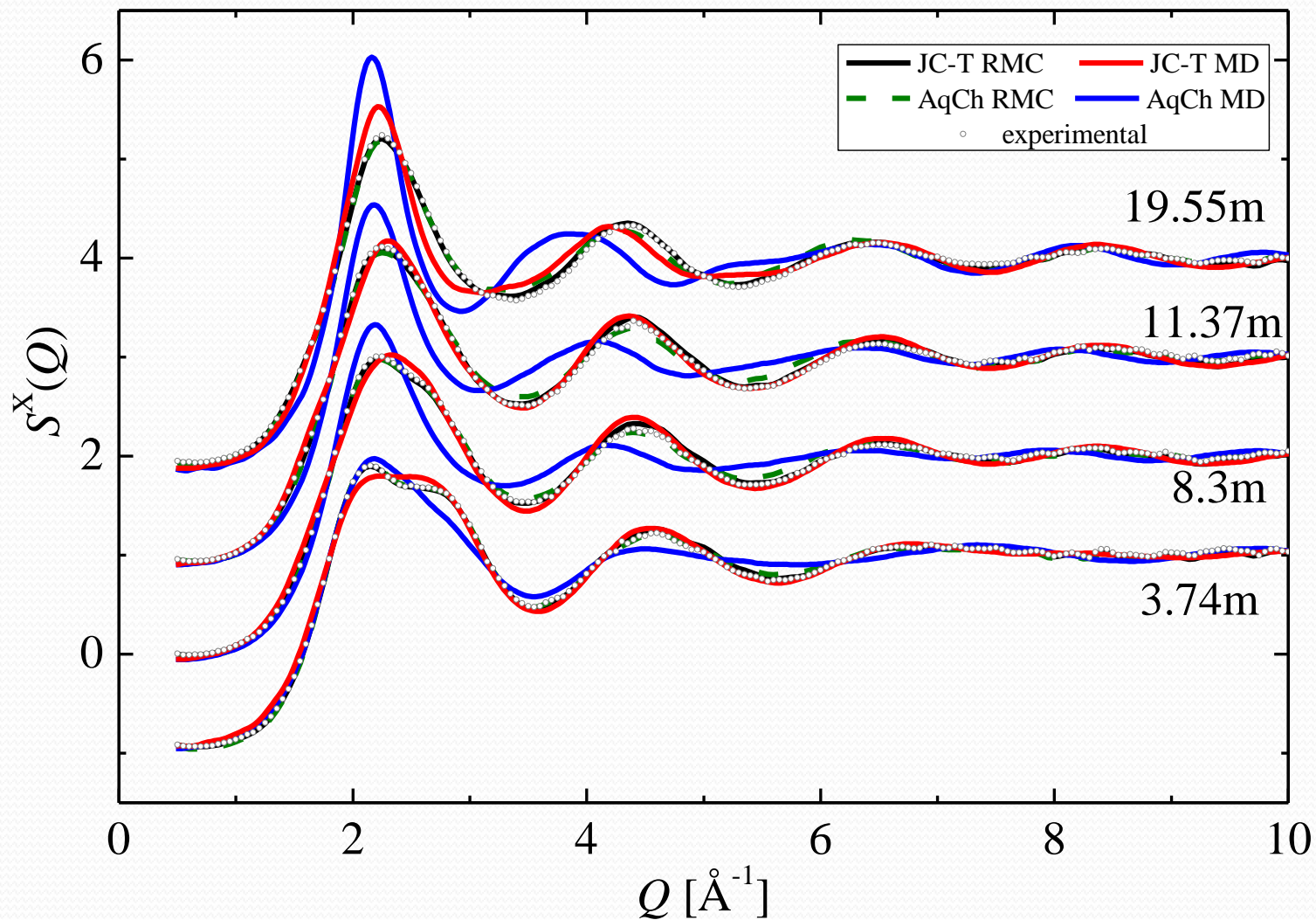


RMC szimulációk

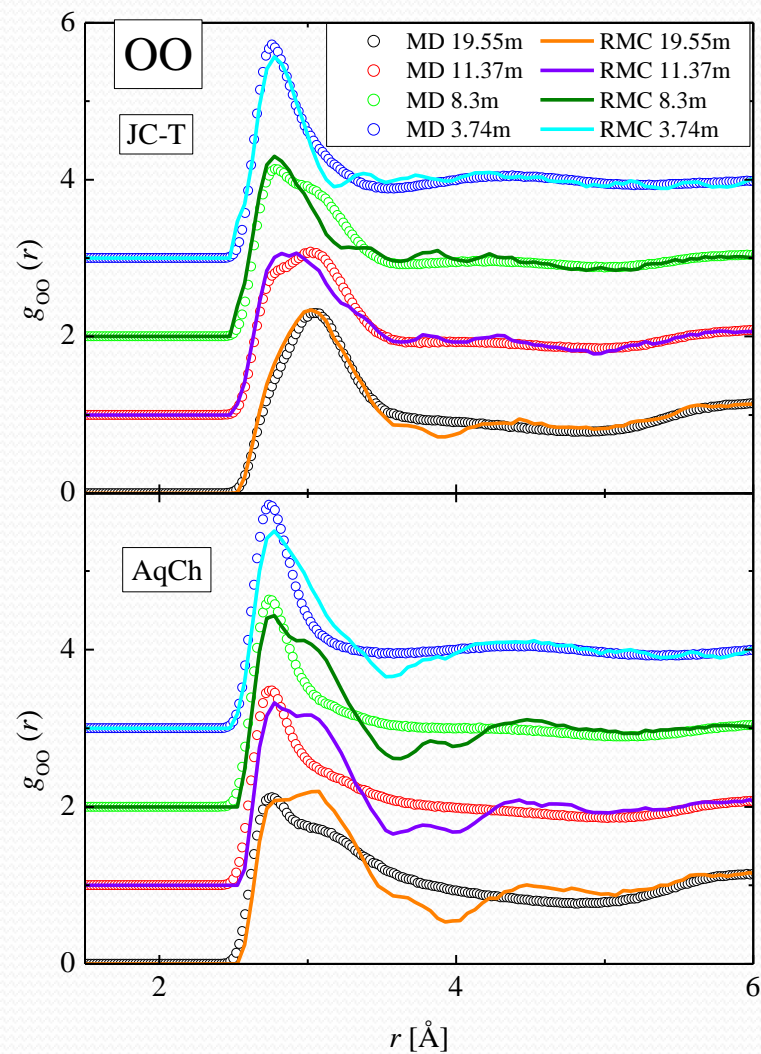
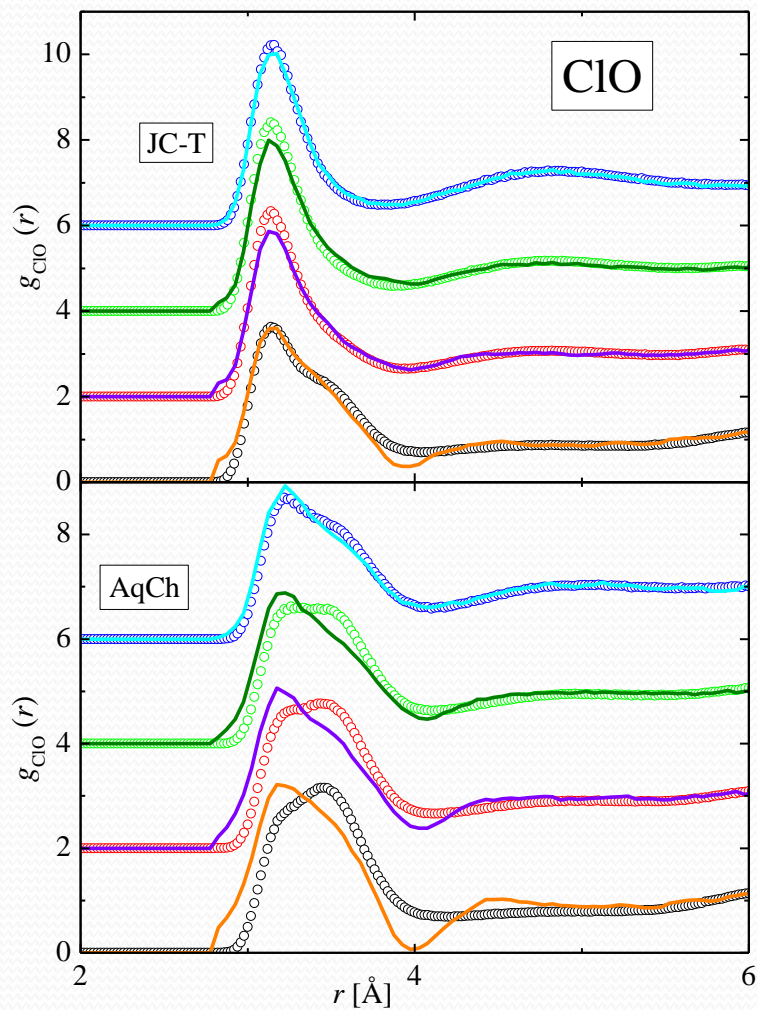
- RMC++
- FNC-vel (fix szomszédok kényszer) egybetartott vízmolekulák
- Illesztett görbék:
 - 10 g(r) MD futásokból
 - Intra HH g(r)
 - $S^N(Q)$, $S^X(Q)$ (Harsányi et al. J.Mol.Liq. 165, 94 (2012))
- 10000 atomos doboz (azonosan MD-hez)
- Azonos súlyozás, futási paraméterek minden MD modellhez

- R -faktorok összehasonlítása:
$$R = \frac{\sqrt{\sum_i (s^C(Q_i) - s^E(Q_i))^2}}{\sqrt{\sum_i (s^E(Q_i))^2}}$$

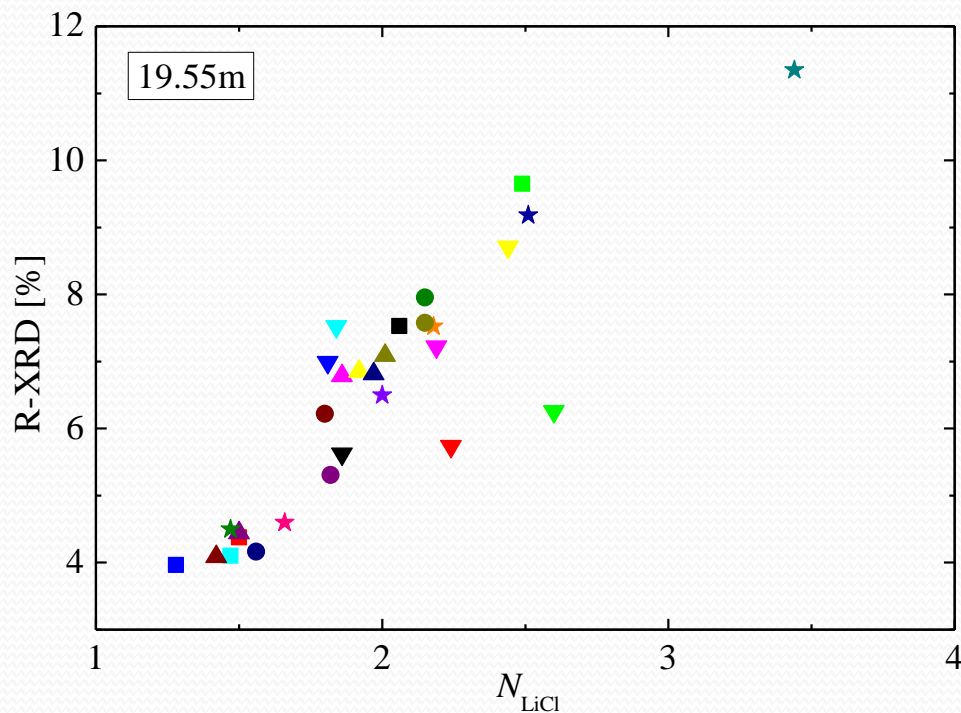
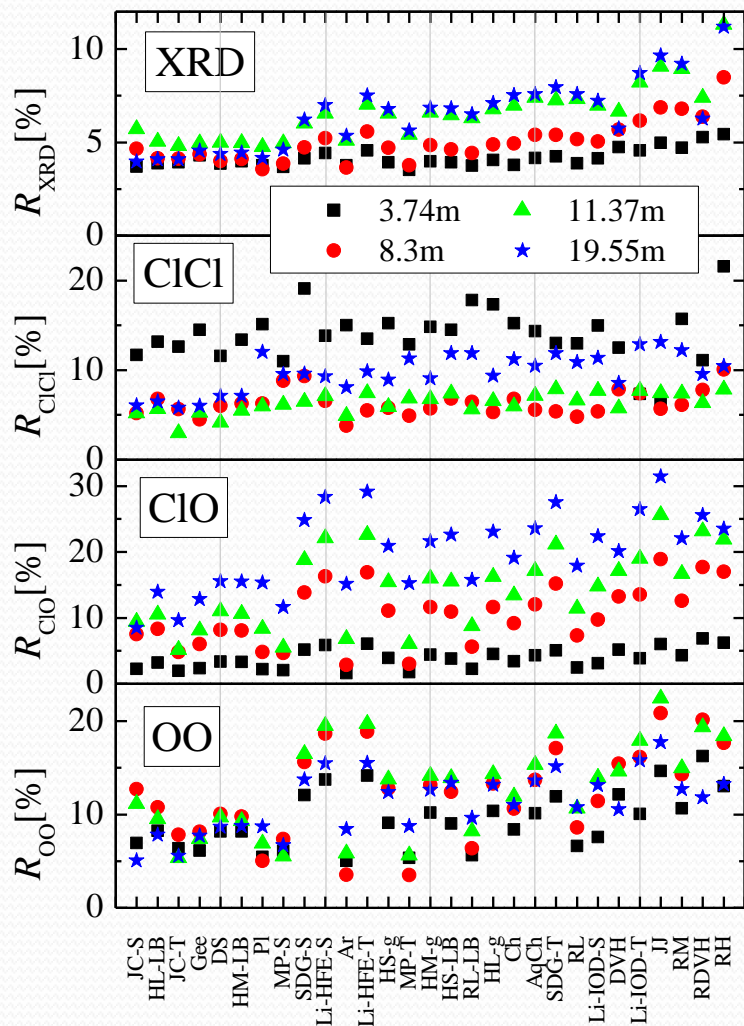
RMC illeszkedések I.



RMC illeszkedések II. kritikus $g(r)$ -ek



RMC illeszkedések N_{LiCl} függvényében



Tömény LiCl oldatok szerkezete

Összegzés

- Az ionpárok száma a koncentrációval nő, de csak annyira, hogy kielégítse az ionok koordinációs igényeit
- Li^+ körül tetraédesen elhelyezkedő O és Cl^- szomszédok, $N_{\text{LiO}} + N_{\text{LiCl}} \approx 4$
- Cl^- körül alacsonyabb koncentrációkban 7 H, amely 7 különböző vízmolekulához tartozik
- A koncentráció növelésével Cl^- körüli 2 H lecserélődik 1 Li^+ -ra, $2N_{\text{ClLi}} + N_{\text{ClH}} \approx 7$
- A vízmolekulák H-kötései egy O- Li^+ és/vagy 2 H- Cl^- párra cserélődnek a koncentráció növelésével, úgy, hogy $2N_{\text{OLi}} + N_{\text{OH}}^{\text{inter}} \approx 2$

Összefoglalás, kitekintés

- Amorf anyagok szerkezetvizsgálatának lehetőségei
- Kémiai rend Ge-Sb-S és Ge-Ga-Sb-S üvegekben
- Tömény LiCl oldatok szerkezete

- Folytatás :
 - Kalkogén üvegek: Te tartalmúak
 - Ionos oldatok: CsCl, CsF, CsI, ...
 - Más oldószerek (pl. alkoholok), ionok egyéb oldószerekben

7. RMC konferencia Budapest, 2018.09.20-22.

Kapcsolódó publikációk

Üvegek

1. Pethes et al. J. All. Comp. 623, 454 (2015)
 2. Pethes et al. J. All. Comp. 651, 578 (2015)
 3. Pethes et al. J. All. Comp. 673, 149 (2016)
 4. Pethes et al. J. Phys. Chem. B 120, 9204 (2016)
 5. Pethes et al. Phys.Scr. 91, 104004 (2016)
 6. Pethes et al. J.Non-Cryst.Solids 484, 49 (2018)
- előkészületben:
 - Pethes et al. Atomic level structure of Ge-Sb-S glasses: chemical short range order and long Sb-S bonds

Molekuláris folyadékok

1. Pethes,Pusztai J.Mol.Liq. 212, 111 (2015)
 2. Pethes,Pusztai J.Chem.Phys. 146, 064506 (2017)
 3. Pethes J.Mol.Liq. 242, 845 (2017)
- folyamatban:
 - Pethes arXiv:1803.08469, beküldve: J.Mol.Liq.-hez
 - Pethes et al. X-ray diffraction and computer simulation studies of the structure of liquid aliphatic aldehydes: from propanal to nonanal, beküldve: Phys.StatusSolidiB
 - Pethes et al. Unexpected composition dependence of the first sharp diffraction peak in an alcohol-aldehyde liquid mixture: *n*-pentanol and pentanal, beküldve: Phys.StatusSolidiB
 - Bakó,Pethes,Pothoczki,Pusztai arXiv:1803.06660, beküldve: J.Mol.Liq.-hez