

**SZERKEZETI RENDEZETLENSÉG VIZSGÁLATA
NEUTRONDIFFRAKCIÓVAL ÉS SZÁMÍTÓGÉPES
SZIMULÁCIÓVAL**
PhD értekezés

TEMLEITNER LÁSZLÓ

Témavezető: Dr. PUSZTAI LÁSZLÓ

**MTA SZFKI
2007**

Nyilatkozat

Alulírott Temleitner László kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2007. január 29.

Aláírás

A dolgozat bírálatai és a védésről készült jegyzőkönyv a későbbiekben a Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem Természettudományi Karának Dékáni Hivatalában lesz elérhető.

Tartalomjegyzék

Nyilatkozat	I
Előszó	1
Köszönetnyilvánítás	2
1. Bevezetés	3
1.1. Szerkezeti rendezetlenség folyadék fázisban	3
1.2. Rendezetlen, kondenzált anyagok szerkezetét jellemző függvények, mennyiségek	4
1.2.1. Van Hove korrelációs formalizmus	4
1.2.2. Az izotróp statikus szerkezet korrelációs függvényei	5
1.3. A neutrondiffrakció alapjai	7
1.3.1. Neutrondiffrakciós kísérleti eredmények kiértékelésének módszere	10
1.4. A Reverse Monte Carlo módszer alapjai	12
2. Lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása	16
2.0.1. Lineáris molekulákból álló folyadékok korrelációinak leírása	16
2.0.2. Az általánosan használt számítási eljárás részletei	18
2.1. A nagy nyomású folyékony nitrogén (N_2) és oxigén (O_2) szerkezete	18
2.1.1. Irodalmi áttekintés	18
2.1.2. Az elvégzett szimulációk részletei	19
2.1.3. Szerkezetvizsgálat a molekulák tömegközéppontjai és lokális orientációi alapján. Merevgömbi modellek alkalmazhatósága.	22
2.1.4. Összefoglalás	29
2.2. A folyékony szén-monoxid (CO) szerkezetvizsgálata	30
2.2.1. Irodalmi áttekintés	30
2.2.2. Az elvégzett szimulációk részletei	30
2.2.3. Molekulacentrumok pozíciói közötti és orientációs korrelációk	33
2.2.4. Összefoglaló	35
2.3. A folyékony nitrogén-monoxid (NO) szerkezetvizsgálata	36
2.3.1. Irodalmi áttekintés	36
2.3.2. Az elvégzett szimulációk részletei	36
2.3.3. Molekulacentrumok pozíciói közötti és orientációs korrelációk	39
2.3.4. Összefoglaló	42
2.4. A folyadék, szuperkritikus fluid és gáz állapotú szén-dioxid (CO_2) szerkezetvizsgálata .	42
2.4.1. Irodalmi áttekintés	42
2.4.2. Az elvégzett szimulációk részletei	45
2.4.3. Orientációs korrelációk vizsgálata	53
2.4.4. Sűrűségfluktuációk	58
2.4.5. Összefoglaló	58
3. A víz (H_2O) szerkezetvizsgálata polarizált neutronokkal	60
3.1. Irodalmi áttekintés	60
3.2. A H_2O szórási függvényének mérése polarizációs analízissel	62
3.3. Az elvégzett szimulációk részletei	63
3.4. A parciális párkorrelációs függvények elemzése és első szomszéd kötősszög-eloszlások .	65

4. Összefoglaló	69
4.1. Lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása	69
4.2. A víz (H_2O) szerkezetvizsgálata polarizált neutronokkal	70
Irodalomjegyzék	72
Saját közlemények	76
Táblázatok jegyzéke	77
Ábrák jegyzéke	78
Mellékletek	80
Abstract	80
Summary of PhD thesis	81
PhD értekezés összefoglaló	82

Előszó

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 a statikus szerkezetet a folyadék fázisban kell leírnunk.

Azonban ha feltesszük a kérdést, hogy ismerjük-e akárcsak az egyszerű molekuláris folyadékok statikus szerkezetét — a legegyszerűbb, kevés komponensből álló homogén rendszereket, ahol a molekulák kölcsönös orientációja a legkönnyebben tanulmányozható —, a válasz: nem. A legtöbb esetben sajnos hasonló választ kapunk, ha arra kérdezzük rá, hogy elméletileg jól leírhatóak-e.

Emiatt tanulmányozásukban fontos szerepet játszanak a kísérleti módszerek, így a mikroszkopikus szerkezetéről direkt információt szolgáltató (röntgen, neutron) diffrakció. Ha több kémiai komponensből áll az anyag, akkor lényeges, hogy a komponensek szórásban való részvételi arányát megváltoztassuk — anélkül, hogy a mintában levő komponensek kémiai koncentrációja megváltozna —, erre szolgál a kontrasztképzés. Ezt neutroondiffrakció esetében izotóphelyettesítéssel (egy elem izotópjainak különböző a szórási hossza), valamint a neutronok polarizálásával (a vizsgált anyag és a neutron mágneses momentumának kölcsönhatása révén), röntgendiffrakció esetében pedig az egyik komponens abszorpciójának élénél magasabb energián elvégzett ún. anomális röntgenszórás segítségével történhet.

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 parciális párkorrelációs 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 ([1]). 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.

A fentebb bemutatott kutatási programhoz (és célhoz) az eddigieken kívül szervesen kapcsolódó kutatási iránya volt annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy a statikus szerkezet mennyiben különbözik a különböző termodinamikai állapotokban (esetleg fázisokban).

A fentebb vázolt úton elindulva diplomamunkámban ([S2]) egyrészt a mások által már közölt neutroondiffrakciós mérési adatok alapján a kétatomos, azonos atomú molekuláris folyadékok szerkezetét, orientációs korrelációit tanulmányoztam RMC módszerrel. Másrészt az ^1H neutroondiffrakciós vizsgálatánál fellépő — szerkezeti információt nem hordozó, de nagy hatáskeresztmetszettel rendelkező — rugalmatlan, inkohereus szórás korrekciójára az RMC-eljárás alkalmazása közben egy Q -ban másodfokú polinomot javasoltam, amely alapján megpróbáltam a bromoform (CHBr_3) szerkezetét leírni.

A diplomamunkámhoz hasonlóan értekezésemben is két témakörben elért eredményeimet ismertetem. Az első témakörön belül a lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetét vizsgálom, a másodikban pedig a víz szerkezetének vizsgálatában elért eredményeimet mutatom be. A lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetének tanulmányozása azért került egy témakörbe, mert a szerkezetvizsgálat módszere közel azonos volt mindegyik vizsgált folyadék esetében: előbb az elemzést atomi, majd utána molekuláris szinten végeztem el — utóbbi tartalmazta az orientációs korrelációk vizsgálatát néhány kiválasztott relatív orientáció alapján. A második témakör középpontjában a H_2O , mint kétkomponensű, nemlineáris molekulákból álló anyag állt.

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 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 kérdés az, hogy mennyi a H-kötés távolsága. Itt a fő nehézség, hogy a szerkezet minél pontosabb meghatározásához a 1H_2O neutrontdiffrakciós 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 neutrontdiffrakciós polarizációs analízissel lehetséges.

Az értekezés négy fejezetből áll. Az első fejezetben a folyadék fázisban található főbb szerkezeti rendezetlenségeket, leírásuk módját ismertetem. Ugyanitt mutatom be a diffrakciós mérések által mérhető kísérleti mennyiségek, és a kondenzált anyagok szerkezetét jellemző korrelációs függvények közötti kapcsolatot, valamint rendezetlen rendszerek esetében egy diffrakciós kísérlet megvalósításának lépéseit is. Ezt követi a Reverse Monte Carlo módszer részletes ismertetése — a folyadékok diffrakciós mérési eredményen alapuló szerkezetvizsgálatához használt általános séma bemutatására is itt kerül sor. A második fejezetben a lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetvizsgálatában elért eredményeimet ismertetem. A harmadik fejezetben a víz, mint folyadék szerkezetének meghatározásában elért eredményeim bemutatására kerül sor. Végezetül a negyedik fejezetben foglalom össze az elért eredményeket.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném ezúton köszönetemet kifejezni azon személyek és intézmények iránt, akik szakmailag és/vagy anyagilag hozzájárultak ahhoz, hogy a fenti kutatási programot végezhessem, a közben felmerült ismereteket megszerezhessem, és ezen értekezés a jelenlegi formájában elkészüljön.

1. fejezet

Bevezetés

Ebben a fejezetben az értekezés tárgyát képező anyagok körét, fizikai leírásuk módját ismertetem. Ugyancsak itt kerítek sort a szerkezetük atomi léptékű megismerését lehetővé tevő diffrakció, és a hozzá kapcsolódó szimulációs technika alapjainak tárgyalására is.

Az első alfejezet témája a folyadék fázisban jelen lévő rendezetlenség főbb megjelenési formáinak összefoglaló ismertetése.

Mivel munkásságom célja a mikroszkopikus szerkezet megismerése, ezért a második alfejezetben az anyagok rendezetlen fázisában felvett statikus és dinamikus szerkezetének leírására alkalmas mennyiségeket, korrelációs függvényeket mutatok be. Itt kerítek sort a diffrakciós kísérletek által mérhető, a szerkezethez közelebb álló függvények bevezetésére is.

A harmadik alfejezet témája a diffrakció, ezen belül a neutrontdiffrakció. Ebben ismertetem, hogy melyek a diffrakciós kísérletekben mérhető mennyiségek, s azok milyen kapcsolatban vannak az előző alfejezetben tárgyalt, szerkezetre jellemző függvényekkel. A rendezetlenség neutrontdiffrakciós vizsgálatához használatos mérés technikai eljárást is itt mutatom be.

Az utolsó alfejezet tárgya a rendezetlen kondenzált anyagok diffrakciós adataival konzisztens részecskekonfigurációkat szolgáltató módszer — az RMC-eljárás részletes ismertetése.

1.1. Szerkezeti rendezetlenség folyadék fázisban

A szerkezeti rendezetlenség tág határok között változik a végtelen, ideális kristálytól az ideális gázig. Előbbit a translációs szimmetria megléte, és egy végtelen, periodikus potenciál, utóbbit pedig a rend teljes hiánya, és az ütközések következtében fellépő kinetikus energia változása jellemzi. Ezen ideális állapotok azonban *közelítései* az anyag kristályos szilárd, illetve gáz fázisának, hiszen a valóságban a kristályokban szerkezeti rendezetlenségek (pl. hibahelyek) jelennek meg, a gáz állapotban lévő anyag molekuláinak pedig térbeli kiterjedésük van. Mindazonáltal ezeken a fázisokon a valóságos helyzet közelítő leírására elméleti eszközök rendelkezésre állnak.

Az amorf, és a folyadék állapotokra a fentiekkel szemben nem létezik egységesen kialakult elméleti leírás. Emiatt a kísérleteknek, s eredményeinek megfelelő értelmezése nagy fontossággal bír ezen a területen. A folyadékokról általánosságban elmondható, hogy bennük a rend lokálisnak tekinthető, míg az amorf anyagokban lokális, és/vagy középtávú rend alakul ki.

Az atomnak azonban nemcsak térbeli helye van¹, hanem spinje és mágneses momentuma is. Az anyagnak így mágneses szempontból különböző rendezett (ferro, ferri, anti-ferromágneses) és rendezetlen fázisai is vannak (pl. paramágnesség).

Mivel az értekezésben poláris és apoláris molekulákból álló, továbbá hidrogén-híd kötést tartalmazó molekuláris *folyadékok* szerkezetéről lesz szó, a rendezetlenség főbb típusait csak erre a fázisra mutatom be.

A folyadékokat sokféleképpen lehet csoportosítani — például az alkotó egységek (atomok, ionok, molekulák) közötti — *intermolekuláris* — kölcsönhatás alapján ([2]), s lehet az alkotó egységek szerint is²:

¹Természetesen a Heisenberg-féle határozatlansági reláció szerinti pontosságig meghatározva.

²Zárójelben az intermolekuláris erőket meghatározó kölcsönhatás áll.

- *Atomos*: nemesgáz-atomokból (van der Waals-kölcsönhatás), vagy fémek atomjaiból (Coulomb kölcsönhatás: fémes kötés) álló folyadékok.
- *Ionos*: sóoldadékok (Coulomb-kölcsönhatás).
- *Molekuláris*: poláris, apoláris és H-kötést tartalmazó molekulákból, valamint makromolekulákból álló folyadékok.

Molekuláris folyadékok esetében a folyadékot alkotó molekulák közötti kölcsönhatásokban szerepet játszik a van der Waals-kölcsönhatás, a molekula multipól-momentumai, valamint az esetleg jelenlévő hidrogén-kötései is [2]. Ezek a kölcsönhatások a molekulapárok orientációjainak preferálttá válását okozhatják.

A rendezetlenség kísérleti tanulmányozása atomi nagyságrendben elsősorban diffrakcióval – mint az egyetlen közvetlenül információt szolgáltató módszerrel –, spektroszkópiával, rezonancia-módszerekkel és mikroszkópiával valósulhat meg.

1.2. Rendezetlen, kondenzált anyagok szerkezetét jellemző függvények, mennyiségek

Ebben az alfejezetben bevezetem a nem mágneses, rendezetlen anyagok szerkezetét jellemző főbb mennyiségeket, függvényeket. Az itt található fogalmak definiálásához felhasználtam [3] bevezető részét, valamint [4]-t és [5]-t is. Megjegyzem azonban, hogy a szakirodalomban gyakori, hogy *egykomponensű* anyagokra adják meg a függvények definícióját (ez alól [6] jelent kivételt, azonban másként definiálja az ún. *parciális függvényeket*, mint ahogyan azt az RMC-t megvalósító eljárás használja), így az általánosításokat *többkomponensű* anyagokra az említett két mű segítségével végeztem.

Mivel a molekuláris folyadékok *makroszkopikusan* izotrópok, és nem mutatnak hosszú távú rendezettséget, ezért a térbeli eloszlás leírása csak korrelációs függvénnyel lehetséges.

Az alábbi leírás során parciális függvényeket ($K_{xy}(\dots)$, illetve $K_x(\dots)$) fogok definiálni, amelyekből a teljes függvényt (K) a következő összeg eredményeként állíthatjuk elő:

$$\begin{aligned} K(\dots) &= \sum_{x,y} c_x c_y K_{xy}(\dots) \\ K(\dots) &= \sum_x c_x K_x(\dots), \end{aligned} \tag{1.1}$$

ahol a c az indexelő részecskék koncentrációját jelenti.

1.2.1. Van Hove korrelációs formalizmus

A legáltalánosabb, dinamikát is leíró kéttest-korrelációs függvény a *Van Hove korrelációs függvény* ([7] alapján):

$$G_{xy}(\vec{r}, t) = \frac{N}{N_x N_y} \sum_{\substack{j \in x \\ l \in y}}^{N_x, N_y} \int \left\langle \delta(\vec{r} + \vec{R}_j(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{R}_l(t)) \right\rangle d\vec{r}', \tag{1.2}$$

ahol N a vizsgált részecskék, N_x , N_y az x , illetve y típusú részecskék darabszáma, $\vec{R}_l(t)$ a t időpontban az l -ik részecskére mutató vektor, $\vec{r}$ és $\vec{r}'$ pedig helyvektorok. Az integrálban szereplő $\langle \dots \rangle$ jel az összes kiindulási állapotra való átlagolást jelenti³. A függvény a következő jelentéssel bír: ha egy x típusú részecske az origóban található, akkor megadja annak valószínűségét, hogy t idő múlva lesz egy y típusú részecske az $\vec{r}$ pontban. A $G_{xy}(\vec{r}, t)$ tehát a rendszer szerkezetére, valamint a részecskék egyedi, és korrelált mozgására vonatkozó információkat egyaránt tartalmazza.

Azonban egy szórási kísérletben az anyag szerkezetének és dinamikájának nem egy valós térbeli képét kapjuk, hanem a szóró hullám, és az anyag szórócentrumjairól szóródott koherens hullámok

³A korrelációs függvény tartalmazza a rendszer időfejlődését, így a végállapotokra nem kell átlagolni.

interferenciáját. A hullámokat energiájukkal és impulzusukkal jellemezzük, így egy szórás kísérlet során az anyagnak átadott energia (ΔE) és impulzus ($\hbar\vec{Q}$) — ami a Planck-állandó 2π -ed része és a *szórási vektor*⁴ szorzata — mérhető. Az idő és az energia, valamint a tér és az impulzus reprezentációk közötti átmenet Fourier-transzformációval lehetséges.

Az (1.2) egyenletet a térben Fourier-transzformálva — és csak a különböző részecskék közötti korrelációkat tekintve — a *koherens*⁵ *közbülső szórási függvényt*:

$$S_{xy}^c(\vec{Q}, t) = \int G_{xy}(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{N}{N_x N_y} \sum_{\substack{j \in x \\ l \in y}} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_l(t) - \vec{R}_j(0))} \rangle, \quad (1.3)$$

majd ezt idő szerint Fourier-transzformálva a *koherens dinamikai szerkezeti függvényt* kaphatjuk meg:

$$S_{xy}^c(\vec{Q}, E) = \frac{N}{N_x N_y} \frac{1}{h} \sum_{\substack{j \in x \\ l \in y}} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_l(t) - \vec{R}_j(0))} \rangle \cdot e^{-i(\Delta E)t/\hbar} dt, \quad (1.4)$$

ahol t az idő, h pedig a Planck-állandó.

A szórás kísérletekben szerepet kaphatnak azok a kéttest-korrelációs függvények is, amelyek a rendszer egy átlagos részecskéjének térbeli megtalálásának a valószínűségét adják meg az idő függvényében egy kiindulási helyzethez képest. Az egy részecskéről történő ilyen szóródás *inkoherens* szórás, emiatt ezeket a korrelációs függvényeket *inkoherens* függvényeknek nevezzük. Az (1.2) - (1.4) egyenletek inkoherens változatát az $x \equiv y$, $j = l$, valamint a $\frac{N}{N_x N_y}$ szorzótag helyetti $\frac{1}{N_x}$ tag behelyettesítésével kaphatjuk meg.

1.2.2. Az izotróp statikus szerkezet korrelációs függvényei

Ha egyedüli célunk a statikus szerkezet meghatározása, akkor a szerkezeti függvények bevezetéséhez a $t = 0$ értéket kell behelyettesíteni a megfelelő dinamikai korrelációs függvénybe. Rendezetlen rendszereknél gyakori, hogy a valós térbeli korrelációs függvényt a különbségvektor irányától nem teszik függővé. Ennek alapja az, hogy mikrométeres skálán tekintve ezen rendszerek izotrópok, korrelációik pedig lokálisak — a továbbiakban ezt a konvenciót követem.

A Van Hove korrelációs függvényből (1.2) így megkaphatjuk a *statikus korrelációs függvényt*:

$$G_{xy}(r) = \frac{N}{N_x N_y} \sum_{\substack{j \in x \\ l \in y}} \langle \delta(r \cdot \vec{n}_{jl} + \vec{R}_j - \vec{R}_l) \rangle, \quad (1.5)$$

ahol $\vec{n}_{jl}$ a j atom egyensúlyi helyétől az l atom i pozíciója felé mutató egységvektor.

Ez a függvény felbontható egy δ -függvényre és egy sűrűségfüggő tagra a következőképpen:

$$G_{xy}(r) = \frac{\delta_{xy}}{c_x} \cdot \delta(r) + g_{xy}(r) \cdot \varrho, \quad (1.6)$$

ahol c_x az x elem koncentrációja, δ_{xy} a Kronecker-delta, $\delta(r)$ a Dirac-delta, ϱ a minta tömbfázisbeli sűrűsége, $g_{xy}(r)$ pedig a *párkorrelációs függvény*, ami megmutatja hogy egy x típusú részecskétől r távolságban az y típusú részecskék lokális sűrűsége hogyan aránylik az y típusú részecskék tömbfázisbeli átlagos sűrűségéhez.

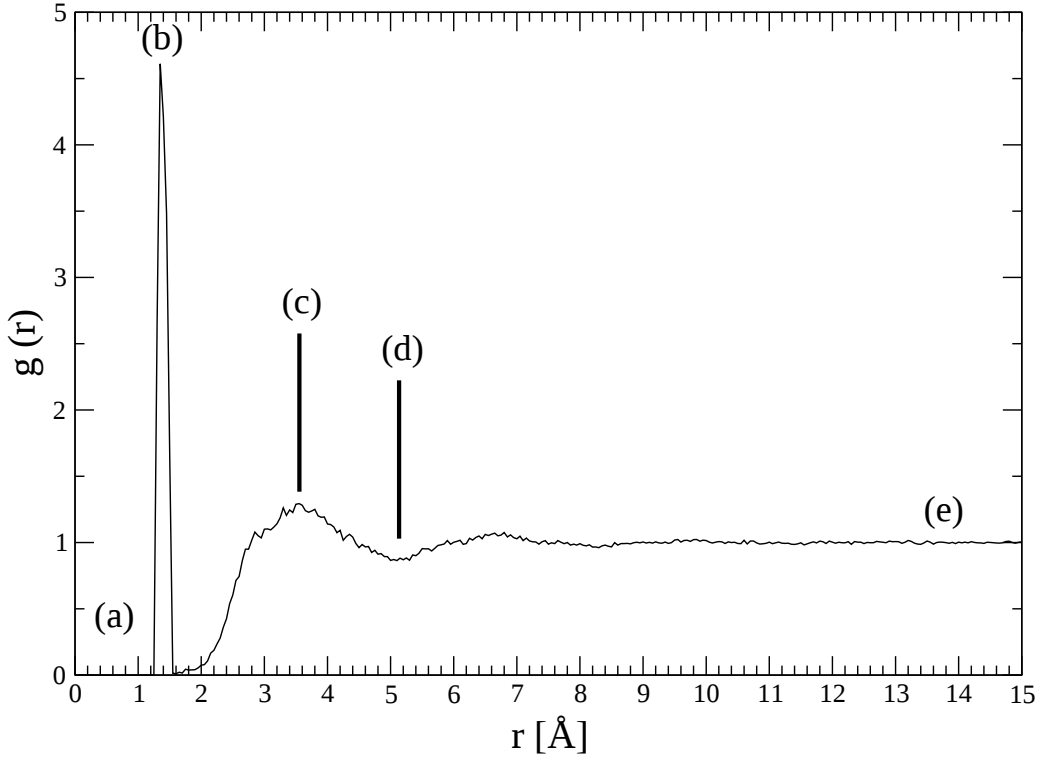
A párkorrelációs függvény így kiszámítható a részecskék helyének pontos ismeretében (az RMC az utóbbi tag szerint számolja ki a függvényt reprezentáló hisztogramot) a következő formula szerint:

$$g_{xy}(r) = \frac{1}{\varrho} \frac{N}{N_x N_y} \left\langle \sum_{\substack{j \in x, l \in y \\ j \neq l}} \delta(r \cdot \vec{n}_{jl} + \vec{R}_j - \vec{R}_l) \right\rangle \simeq \frac{n_{xy}(r) dr}{4\pi \varrho_y r^2 dr}, \quad (1.7)$$

ahol $n_{xy}(r) dr$ az x típusú részecske körüli $(r, r + dr)$ gömbhéjban található y típusú részecskék száma, ϱ_y pedig az y típusú részecskék tömbfázisbeli sűrűsége. Ebben az egyenletben azért szerepel a közelítés jele, mivel a $g_{xy}(r)$ függvényt egy hisztogrammal közelítjük véges dr szakaszon.

⁴Definícióját illetően lásd az 1.3. alfejezetet.

⁵Olyan szórás nevezzük koherensnek, amely nem az egyedi atom mozgásáról, hanem az atomokról történő korrelált szórásról írja le, s a szerkezetre vonatkozóan ad információt.



1.1. ábra. Az F_2 molekulákból álló folyadék atomi párkorrelációs függvénye ([S1]). Az ábrán a feliratok a jellegzetes tartományokat jelölik: (a) az atomok által kiszorított térfogat hatása; (b) intramolekuláris csúcs; (c) első intermolekuláris csúcs; (d) a csúcsot követő első minimum és az első (atom) koordinációs héj felső határa; (e) korrelálatlan tartomány.

A későbbi fejezetekben a párkorrelációs függvényt gyakran fogom használni a szerkezet leírására, ezért egy példával mutatnám be a molekuláris folyadékok atomi párkorrelációs függvényében előforduló jellegzetes tartományokat (1.1. ábra). Mivel a (rendezetlen anyag szerkezetét alkotó) részecskék térfogattal rendelkeznek, amelyen belül másik részecske jelenléte kizárt (1.1. ábra (a)), és a rendezettség nem hosszú távú (e), ezért a párkorrelációs függvénynek a következő határértékei vannak [7]:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g_{xy}(r) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} g_{xy}(r) = 1 \quad (1.8)$$

A molekuláris folyadékok esetében a fentiekén kívül jellegzetes tartomány az *intramolekuláris csúcs*⁶, vagy (molekulán belüli) *kötési távolság* (a 1.1. ábra (b) esetében ez az $1,4 \pm 0,1$ Å tartomány), valamint a különböző molekulákhoz tartozó atomok közötti korrelációkat tartalmazó *intermolekuláris* tartomány. Ez utóbbi tartománynak jellegzetességei a csúcsok pozíciói, azonban folyadékok esetében a rendezettség nem hosszútávú, így gyakran csak az első intermolekuláris maximum (c) távolságát lehet meghatározni. Az első (intermolekuláris) maximumot követő minimum (d) pozíciójának is fontos szerepe van, mivel ez jelöli ki az első (atom) koordinációs héj felső határát.

A parciális párkorrelációs függvény további fontos tulajdonsága, hogy invariáns az $x \leftrightarrow y$ típusú részecskék felcserélésre nézve, hiszen két l és j részecske közötti távolság ekkor nem változik, így $n_{xy}(r)dr$ egyenlő lesz $n_{yx}(r)dr$, valamint az y és az x típusú részecskék számarányának szorzatával. Ebből (1.7) egyenlet alapján következik a $g_{xy}(r) = g_{yx}(r)$ egyenlőség — így összesen $n(n+1)/2$ parciális függvény létezik, ahol n a mintában található részecskék típusának számát jelenti.

Ha egy szórás kísérlettel csak a statikus szerkezetet szeretnénk tanulmányozni (diffrakció), akkor szükség van egy újabb mennyiség — a *szerkezeti függvény* vagy *struktúra faktor* definiálására. A szerkezeti függvény $\vec{Q}$ helyett csak Q -tól függ, ha a vizsgált rendszer makroszkopikusan izotróp (pordiffrakció), így a térbeli Fourier-transzformáció egy dimenziósra redukálódik.

⁶Mivel célom a molekulák közötti korrelációk felderítése, ezért az intramolekuláris csúcsokat a bemutatandó atomi parciális párkorrelációs függvényeken nem fogom teljes terjedelmükben ábrázolni.

A szerkezeti függvényt az (1.3) mintájára kaphatjuk meg a $G_{xy}(r)$ függvényből, (1.6) felhasználásával pedig a párkorrelációs függvényből⁷ térbeli Fourier-transzformációval:

$$\begin{aligned} S_{xy}(Q) &= \int_0^\infty 4\pi r^2 G_{xy}(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr = \\ &= \frac{\delta_{xy}}{c_x} + \underbrace{\varrho \int_0^\infty 4\pi r^2 (g_{xy}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr}_{A_{xy}(Q) - 1}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

ahol $A_{xy}(Q)$ a *Faber-Ziman parciális szerkezeti függvény*, vagy Faber-Ziman parciális struktúra faktor. A parciális szerkezeti függvényből inverz Fourier-transzformáció segítségével adódik a párkorrelációs függvény:

$$g_{xy}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\varrho} \int_0^\infty 4\pi Q^2 (A_{xy}(Q) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (1.10)$$

A parciális szerkezeti függvény határértékeit az (1.9), valamint (1.8) segítségével határozhatjuk meg:

$$\lim_{Q \rightarrow 0} A_{xy}(Q) = \frac{\varrho k_B T \kappa_T}{c_x c_y} + \left(1 - \frac{\delta_{xy}}{c_x}\right), \quad \lim_{Q \rightarrow \infty} A_{xy}(Q) = 1, \quad (1.11)$$

ahol a $Q = 0$ határérték a sűrűségfluktuációk következménye⁸, T az anyag hőmérséklete, k_B a Boltzmann-állandó, κ_T pedig az izoterm kompresszibilitás. Fontos tulajdonsága még a parciális szerkezeti függvénynek, hogy $A_{xy}(Q) = A_{yx}(Q)$, ami annak a következménye, hogy a $g_{xy}(r) = g_{yx}(r)$ összefüggés teljesül.

További párkorrelációs függvények definiálhatók az anyag szerkezetének nagyobb egységeire — ilyen függvényeket fogok definiálni a 2.0.1. részben.

A fentebb bemutatott párkorrelációs függvényen (1.7) kívül a részecskék eloszlásának jellemzésére használhatjuk a többtest-korrelációs függvényeket is. Egy h -test-korrelációs függvény a következőképpen jelölhető: $g^{(h)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_h)$, ahol h a korrelációban résztvevő részecskék számát jelöli. Abban az esetben, ha a *háromtest-korrelációs függvényekre* vagyunk kíváncsiak, akkor a

$$g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = g^{(3)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, |\vec{r}_2 - \vec{r}_3|, \cos \Theta), \quad (1.12)$$

összefüggés alapján a változók kicserélhetők két különbségvektor hosszára, és az általuk bezárt szög (Θ) *koszinuszára* — ezek pedig egy ismert egyensúlyi konfigurációból könnyen számíthatók.

Megjegyzem, hogy egy diffrakciós kísérletben csak a kéttest-korrelációs függvények meghatározása lehetséges, és ezt számos olyan részecske elrendeződés elégítheti ki, amelyeknek *egymástól különböző* többtest-korrelációs függvényei lehetnek.

Végezetül az anyagi szerkezetről nyújt még tájékoztatást a *koordinációs szám*, ami egy részecskét az első koordinációs héjon belül körülvevő részecskék átlagos számát jelenti.

1.3. A neutroddiffrakció alapjai

Ha egy kondenzált anyag mikroszkopikus statikus szerkezetét szeretnénk tanulmányozni, akkor ennek direkt módszerei a különféle mikroszkópiák és a diffrakciós módszerek. Azonban, ha a kondenzált anyag térfogatáról, s nem pedig annak felületéről szeretnénk szerkezeti információt kapni, akkor annak egyetlen direkt módszere a diffrakció (és valamilyen szinten az EXAFS [10] is). Diffrakciós kísérletekben a szóró részecske fizikai tulajdonságai határozzák meg azt, hogy hogyan lép kölcsönhatásba a vizsgált anyaggal, s annak mely részéről szolgáltat információt ([5] és [11] alapján):

⁷A Fourier-transzformációhoz szükséges az, hogy a transzformálandó függvényre ($f(\tau)$) a $\int_{-\infty}^\infty |f(\tau)| d\tau$ kifejezés korlátos legyen ([8]), de ez nem teljesül (1.8) miatt. Emiatt kell a Fourier-transzformációnál a $g_{xy}(r)$ függvényből 1-et kivonni.

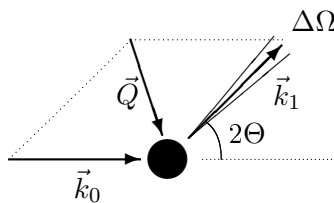
⁸Részletes levezetése megtalálható [9] 88-90. oldalán.

- **Elektron:** kölcsönhatás az atom külső elektronjaival, információ a felszínről, vékonyrétegről.
- **Röntgen-foton:** kölcsönhatás az atom elektronjaival, információ a tömbfázisról.
- **Neutron:** kölcsönhatás az atom magjával, és párosítatlan elektron spinjével, információ a tömbfázisról.

Mivel munkám döntő része a neutrontdiffrakcióhoz kapcsolódik, ezért a diffrakciós formalizmust a neutronszórás esetére ismertetem. A szakirodalomban számos jelölésrendszer, formalizmus honosodott meg, ezért sokféle lehetőség nyílik a szórás különböző mennyiségeinek bemutatására, definiálására. Célom ezért az volt, hogy az RMC alapját képező formalizmust mutassam be — kisebb módosítással⁹.

Az alábbiakban felhasználtam [5], [4], valamint [6] munkákat.

A neutron egy $m = 938.3$ MeV nyugalmi energiájú, $\frac{1}{2}$ spinű, $-1,9132$ mag magneton mágneses momentumú, elektromos töltés nélküli részecske [12]. 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. $1,81$ Å [6]. Míg hullámhossza alkalmassá teszi a kondenzált anyagok tanulmányozására, addig kis energiája az anyag roncsolásmentes vizsgálatát, és kis energiájú energia-átmenetek vizsgálatát, mágneses momentuma pedig az elektron mágneses momentumával kölcsönhatva a mágneses szerkezet tanulmányozását teszi lehetővé.



1.2. ábra. A mag és a neutron kölcsönhatása

A neutronszórás egyik alapfogalma a *szórási vektor* ($\vec{Q}$, lásd 1.2. ábra), ami a beérkező neutron hullámvektora ($\vec{k}_0$), és a szórás után a ($\Delta\Omega$ térszögbe) szóródott neutron hullámvektorának ($\vec{k}_1$) a különbsége¹⁰ ($\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$) [4]. A szórási vektor abszolút értéke a következő képlettel számítható ki a hullámhossz λ és a szórási szög Θ ismeretében:

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta) \quad (1.13)$$

A szórás során a neutron, mint bejövő síkhullám szóródik a szórócentrumokon, így az egyes szórócentrumokon kimenő gömbhullámok jönnek létre. Ezeknek a hullámoknak az interferenciája fogja kialakítani a szórási képet.

A szórás leírásához feltétlenül szükséges megadni a neutron és a mag közötti kölcsönhatást leíró potenciált. Mivel a neutron hullámhossza lényegesen nagyobb a mag méreténél, ezért a magot pontszerű szórócentrumnak lehet tekinteni, és a kölcsönhatás leírására a *Fermi potenciál* használható (ezt a Born-közelítés elsőrendű tagja segítségével kaphatjuk meg):

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \cdot \hat{b} \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}), \quad (1.14)$$

ahol m a neutron tömege, $\hat{b}$ a spinfüggő kötött szórási hossz¹¹, $\vec{r}$ a neutron, míg $\vec{R}$ a mag helyvektora.

⁹Az eltérések oka mindössze a differenciális hatáskeresztmetszet eltérő definiálása.

¹⁰A szórási vektort röntgendiffrakció esetében a következőképpen definiálják: $\vec{Q}_X = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ ([13]), így a kétféleképpen definiált szórási vektor egymással ellentétes előjelű. A definíciók közötti eltérés következménye, hogy az impulzusnövekmény röntgendiffrakció esetében a szóró részecskére, míg neutrontdiffrakció esetében a kondenzált anyagra vonatkozik.

¹¹A szórási hossz gyakran nevezik szórási amplitúdónak, valójában a szórási amplitúdó -1 -szerese (S-hullámú közelitést alkalmazva a parciális hullámok módszerének eredményéből juthatunk erre a következtetésre) [14] 636. oldalán. A kötött szórási amplitúdót pedig megkapjuk, ha a szórási hosszat megszorozzuk a neutron és a mag tömegének összegével, majd osztjuk a mag tömegével.

A szórásnak a neutron esetében két fajtája van: a *koherens*, ami az összes magról történő korrelált szórás (ez a rész tartalmazza a szerkezetre vonatkozó információt), illetve az *inkoherens*, ami az egyedi atomokon történő szórásról írja le. Ennek alapján a szórás leíró mennyiséget — a *parciális differenciális hatáskeresztmetszetet* ($d^2\sigma/(dE d\Omega)$), ami az egységnyi idő alatt, egységnyi neutronfluxusra, és *egy szórócentrumra* eső neutronok száma, amelyek a $d\Omega$ térszögbe $E - dE$ energiával szóródtak — fel lehet írni e két szórás összegeként n kémiai komponens esetén a következő formában:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} &= \frac{k_1}{k_0} \left[\sum_{x=1}^n \sum_{y=1}^n \bar{b}_x^* \bar{b}_y c_x c_y \cdot S_{xy}^c(\vec{Q}, E) + \sum_{x=1}^n (|\bar{b}_x^2| - |\bar{b}_x|^2) \cdot c_x S_x^I(\vec{Q}, E) \right] \\ \bar{b}_x &= \sum_i w_i \bar{b}_{ix} \\ \bar{b}_x^2 &= \sum_i w_i \bar{b}_{ix}^2,\end{aligned}\tag{1.15}$$

ahol $\bar{b}_{ix}$ az x kémiai típusú mag i izotópjának magspinre átlagolt kötött szórási hossza, w_i a mintában található i izotóp magjainak és az összes x típusú magok számának hányadosa, $S(\vec{Q}, E)$ pedig az (1.4)-ben definiált *dinamikai szerkezeti függvény*, melynek indexei a koherens (c), illetve az inkoherens (i) „változatot” jelentik. Ez az egyenlet kapcsolatot teremt egy kísérleti mennyiség (parciális differenciális hatáskeresztmetszet) és egy anyagra jellemző mennyiség (dinamikai szerkezeti függvény) között — ezen egyenlet képezi alapját az anyag szerkezetének időbeli változását vizsgáló méréseknek.

A neutronszerzés esetében a bejövő, s kimenő részecskének nemcsak energiája és impulzusa van, hanem spinje is. Ez utóbbi kölcsönhat a magspinnel (ha az nem zérus), így az egy maghoz tartozó kötött szórási hossz a következő formába írható ([15]):

$$\hat{b} = \frac{(I+1)b_+ + Ib_-}{2I+1} + \frac{b_+ - b_-}{2I+1} \sigma \hat{I},\tag{1.16}$$

ahol $\hat{I}$ a magspin-operátor, I a magspin, σ a Pauli-mátrix, $b_{\pm}$ a parciális kötött szórási hossz, az indexben lévő $+$ jel a magspinnel párhuzamos, míg a $-$ jel az ezzel ellentétes beállást jelöli. Abban az általános esetben, amikor a mintában lévő x típusú, i izotóp magspinjei teljesen véletlenszerűen orientáltak, akkor a neutron bemenő és kimenő spinállapota szerint az i izotóp magspinre átlagolt kötött szórási hosszait a következőképpen kell kiszámítani:

- **A spinállapot nem változik (*non-spin-flip*):**

$$\bar{b}_{ix}^{NSF} = \frac{(I+1)b_+ + Ib_-}{2I+1}, \quad \bar{b}_{ix}^{2NSF} = \frac{1}{3} \frac{(I+1)b_+^2 + Ib_-^2}{2I+1}.$$

- **A spinállapot megváltozik (*spin-flip*):**

$$\bar{b}_{ix}^{SF} = 0, \quad \bar{b}_{ix}^{2SF} = \frac{2}{3} \frac{(I+1)b_+^2 + Ib_-^2}{2I+1}.$$

Polarizációs analízis esetében — amikor a mintára eső neutronok spinállapotát ismerjük, és külön mérjük a mintáról szóródott neutronok spinállapot változással, és anélkül járó szórási képeit — a koherens szórás a fenti, ún. *spin-inkoherens* szórástól szétválasztható. Abban az esetben, amikor polarizációs analízis nem történik, akkor az egy izotóphoz tartozó kötött szórási hosszát az *NSF* és az *SF* kötött szórási hosszak összegezésével kaphatjuk meg.

A neutrondiffrakció alapegyenletéhez úgy juthatunk el, ha feltételezzük, hogy a szórás rugalmasnak tekinthető ($|\vec{k}_1| \approx |\vec{k}_0|$) — azaz az átadott energia jóval kisebb a neutron energiájánál — ezt a közelítést *statikus közelítésnek* nevezzük:

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \int_{-\infty}^{E_0} \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE \approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} dE = \\ &= \underbrace{\sum_{x=1}^n \sum_{y=1}^n \bar{b}_x^* c_x c_y \bar{b}_y S_{xy}(Q)}_{F(Q)} - \sum_{x=1}^n |\bar{b}_x|^2 c_x + \sum_{x=1}^n |\bar{b}_x^2| \cdot c_x,\end{aligned}\tag{1.17}$$

ahol $S(Q)$ az (1.9) -ben definiált *szerkezeti függvény*, c_x az x kémiai elem koncentrációja a mintában, $F(Q)$ pedig a *szórási függvény*, vagy *totális struktúra faktor*. Ezen egyenlet képezi alapját az anyag statikus szerkezetét vizsgáló méréseknek, és kapcsolatot teremt egy szórási kísérlettel mérhető mennyiség — a differenciális hatáskeresztmetszet ($d\sigma/d\Omega$) —, és a szerkezetre jellemző mennyiség — a szerkezeti függvény között.

Munkám nagyjából részben neutrondiffrakciós mérési eredményekre támaszkodik, azonban az anyag rendezetlen szerkezetének meghatározásához a röntgendiffrakció a másik fontos diffrakciós technika. A röntgendiffrakciónál az (1.17) -hez hasonló formula érvényes, azzal a különbséggel, hogy inkohereus szórási tag nem lép fel, valamint a neutronszórás esetében használt Q -független kötött szórási hosszak helyébe a Q -függő $f(Q)$ atomi szórási amplitúdókat¹² kell írni (lásd pl. [16]). Mindebből tehát az is következik, hogy a röntgenszórás esetében az atomi szórási amplitúdók kiszámításához nélkülözhetetlen az *atom elektroneloszlásának pontos* ismerete.

Végezetül rendezetlen anyagok esetében a differenciális hatáskeresztmetszet (1.17) kifejezése és az előző részben bemutatott Faber-Ziman parciális szerkezeti függvények (1.9) között a következő kapcsolatot találjuk:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} - \sum_{x=1}^n c_x |b_x^2| = F(Q) = \sum_{x \geq y} c_x c_y \underbrace{\left(\frac{\bar{b}_x^* \bar{b}_y + \bar{b}_y^* \bar{b}_x}{2} \right)}_{\gamma_{xy}} \cdot (2 - \delta_{xy}) \cdot (A_{xy}(Q) - 1), \quad (1.18)$$

ahol γ_{xy} -k a parciális szerkezeti függvények koeficiensei, és kihasználtuk, hogy $A_{xy}(Q) = A_{yx}(Q)$. Röntgendiffrakció esetében a különbség mindössze a Q -függő koeficiensben (pl. [17]) nyilvánul meg ([16]).

Az (1.18)-ból nyilvánvaló, hogy ha a direkt kiértékelési módszert választjuk, akkor ehhez egy n -komponensű rendszer esetében $n(n+1)/2$ darab, szisztematikus hibától mentes, lineárisan független (a neutrondiffrakciónál izotóphelyettesítéses, röntgen-, és/vagy anomális röntgen-diffrakciós) kísérlet¹³ szükséges ahhoz, hogy megkaphassuk a parciális szerkezeti függvényeket.

1.3.1. Neutrondiffrakciós kísérleti eredmények kiértékelésének módszere

Ebben a részben mutatom be azt, hogy a mérési adatok ismeretében hogyan számítható ki a differenciális hatáskeresztmetszet.

A neutrondiffrakciós technikában kétféle elrendezés terjedt el a differenciális hatáskeresztmetszet meghatározására a szórási vektor abszolút értékének függvényében. Az egyik technika szerint (1.13) alapján a *hullámhosszat változtatják a detektor(ok) állandó szöghelyezete* mellett. Itt a moderátorból érkező neutronok közvetlenül a monitorszámlálón áthaladva érik el a mintatartóban helyet foglaló mintát, majd onnan szóródnak. Ez a módszer a repülési idő technika (time-of-flight, röviden TOF), ugyanis az impulzus forrásból, vagy állandó forrás esetén nyalábszaggyatától (chopper) való elindulás és a pillanatnyi idő különbségének ismeretében lehet az aktuális hullámhosszat meghatározni. A másik technika az, amikor egy *állandó hullámhosszú* nyalábot monokromátorral, vagy sebességszelektorral állítanak elő, és ez a nyaláb a mintára esés után szóródik. A szóródott neutronokat ezután egy detektorral, vagy detektorrendszerrel detektálják a szórási szög függvényében.

A neutrondiffrakciós kísérleti elrendezések részletes ismertetése meghaladná az értekezés kereteit — ezek részletes leírását tartalmazza [6].

Mindkét típusú szórási kép kiértékelése során az eljárások hasonlóak, így a kiértékelés folyamatát [18] alapján ismertetem, ami eredetileg a TOF technikára vonatkozik, és az eljárást az itt ismertetettől jóval részletesebben tárgyalja. Ahol a két módszer között különbség van, ott a másik módszert [3], illetve [5] alapján mutatom be.

A neutrondiffrakciós mérésnél a mintát egy mintatartóba tesszük, amelyet a neutronnyaládba helyezünk. A mérés során kapott intenzitások így magukban foglalják a mintáról, a mintatartóról szóródott, és a háttér intenzitásának a megfelelő transzmissziós együtthatókkal súlyozott összegét. Emiatt

¹²Az $f(Q)$ Q növekedésével csökken.

¹³Az izotóphelyettesítéssel a b kötött szórási hosszakat, anomális röntgenszórásnál pedig az atomi szórási amplitúdókat változtatjuk, ezáltal pedig a γ_{xy} koeficienseket.

a mintatartó, valamint a háttér mérésére is szükség van a transzmissziós együtthatók meghatározásán felül. A detektor karakterisztikájának ismeretéhez szükséges ezen felül egy meghatározott geometriával rendelkező vanádium rúd diffrakciós mérésének elvégzése is, mivel a vanádium gyakorlatilag csak inkoherensen szórja a neutronokat — így az intenzitás a Q -tartományban állandó lesz. A konstans háttértől való eltérések a detektort jellemzik.

A kiértékelés lépései a következők:

- A normált kísérleti intenzitásértékek kiszámítása a detektorok beütésszáma és a monitorszámláló alapján.
- A transzmissziós együtthatók figyelembevételével a minta (I_S), és egy ismert geometriával rendelkező vanádium rúd intenzitásának (I_V) kiszámítása:

$$\begin{aligned} I_S &= \frac{1}{A_{SSC}} \left[I_S^E - \frac{A_{CSC}}{A_{CC}} I_C^E - \left(1 - \frac{A_{CSC}}{A_{CC}} \right) I_B^E \right] \\ I_V &= (I_V^E - I_B^E) / A_{VV}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

ahol $A_{SSC}, A_{CSC}, A_{CC}, A_{VV}$ a transzmissziós együtthatók a mintára; a mintatartóra a minta és a mintatartó mérésekor; a mintatartóra a mintatartó mérésekor; majd pedig a vanádium rúdra. $I_S^E, I_C^E, I_B^E, I_V^E$ pedig a kísérletileg mért intenzitások a minta, a mintatartó, a háttér, valamint a vanádium rúd mérésénél. A transzmissziós együtthatók anyag-, valamint geometriafüggők. Meghatározásuk közvetlen méréssel, vagy számítással (pl. [19], [20]) lehetséges.

- Többszörös szórás, és a Placzek-korrekció¹⁴ figyelembe vétele:

A többszörös szóródás esetén a többszörösen szórt és az elsőként szóródott neutronok aránya Q -tól független, azonban függ a minta geometriájától és abszorpciós hatáskeresztmetszetétől [21].

A rugalmatlan szóródás járuléka a mért intenzitáshoz általában nem hanyagolható el, így ha továbbra is szeretnénk alkalmazni az (1.17) egyenletet, akkor ezt korrigálni kell. Nehéz magoknál lehetőség van a *Placzek korrekció* alkalmazására [22] — a korrekció azon alapul, hogy a rugalmatlan szórás járulékát sorba fejtjük a neutron és a mag tömegének hányadosa szerint, az együtthatók pedig szögfüggők lesznek.

Az elmondottak alapján a minta és a vanádium szórt intenzitása:

$$\begin{aligned} I_S &= N_S \Phi(\lambda) F(\Theta) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} + \sum_{x=1}^n c_x \bar{b}_x^2 \Delta_S + P(\Theta) \right) \\ I_V &= N_V \Phi(\lambda) F(\Theta) \left(\bar{b}_V^2 - \bar{b}_V^2 + \bar{b}_V^2 \Delta_V \right), \end{aligned} \quad (1.20)$$

ahol N a magok száma a mintában, Δ a többszörös szóródás együtthatója, $P(\Theta)$ pedig a Placzek korrekciós tag. TOF technikánál a fluxus a neutron hullámhosszától, az pedig a sebességétől függ, így a fluxus a repülési idő függvényében fog változni. Monokromátor esetében csak egy hullámhosszt, és annak kis környezetét választjuk ki, így a fluxus állandó lesz¹⁵. Ha egy pozícióérzékeny detektort, vagy detektor-rendszert alkalmazunk, akkor az intenzitás függeni fog a detektor karakterisztikájától — ezt jelzi $F(\Theta)$.

Így tehát a differenciális hatáskeresztmetszetet a következőképp kapjuk:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_V}{N_S} \frac{I_S}{I_V} \left(\bar{b}_V^2 (1 + \Delta_V) - \bar{b}_V^2 \right) - \sum_{x=1}^n c_x \bar{b}_{xS}^2 \Delta_S - P(\Theta) \quad (1.21)$$

Polarizált neutronok alkalmazásakor a kiértékeléseknél ezen felül figyelembe kell venni pl. a berendezés tényleges polarizációs hatásfokát, a többszörös szóródás polarizáció-csökkentő hatását a mintában. Méréstechnikájának részletesebb leírása, és az alkalmazandó korrekciók megtalálhatóak [23]-ban.

¹⁴A rugalmatlan szórás korrekciójára.

¹⁵Természetesen csak akkor, ha a monokromátorra érkező neutronok energia és szögfüggő fluxusa változatlan.

1.4. A Reverse Monte Carlo módszer alapjai

Az RMC módszer megoldást kínálhat azokra a (főleg rendezetlen rendszereknél fellépő) problémákra, amelyek a diffrakciós mérési eredmény direkt kiértékelése során felvetődnek. Így például a direkt kiértékeléskor nem kaphatjuk meg az 1.2. alfejezetben említett többtest-korrelációs függvényeket; a kísérleti adatok korlátozott inverz térbeli tartománya miatti konvolúcióból eredően oszcillációk jelennek meg a valós térben, amiket súlyosbíthat az is, hogyha a mérési adatok szisztematikus hibával terheltek.

Ebben az alfejezetben felhasználok [1] művet, mely az *RMC* részletes ismertetését tartalmazza.

Az RMC módszer alkalmazásának célja, hogy egy olyan háromdimenziós részecske konfiguráció jöjjön létre, ami konzisztens a diffrakciós mérés(ek) eredményével. Azonban ennek a konfigurációnak a kialakításakor lehetőség van rá, hogy ne csak a mérés eredményét vegye figyelembe, hanem más, egyéb forrásból vett ismereteket, hipotéziseket is (például a molekulák geometriai szerkezetét, stb.). Ezeket alkalmazva a szimulált részecskekonfiguráció fázisterében korlátozásokat, illetve az egyenletestől eltérő betöltöttséget hozhatunk létre ezért összefoglaló néven *kényszereknek*¹⁶ nevezzük őket.

A módszer neve onnan ered, hogy a standard (Metropolis) Monte Carlo programok egy potenciál felhasználásával állították elő a részecske konfigurációt, majd ebből határozták meg a párkorrelációs függvényt. A jelen eljárás pedig – mint később a kísérleti kényszereknek látni fogjuk – a szórási függvényből határozza meg a részecskék konfigurációját, ezért lett a neve Fordított (Reverse) Monte Carlo módszer. A szimulációs séma azért viseli a Monte Carlo módszer nevet, mivel egy ciklusban egy részecskét véletlen irányban, és véletlen távolságra mozgatunk.

Az eljárás során a szimulált részecskekonfigurációra többféle kényszert lehet alkalmazni – akár egyidejűleg is:

- sűrűségi kényszer
- két részecske közötti legkisebb távolság (megközelítési kényszer) definiálása
- flexibilis molekulák létrehozása
- koordinációs kényszerek
- kísérleti kényszerek

Sorrendben haladva az első kényszer a *sűrűségi kényszer*, ami meghatározza az N atomot tartalmazó *szimulációs doboz* méretét, és azt a maximális távolságot (a doboz legrövidebb oldalának fele), ameddig a távolságfüggő mennyiséget ezen szimuláció alapján le lehet írni. Megjegyzem, hogy a szimulációs doboz határán egy periodikus határfeltételt alkalmazunk, így elérjük azt, hogy a doboz felületeihez közel elhelyezkedő atomok is a tényleges felületektől távol essenek – ezáltal a felületi effektusokat a modellből ki lehet küszöbölni.

A második kényszer a *két részecske közötti legkisebb távolság*, vagy *megközelítési kényszer*, aminek segítségével meg lehet akadályozni, hogy két atom az atomsugarak összegénél közelebb kerüljön egymáshoz. Ekkor egy elmozdítás csak akkor hajtodik végre, ha az eredetileg a kényszer távolságán kívül levő atom új helyén nem kerül annál semelyik atomhoz sem közelebb, illetve akkor, amikor az eredetileg a kényszer távolságán belül levő atom új helyén távolabb kerül a legközelebbi atomtól.

A harmadik kényszer a *flexibilis molekulák* kényszere (részletes leírása megtalálható [24]-ben), aminek 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) — így lehet figyelembe venni, pl. egy kétatomos molekulát alkotó atomok tömegközéppont körüli rezgéseinek amplitúdóit. 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 megadhatjuk, hogy hány atom legyen benne, hány % valószínűséggel, valamint hogy mekkora súllyal teljesüljön ez a feltétel. A flexibilis molekulák kényszere, és ezen kényszer között (ha ezt molekulák leírására akarnánk használni) a különbség az, hogy ennél nem tudjuk előírni, hogy a gömbhéjban

¹⁶Meg kell jegyezni, hogy a kísérleti adatok alkalmazására nézve nem a legszerencsésebb elnevezés, de ez honosodott meg, így a későbbiekben ezt fogom alkalmazni.

szereplő atom és az origóban szereplő atom azonos molekulához tartozzon. A koordinációs kényszereket technikailag a kísérleti kényszereknél (alább) bemutatásra kerülő eljárás szerint lehet kezelni az RMC-szimuláció során.

Végezetül az ötödik — legfontosabb — kényszer a *kísérleti kényszer*, amit a különböző kísérletekből (neutron, röntgen) nyert szórási függvények¹⁷ (esetleg párkorrelációs függvények) segítségével lehet érvényesíteni úgy, hogy a szimulált konfigurációból kiszámított mérhető mennyiséget (a továbbiakban *számított szórási függvény*) összehasonlítjuk a kísérletileg mérttel.

Ha meg akarjuk kapni, hogy mennyi a valószínűsége (P) annak, hogy a számított szórási függvény megegyezik a kísérletivel, abban az esetben, ha a kísérleti szórási függvény ($F^E(Q)$) csak statisztikus bizonytalansággal terhelt — melynek eloszlása a normális eloszlást követi —, akkor a következő kifejezést kell kiszámítani:

$$P = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^{N_Q} \cdot \frac{1}{\prod_{p=1}^{N_Q} \sigma(Q_p)} \exp \left[- \sum_{p=1}^{N_Q} \frac{(F^E(Q_p) - F^C(Q_p))^2}{2\sigma^2(Q_p)} \right], \quad (1.22)$$

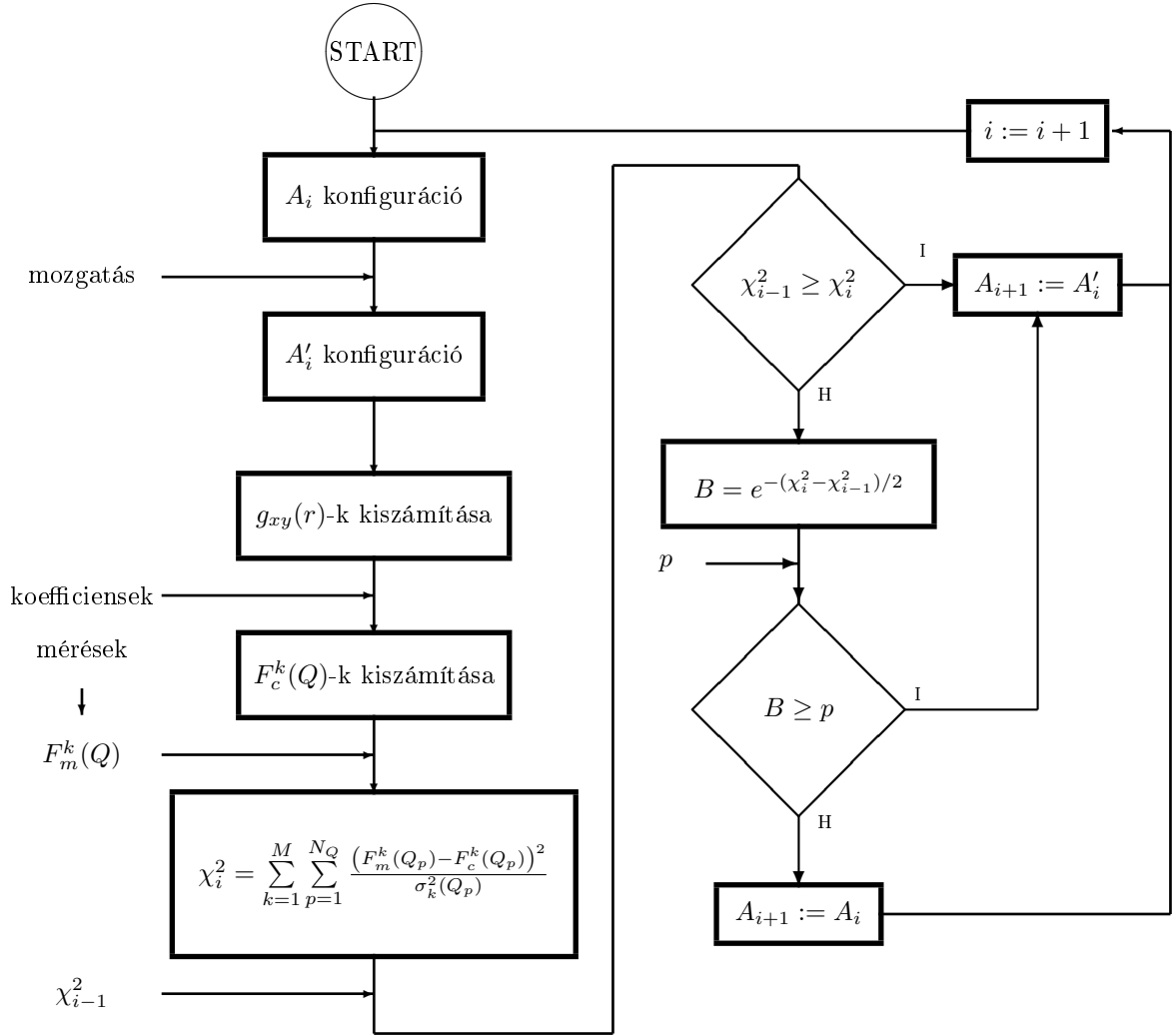
ahol p a Q -térbeli elemindex, $F^E(Q_p)$ a kísérleti szórási függvény értéke a Q_p pontban, N_Q az inverz térbeli elemek száma, $\sigma(Q_p)$ pedig egy, a mérési hibával nem túl erős összefüggésben lévő paraméter, aminek szerepét a későbbiekben ismertetem. Ezt egyszerűbben is felírhatjuk a következő kifejezés segítségével:

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^{N_Q} \frac{(F^E(Q_p) - F^C(Q_p))^2}{\sigma^2(Q_p)}, \quad (1.23)$$

így $P \sim \exp(-\chi^2/2)$ lesz. Ha a $\chi^2/2$ kifejezésnek megfeleltetjük az $U/k_B T$ -t, akkor az ahhoz már kifejlesztett *Metropolis Monte Carlo* ([25]) algoritmust tudjuk használni az RMC-hez. Ennek alapján az algoritmus lépései a következők (az 1.3. ábra csak a ciklikus részt tartalmazza):

1. A kezdeti konfiguráció parciális párkorrelációs függvényeinek kiszámítása (1.7) alapján (ez N^2 -tel arányos művelet elvégzését jelenti).
2. Parciális szerkezeti függvények (1.9) kiszámítása után a (1.18) alapján összegezve nyerjük a *számított szórási függvény*(ek)et ($F^C(Q)$).
3. Kiszámítjuk (1.23) alapján a χ_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 (ez már csak N -nel arányos számú művelet elvégzését jelenti), ebből a parciális szerkezeti függvények, majd a számított szórási függvény kiszámítása.
7. Az előző lépés alapján az új konfigurációra χ_1^2 értékének kiszámítása.
8. Az új és a régi χ^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).

¹⁷Ha ez rendelkezésre áll, akkor célszerűbb a kényszert erre kivitelezni, mivel a párkorrelációs függvény a véges Q -tartomány miatt a levágásból eredő oszcillációkat tartalmazhat.



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

9. Tovább a 4. lépésre.

Tovább folytatva a χ^2 elér egy minimumhoz közeli értéket (ez a σ paraméter értékétől is függ), ami körül oszcillálni fog. Koordinációs kényszerek esetében az (1.23)-at alkalmazzuk úgy, hogy $(F^E(Q))$ helyett az elérendő, míg $(F^C(Q))$ helyett a kényszert pillanatnyilag teljesítő atomok százaléka áll. Több mérés esetében és/vagy koordinációs kényszer(ek) alkalmazásakor az egyedi χ^2 -ek algebrai összegére vonatkozik a fenti séma.

A σ -t a szimuláció során paraméterként kezeljük, melynek szerepe a χ^2 kifejezésében az elfogadások arányának változtatásában nyilvánul meg: növelésével az elfogadott konfigurációk száma nőni fog. — σ növelése alkalmas lehet pl. a χ^2 -nek egy lokális minimumból való kimozdításra. Több mérés, illetve koordinációs kényszerek esetében mérésenként eltérő súlyozások is lehetségesek, ami különböző minőségű adatok együttes illesztését is lehetővé teszi.

A kényszerekkel kapcsolatban felmerülhet a kérdés, hogy maguk a kényszerek mennyire megalapozottak, és az alkalmazásukkal, illetve anélkül kapott eredmények miként értelmezhetők. Ha a bevezetett kényszer mögött ismert kísérleti eredmény (pl. spektroszkópia, NMR), vagy alapvető elméleti megfontolás áll, akkor ez az alkalmazható szerkezeti modellek számát csökkentheti, ezáltal a szerkezet pontosabb ismeretét teszi lehetővé, vagy a kényszerek összeférhetetlenségét jelezheti. Ha a kényszer mögött egy hipotézis áll, s a kényszer alkalmazásával, s nélküle kapott eredmények egyaránt

jó egyezést mutatnak a mérési eredménnyel, akkor a hipotézist sem megerősíteni, sem cáfolni nem lehet. Értelemszerűen, ha az egyezés nem jó a mérési eredménnyel a kényszer alkalmazásával kapott eredmények esetében, akkor a hipotézist el kell vetni, vagy a mérési eredmény(ek) kezelésében kell a probléma okát keresni.

Az 1.-4. kényszerrel együtt elindított szimuláció a *merevgömbi Monte Carlo* elnevezést viseli, ami megfelel annak, hogy a szimulációs dobozba elhelyezünk rugalmas kötéssel rendelkező molekulákat, az alkotó atomokat pedig olyan gömböknek tekintjük, amelyek csak ütközhetnek egymással. A szimuláció során (ha koordinációs kényszert nem alkalmazunk) minden olyan szimulációs lépés elfogadásra kerül, ami a kényszereket teljesíti, vagy ha eredetileg nem teljesítette, akkor a teljesülés irányába viszi a szimulált konfigurációt. Mivel a szimulációs paraméterek száma viszonylag kevés, emiatt kis számítógépes teljesítmény felhasználásával egy olyan *referencia rendszert* ([26]) kaphatunk, ami könnyen reprodukálható, és az atomok által kiszorított térfogat, esetleg koordináltság hatásait jól tükrözi, de véletlenszerű. A szimuláció eredményei egyrészt viszonyítási alapként szolgálhatnak annak a kérdésnek a megválaszolására, hogy az RMC szimuláció(k) során a kísérlet(ek) milyen újabb információ(ka)t ad(nak), másrészt a két modell bizonyos szintjein talált egyezések a nagyobb mérettartományban végzett szerkezetvizsgálatokra vonatkozó szimulációkat egyszerűsíthetik.

Jelenleg az RMC eljárást folyadékokra és amorf anyagokra a fentebb vázolt módon két program (és azok különféle változatai) valósítják meg — az RMCA ([27]), valamint az RMC++ ([28]). Megjegyzem, hogy mindkét megvalósításban lehetőség van a kísérleti adatok újrannormálására, valamint konstans, lineáris, és négyzetes háttér kezelésére is.

Az RMC program futtatása előtt szükséges a megfelelő kezdeti konfiguráció létrehozása — a gépidő csökkentése érdekében célszerű a kezdeti konfiguráció kialakításánál a várható kimenetet figyelembe venni¹⁸. A program futtatása előtt az eddig említetteken kívül meg kell adni a valós tér felosztását (ha a felosztást túl finomnak választjuk, akkor az esetleg megjelenő fluktuációkat csak a szimulált atomok számának növelésével tudjuk csökkenteni), a program ennek alapján kimenetként adja az atomi párkorrelációs függvényt, valamint a mért és a számított szórási függvényeket.

¹⁸Például rendezetlen rendszerek esetében célszerű egy véletlen konfigurációból kiindulni.

2. fejezet

Lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása

Ebben a fejezetben néhány, egy- és kétkomponensű lineáris molekulákból álló folyadék szerkezetét, s azok meghatározását tárgyalom. Diplomamunkámban a kétatomos, azonos atomú folyadékok (N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) szerkezetét vizsgáltam ([S1, S2]), ennek logikus folytatása volt a jelen fejezetben bemutatásra kerülő munka.

A lineáris molekuláris folyadékok azok a legegyszerűbb rendszerek, amik esetében mód nyílik az orientációs korrelációk tanulmányozására. Leírásukról ezen fejezet bevezetésében lesz szó.

Az első alfejezetben a magas nyomáson mért folyékony nitrogén és oxigén szerkezetvizsgálatával kapcsolatos eredményeimet ismertetem. A második, illetve a harmadik alfejezetben két aszimmetrikus molekulákból álló folyadék szerkezetét fogom bemutatni. A második alfejezet témája a folyékony szén-monoxid, a harmadiké a folyékony nitrogén-monoxid szerkezetének tárgyalása. A negyedik alfejezetben a folyékony, gáz állapotú és szuperkritikus szén-dioxid szerkezetének RMC-szimulációs eredményeit ismertetem.

A folyékony *oxigén* termodinamikai és mágneses tulajdonságai miatt feltételezték ([29]), hogy nagy nyomáson esetleg egy új folyadék fázis található — a szerkezetvizsgálat célja ennek eldöntése, illetve a nagy nyomású szerkezet vizsgálata volt. A folyékony *nitrogén* szerkezetének meghatározása az előbbihez kapcsolódóan referenciaként szerepelt — ezért került a két folyadék szerkezetvizsgálata azonos alfejezetbe. A folyadékállapotú *szén-monoxid* szerkezetének tanulmányozását a várhatóan nem túl nagy aszimmetria ([30, 31]) esetleges kimutatása ösztönözte. A *nitrogén-monoxid* folyadék fázisában a molekulák egy része dimert alkot (pl. [32]). Egy korábban elvégzett diffrakciós mérés ([30]) pedig a kristályos fázisra jellemző molekulapár-elrendeződésekre következtetett egy egyszerűsített modell alapján — munkámat e két kérdésre történő válaszadás inspirálta. A folyékony *szén-dioxid*ról a rendelkezésre álló mérések nagy száma miatt lehetőség nyílt rendezetlen fázisainak tanulmányozására különböző termodinamikai állapotokban.

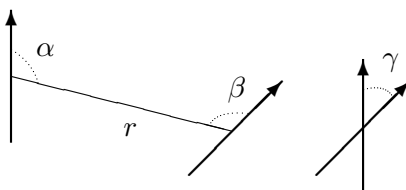
2.0.1. Lineáris molekulákból álló folyadékok korrelációinak leírása

Általánosan elmondható, hogy egy diffrakciós kísérletnél a direkt kiértékelési módszerrel kapható információ legfeljebb az összes atomi parciális párkorrelációs függvény ismerete. Azonban ez a rendszerről nyerhető információnak gyakran nem a legmegfelelőbb reprezentálása. Folyadékok esetében a korrelációk általában rövid távúak, ezért az egymáshoz közeli molekulák elrendeződése nem tekinthető véletlenszerűnek, így új, a tömegközéppontok (vagy centrumok) korrelációját és a molekulapárok elrendeződéseit leíró korrelációs függvényekre van szükség.

A fentiek alapján egy lineáris molekulapár relatív helyzete 4 szabadsági fokkal fog rendelkezni. Ha az egyik molekula centrumát az origóba helyezzük, akkor egy távolság és három szögváltozó segítségével felírható az elrendeződés¹. A két molekula centruma közötti távolságot r -el, a molekula tengelye és a két centrumot összekötő egyenes által bezárt szöget az egyik molekula esetében α -val, a másik esetében

¹Egy másik lehetséges leírást lehet elkészíteni 2 relatív koordináta és 2 Euler-szög (Θ, ϕ ; [33]) segítségével. Az általam használt szögek és az Euler-szögek közötti összefüggések: $\Theta = \gamma$ és $\cos \phi = \frac{\cos \beta + \cos \alpha \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \gamma}$.

β -val, végül a két molekula tengelye által bezárt szöget γ -val jelölve megkapjuk ezeket a változókat (2.1. ábra.).



2.1. ábra. Két lineáris molekula relatív elrendeződéseinek leírása.

2.1. táblázat. Aszimmetrikus lineáris molekulákból álló molekulapárok kiválasztott relatív orientációi és azok parciális párkorrelációs függvényeikhez tartozó koeficiensnek közelítő értékei az ideális elrendezésekhez tartozó szögek koszinuszainak $\pm 0,25$ tűrése esetében. Szimmetrikus molekulák esetében a feltüntetett koszinusz-értékek abszolút értékeit kell tekinteni.

Elrendeződés	Lánc			T		Párhuzamos		Merőleges
	$\rightarrow\leftarrow$	$\rightarrow\rightarrow$	$\leftarrow\rightarrow$	$\rightarrow\uparrow$	$\leftarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	+
$\cos \alpha$	1	1	-1	1	0	0	0	0
$\cos \beta$	1	-1	-1	0	-1	0	0	0
$\cos \gamma$	-1	1	-1	0	0	1	-1	0
Koefficiensek	0,010	0,019	0,010	0,028	0,028	0,014	0,014	0,010
	0,039			0,056		0,028		0,010

Általános esetben tehát a rövid távú korrelációkat egy négyváltozós párkorrelációs függvénnyel kellene leírni, de ennek ábrázolása nehézségekbe ütközne. Azonban ha integrálunk a szögváltozókra, és csak a molekulacentrumok közötti távolságot (r) tekintjük változónak, akkor az (1.7) egyenlet alapján definiálható a *molekulacentrumok párkorrelációs függvénye* ($g_C(r)$). A szögfüggő korrelációk egyik legegyszerűbb ábrázolása néhány ideális, *kiválasztott relatív orientációjú* molekula (párhuzamos, merőleges, T, illetve lánc-elrendeződés) segítségével lehetséges. Aszimmetrikus molekulák esetében az előbbi kategóriákat tovább lehet finomítani (2.1. táblázat). Ezek alapján definiálhatjuk a kiemelt relatív orientációk párkorrelációs függvényeit is — ami valójában a kiemelt relatív orientációjú molekulák párkorrelációs függvénye, de a továbbiakban az előbbi kifejezést fogom használni.

A gyakorlatban a szimulált molekulák száma nem elegendő ahhoz, hogy kis bizonytalansággal közelítse a kiemelt relatív orientációk párkorrelációs függvényét — főleg a kis r értékeknél, ahol a korrelációk várhatóak. Emiatt az ideális elrendeződéseket leíró szögek koszinuszaira egy tűrést kell megfogalmazni, amin belül ideálisnak tekintjük az értékét — az így definiált kiválasztott relatív orientációk párkorrelációs függvényének koeficiens megadja azt a súlyt, amivel a függvény hozzájárul a tömegközéppontok párkorrelációs függvényéhez. A korreláció azonban általában lokális, így ezek a párkorrelációs függvények nem a megfelelő reprezentációk, hiszen a tömegközépponti párkorrelációs függvénytől való eltéréseik jellemzik az orientációs korrelációk jelenlétét, illetve hiányát. Éppen ezért ha elosztjuk a kiválasztott relatív orientációk párkorrelációs függvényét a centrumokéval, akkor a lokális korrelációkat kiemelő — a kiválasztott relatív orientációk *súlyozott* (pár)korrelációs függvényét kapjuk. Tényleges szimuláció esetében azonban a statisztika nem elegendő a nagyon kicsi r értékekre. Ezért szignifikancia-kritériumként adott Δr felbontás mellett ki kell jelölni a molekulapárok minimális számát, ami az adott relatív orientációhoz tartozik, s egy r távolság $\pm \Delta r/2$ környezetében található.

2.0.2. Az általánosan használt számítási eljárás részletei

Az RMC-szimuláció elvégzésekor a cél az, hogy a szimulált részecskekonfigurációból számított szórási függvény közelítse a mért szórási függvényt. Abban az esetben, ha ez az illeszkedés kielégítő, akkor a χ^2 minimumának közelében a konfigurációk olyan sorozatát kapjuk, amik konzisztensek a mért szerkezeti függvénnyel. Ezen konfigurációk közül kiválasztva néhány, egymással korrelálatlan (vagy csekély mértékben korrelált²) konfigurációt, s elemezve őket a szimulált rendszer egy átlagos leírását nyerjük.

A szimuláció során kapjuk meg egyrészt a számított, illetve a mért szórási függvény korrigált értékeit, valamint az atomi párkorrelációs függvényeket. A szimulációkat az *RMCA* program flexibilis molekulákra kiterjesztett változatával – a nagy nyomáson mért folyékony N_2 és O_2 esetében az *RMC++* programmal – végeztem³. A CO_2 szimulációjakor ezen felül az *RMCA* programot fel kellett készíteni arra, hogy az *OCO* szög 180° -hoz minél közelebbi legyen. A szimulációkhoz általában 5000 molekulát használtam fel az r térbeli felbontás 0,1 Å értéke mellett. A kezdeti konfigurációkat véletlen orientációjú és centrum-koordinátájú molekulák atomjai alkották. Ezeket úgy állítottam elő, hogy a centrumokat reprezentáló pontok koordinátáit véletlenszerűen választottam ki, majd megpróbáltam eltávolítani őket egymástól a molekulán belüli kötési távolság és a legkisebb atomok közötti távolság összegének megfelelő távolságra. Ha ez sikeres volt, vagy már nem volt lehetőség a két centrum közötti legkisebb távolság növelésére, akkor a véletlen orientációjú molekulát reprezentáló atomok elhelyezésére került sor a centrumokra. Abban az esetben, amikor az így kapott atomi konfiguráció nem teljesítette a legkisebb távolságok kényszerét, akkor egy merevgömbi szimulációt futtatva lehetővé vált, hogy annak végeztével ilyen konfigurációt kapjunk.

A későbbi elemzésekhez nélkülözhetetlen, hogy a mért illetve a szimulált szórási függvények illeszkedése megfelelő legyen. A szimulációk akkor fejeződtek be, amikor ez teljesült és elegendő – egymástól független – konfiguráció állt rendelkezésre. Az eljárás során az elfogadási arányok ($\frac{\text{elfogadott mozdítások}}{\text{generált mozdítások}}$) kb. 0.1 és 0.4 között változtak.

A szimulációk végeztével egy megfelelő (saját fejlesztésű) számítógépes algoritmussal meghatároztuk a molekulacentrumok, a kiválasztott relatív orientációk súlyozott és súlyozatlan párkorrelációs függvényeit az egyedi konfigurációk megfelelő függvényeinek átlagolásával. Az alkalmazott molekulaszám mellett azokat a molekulapár-elrendeződéseket tekintettem egy kiválasztott relatív orientációhoz tartozónak, mely szögeinek koszinuszai és az ideális elrendeződéshez tartozó szögek koszinuszai között az eltérés $\pm 0,25$ tartományon belül volt. Ehhez a toleranciához tartozó kiválasztott relatív orientációk párkorrelációs függvényeinek koefficiensei megtekinthetők a 2.1. táblázatban. Az adott kiválasztott relatív orientáció súlyozott párkorrelációs függvényét attól az r távolságtól tekintettem szignifikánsnak, mikortól a $r \pm \Delta r/2 = 0,05$ Å környezetében vizsgált konfigurációként először 10 molekulapár volt jelen.

2.1. A nagynyomású folyékony nitrogén (N_2) és oxigén (O_2) szerkezete ([S5])

2.1.1. Irodalmi áttekintés

A diploma- és TDK-munkámban ([S1, S2]) már bemutattam a légköri nyomású folyékony N_2 , illetve csak diplomamunkámban a légköri nyomású folyékony O_2 szerkezetének meghatározását RMC módszer segítségével. A szimulációk sikeresnek bizonyultak néhány, légköri nyomású folyékony nitrogén (77 K,[34]) és oxigén (84 K,[35]) diffrakciós mérés eredményére. Mindkét folyadék estében azt találtam, hogy a molekulák tömegközéppontjait tekintve korrelációik a folyadékokhoz viszonyítva hosszú távúak, és tömegközépponti párkorrelációs függvényeiket nem közelíti a merevgömbi szimulációból származó. Orientációs korrelációik hatása nem jelentkezik a tömegközépponti párkorrelációs függvény első koordinációs héján túl, valamint a merőleges és párhuzamos elrendeződés valószínűsége jóval a párkorrelációs függvény első maximumának elérése előtt megegyezik a véletlen orientáció eredményével. Továbbá a T-elrendeződés kimutathatóan gyakoribb egy tartományon (a tömegközépponti párkorrelációs függvény

²Két konfigurációt akkor tekintettem ennek, ha a konfiguráció minden pontjának elmozdítása sikeres volt.

³Időrendi sorrendben előbb a (normál nyomású N_2 , O_2), CO , NO , CO_2 folyadékok, utána pedig az *RMC++* elkészülte után a O_2 , N_2 nagynyomású folyadékok szerkezetét vizsgáltam.

első maximumánál kisebb távolságban), mint a merevgömbi eredmény valószínűsége. A folyékony N_2 esetében a fentiekén kívül a merőleges elrendezés egy újabb, bár kicsi maximuma is megfigyelhető volt.

A folyékony oxigén paramágneses tulajdonságai miatt feltételezték, hogy a folyadék fázisában O_4 molekulák keletkeznek ([36]). A legutóbbi molekuladinamikai (a továbbiakban MD) szimuláció (90 K-re [37, 38]) alapján az ütköző molekulapárok kb. 4 %-a vesz részt egy hosszú élettartamú (az átlagos ütközési idő ötszörösénél nagyobb élettartamú) kvázistabil állapotban, amit O_4 -ként azonosítottak. Ez a statikus szerkezetben a párhuzamos elrendeződések preferenciájaként jelent meg, a merőleges, lánc, valamint a T-elrendeződések száma átlagos maradt. A magas nyomáson elvégzett spektroszkópai vizsgálatok ([39, 40]) segítségével kimutatták, hogy az UV-spektrumban egy olyan abszorpciós él található, aminek létrehozásában két molekula vesz részt, s mely erősödik a nyomás növekedésével ([39]). Úgy találták, hogy a Raman-spektrum alapján a vonzó kölcsönhatások alakítják a szuperkritikus fluid O_2 szerkezetét. Az alkalmazott hőmérsékleten (296 K) változtatva a nyomást (10 GPa-ig) nem találtak folyadék-folyadék fázisátalakulásra utaló jeleket ([40]). A folyadék-folyadék fázisátalakulást egykomponensű rendszerre eddig csak a foszfor esetében mutattak ki (kb. 1000 K-nél, 1 GPa-nál, [41]). A párkorrelációs függvényben a fázisátalakulás elsősorban egy új széles csúcs, a szórási függvényben pedig az első csúcs intenzitásának drasztikus csökkenésében, s egy új csúcs megjelenésében jelentkezett.

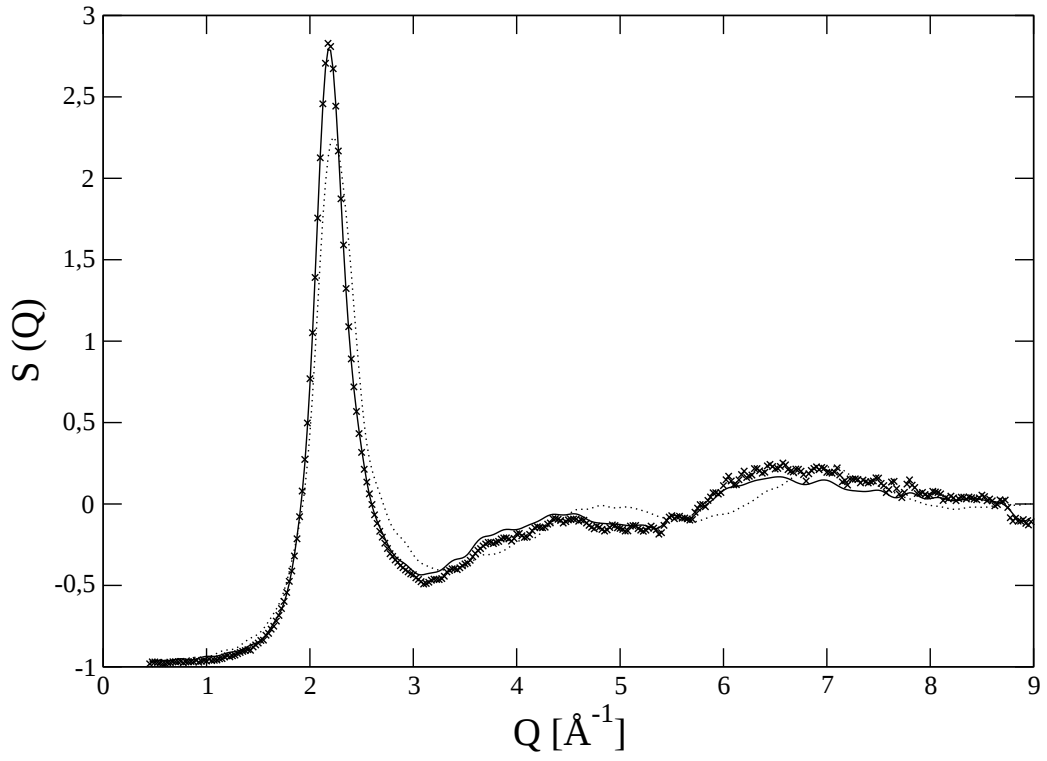
Így szükség volt egy diffrakciós mérésre, melyből egyrészt a fázisátalakulás ([29]) kérdését lehet eldönteni, másrészt az orientációs korrelációk vizsgálata válik lehetővé. A kérdések megválaszolásához szükséges röntgendiffrakciós méréseket *Shinji Kohara* végezte el 300 K-en a *Spring-8* szinkrotronforrás BL04B2 ([42]) nyalábjánál (38 keV-os bemenő fotonenergiával) imaging plate diffraktométerrel, (gyémánt) nyomáscellával. A cellán belüli nyomás az N_2 folyadék esetében 2,5 GPa ($\rho = 0,030095$ molekula/ $\text{\AA}^3$), az O_2 folyadék esetében pedig 1,2 GPa ($\rho = 0,02842$ molekula/ $\text{\AA}^3$) és 4,3 GPa ($\rho = 0,03839$ molekula/ $\text{\AA}^3$) volt.

2.1.2. Az elvégzett szimulációk részletei

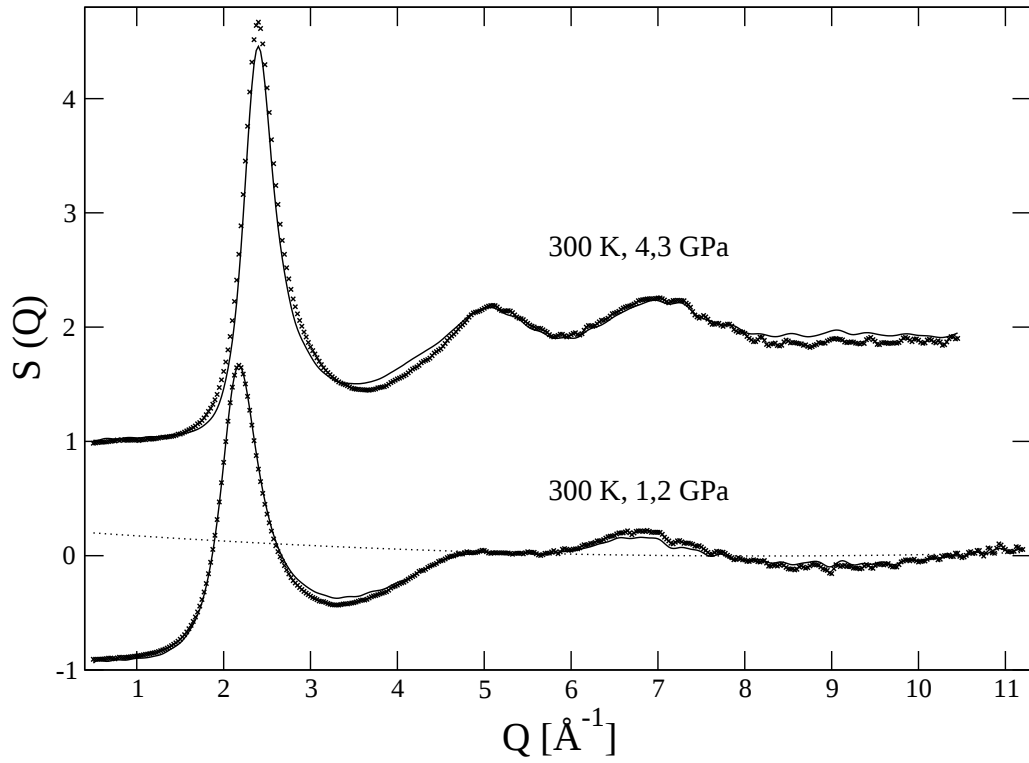
A szimulációkat az *RMC++* programmal végeztem el mindhárom nagy nyomáson mért eredmény esetében. Ennek a programnak az alkalmazása lehetővé tette az alkalmazott kötéstávolság, és a legkisebb intermolekuláris távolság szétválasztását. Ez az *RMCA* program flexibilis molekulák kezelésére átalakított verziójával nem lett volna lehetséges, ugyanis a kötéstávolság minimumát muszáj lett volna a legkisebb intermolekuláris távolságnak beállítani.

A szimulációknál alkalmazott véletlen kezdeti konfigurációkat a 2.0.2. részben említett módon készítettem elő. A kötéstávolságot az N_2 folyadék esetében 1,1 $\text{\AA}$ -re, az O_2 folyadékok esetében 1,2 $\text{\AA}$ -re állítottam be — a légköri nyomáson mért megfelelő folyadékok kötэшosszával megegyezően —, ami az eljárás során ettől $\pm 0,05$ $\text{\AA}$ -el térhetett el. A cél az volt, hogy a szimulált konfiguráció szerkezeti⁴ függvénye minél jobban közelítse a mértet úgy, hogy a párkorrelációs függvényben nem jelennek meg fizikailag nem értelmezhető korrelációk. Emiatt a futtatáskor a legkisebb elfogadható intermolekuláris távolságot változtattam a mért szerkezeti függvény konstans háttérkorrekciója, valamint újránormálása mellett. Ez több esetben nem vezetett eredményre, mert az utóbbi alkalmazása során a normálási együttható 0-hoz konvergált, így lemondtam ennek alkalmazásáról. A csupán konstans háttérkorrekció azonban sikeres volt az N_2 (2.2. ábra), valamint a nagyobb nyomású O_2 folyadéknál (2.3. ábra). Azonban az 1,2 GPa-on mért O_2 esetében nem eredményezett megfelelő illeszkedést a mért és a szimulált szerkezeti függvény között. Ennek egyik oka lehetett a mintatartó háttere, amelynek intenzitása többszöröse volt a jel intenzitásának. Ezt jobban szemügyre véve úgy találtam, hogy — részleteit nem tekintve — hasonlít egy másodfokú görbére. Ezért ennél a mérésnél megpróbálkoztam a szimuláció közbeni újránormálással és másodfokú polinom illesztésével, ami sikeresnek bizonyult mind a szerkezeti, mind pedig az atomi párkorrelációs függvényt tekintve (2.3. ábra). A többi mérési eredmény esetében is próbálkoztam ezzel, azonban a párkorrelációs függvényekben olyan korrelációk jelentek meg, amelyek összefüggésben voltak a legkisebb intermolekuláris távolsággal, valamint az r -térben alkalmazott felosztással. A fentieket figyelembe véve az N_2 folyadék esetében a legkisebb intermolekuláris távolságot 1,8 $\text{\AA}$ -nek, az O_2 folyadék esetében a 1,2 GPa nyomásnál 2,1 $\text{\AA}$ -nek, 4,3 GPa nyomásnál 1,7 $\text{\AA}$ -

⁴Egykomponensű rendszerek esetében a szerkezeti, és a szórási függvény közötti eltérés mindössze egy Q -függő multiplikatív, valamint egy additív tag (1.18), amit a mérést követő kiértékelésnél figyelembe lehet venni, s ekkor szerkezeti függvényt kapunk.



2.2. ábra. A folyékony N_2 (300 K, 2,5 GPa) röntgendiffrakcióval mért ([S5]) szerkezeti függvénye. Mérés: $\times$; RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (2,7 Å-s inter min.): pontozott vonal.

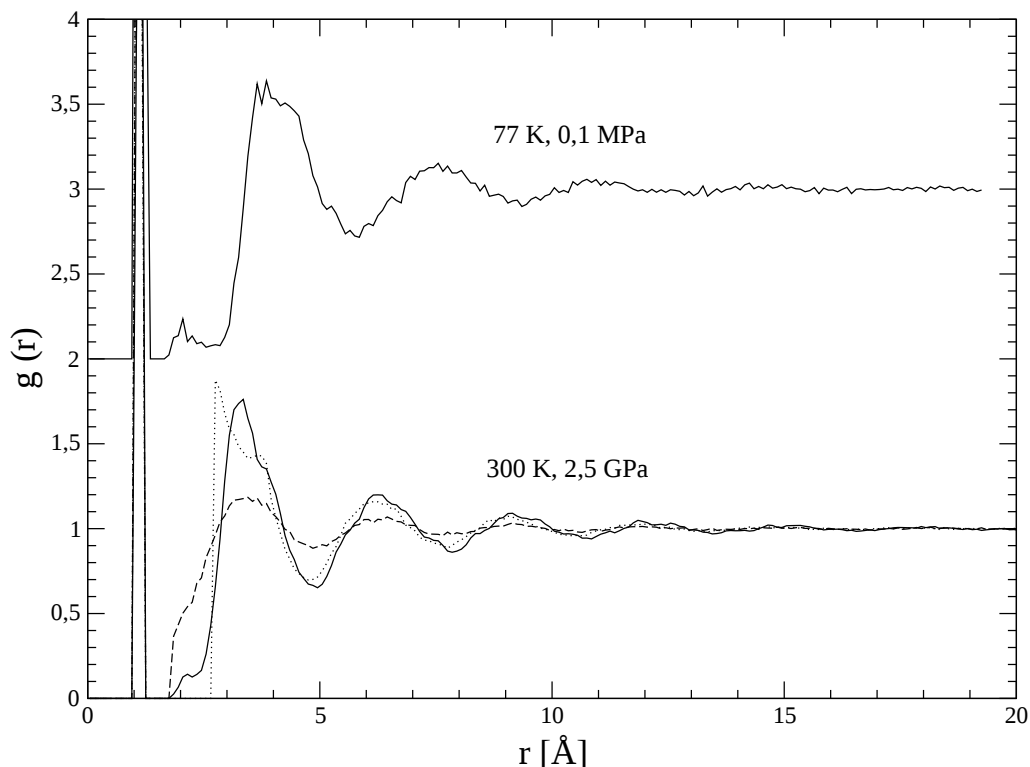


2.3. ábra. A folyékony O_2 röntgendiffrakcióval mért ([S5]) szerkezeti függvényei ($S(Q)$ -ban 2,0-val eltolva). Mérés: $\times$; RMC: folytonos vonal; kivont másodfokú háttér (1,2 GPa): pontozott vonal.

nek választva sikerült mind a párkorrelációs függvényből a fentebb említett nem fizikai korrelációkat kiküszöbölni, mindpedig a szerkezeti függvények megfelelő illeszkedését elérni.

A szimulált, valamint a mért szerkezeti függvények illeszkedése a 2.2. és a 2.3. ábrákon látható. Az illeszkedés egyik esetben sem tökéletes, ennek oka — a már említett — a mintáról és a mintatartóról szóródott intenzitások kedvezőtlen aránya lehetett.

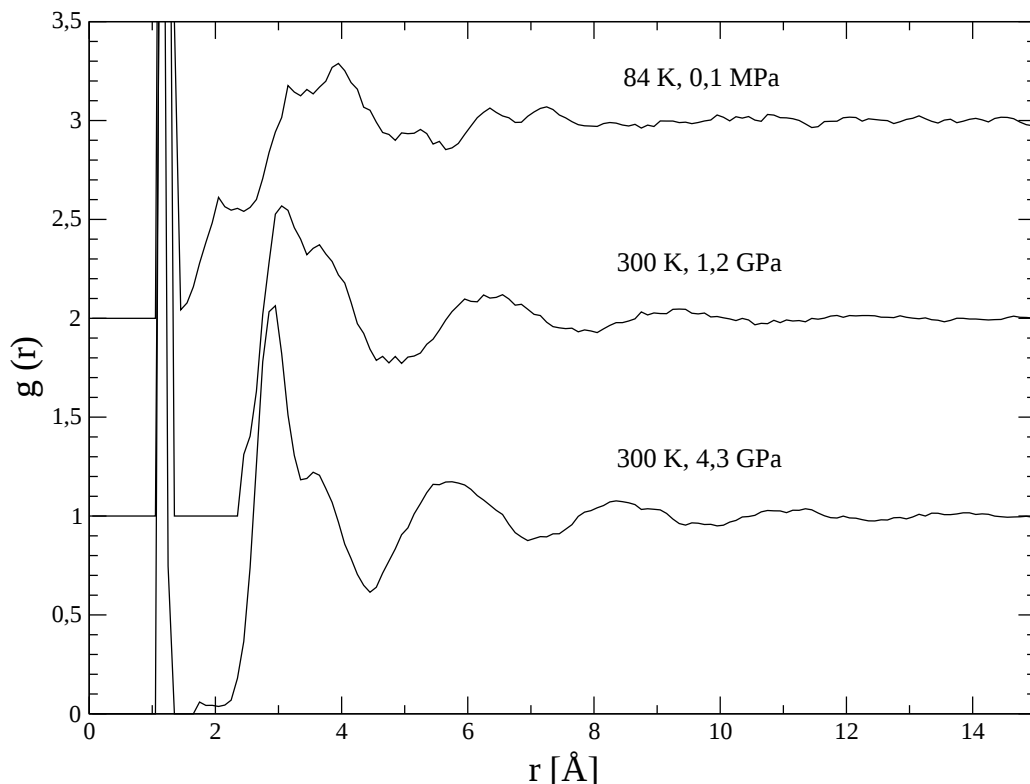
A merevgömbi szimulációkat is ugyanazokkal a paraméterekkel futtattam, mint a mérési eredményre elvégzett szimulációkat. Ezen felül a következő részben bemutatásra kerülő okok miatt szükségessé vált demonstrációként az N_2 , valamint az 1,2 GPa nyomású O_2 folyadék esetében a legkisebb intermolekuláris távolság 2,7 Å-s, a 4,3 GPa nyomású O_2 estében pedig 2,2 Å-s értéke mellett a merevgömbi szimulációk ismételt végrehajtása.



2.4. ábra. A folyékony N_2 párkorrelációs függvényei ($g(r)$ -ben 1,0-val eltolva). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (1,8 Å-s inter min.): szaggatott vonal, (2,7 Å-s inter min.): pontozott vonal.

Az N_2 folyadék RMC-szimulált párkorrelációs függvényei tekinthetők meg a 2.4. ábrán, ahol a nagy nyomású állapot mellett egy korábbi közleményhez kapcsolódó ([S2, S3]) léghőri nyomású állapot függvényét is bemutatom. Mindkét függvény esetében 1,1 Å-nél találhatjuk a molekulán belüli kötésnek megfelelő intramolekuláris csúcsot. A két párkorrelációs függvényt összehasonlítva látszik, hogy a nagyobb sűrűség miatt a nagy nyomású állapotban a függvény intermolekuláris részének maximumai és minimumai jóval kisebb távolságokban találhatóak, mint a léghőri nyomású állapotban. A párkorrelációs függvény első intermolekuláris maximumát az előbbinél kb. 3,4 Å-nél (léghőri nyomásúnál kb. 3,8 Å-nél), első minimumát kb. 5,0 Å-nél (léghőri nyomásúnál kb. 5,8 Å-nél) találhatjuk meg. A nagynyomású állapotban az első maximum után egy vállat fedezhetünk fel kb. 3,8 Å-nél. Mindkét állapotbeli párkorrelációs függvényt az intramolekuláris csúcs után kb. 2,7 Å-ig a függvény alacsony intenzitását, valamint kisebb csúcsokat találhatunk. Ez valószínűleg a mérés bizonytalanságára vezethető vissza — mivel az ennek a tartománynak megfelelő hullámkomponensek kellettek a Q -térben a szerkezeti függvények megfelelő illeszkedéséhez.

Az O_2 folyadék párkorrelációs függvényei a 2.5. ábrán tekinthetők meg, ahol az előbbi folyadékhoz hasonlóan feltüntettem a léghőri nyomású állapotra elvégzett RMC-szimulációm eredményét is ([S2, S3]). Bár jól látható módon a léghőri, valamint a magas nyomáson mért párkorrelációs függvények eltérnek egymástól, ennek oka elsősorban az, hogy a léghőri nyomású állapothoz tartozó mérési



2.5. ábra. A folyékony O_2 RMC-szimulált párkorrelációs függvényei ($g(r)$ -ben 1,0-nként eltolva).

eredmény esetében olyan korrekciókat alkalmaztak, amire az elvégzett szimuláció csak úgy adott megfelelő illeszkedést, hogy a kb. 2,0 Å-nél található csúcsot helyezte el a párkorrelációs függvényben. Mivel légköri nyomáson kevés diffrakciós mérési eredményt közöltek erről a folyadékról, ezért a mérési eredményre történő illesztéskor kulcsfontosságú lett volna az intermolekuláris legkisebb távolság használata, ez a lehetőség azonban az alkalmazott szimulációs programban még nem állt rendelkezésre. Emiatt a légköri nyomáson mért mérési eredményekből következő korrelációs függvényeket fenntartásokkal kell fogadni. Hasonló — bár korántsem olyan intenzív — korrelációkat vehetünk észre az 1,5...2,2 Å közötti tartományban 4,3 GPa nyomáson, illetve a legkisebb intermolekuláris távolság okozta levágást kb. 2,4 Å-nél 1,2 GPa-on, amit a nem túl jó jel/háttér arány következménye lehet.

A függvény első maximumát kb. 1,2 Å-nél találjuk, ami megfelel a molekulán belüli kötéstávolságnak. Az N_2 folyadékhoz hasonlóan itt is megfigyelhető a sűrűség növekedésének hatása, ami a párkorrelációs függvény első intermolekuláris maximumának (és minimumának⁵) eltolódásaként is jelentkezik: míg a légköri nyomáson mért függvény esetében ezt kb. 4,0 Å-nél (5,7 Å), addig 1,2 GPa nyomás esetében már 3,1 Å-nél (5,0 Å), 4,3 GPa-nál pedig 3,0 Å-nél (4,5 Å) találjuk meg. A nagy nyomáson mért függvényeket tekintve az első maximumot követően egy vállat találhatunk kb. 3,6...3,7 Å távolságban.

A szimulációk eredményeképpen a nagy nyomású állapotoknál 10-10, a korábban szimulált légköri nyomású N_2 esetében 4, az O_2 esetében pedig 7 független konfigurációt mentettem el⁶.

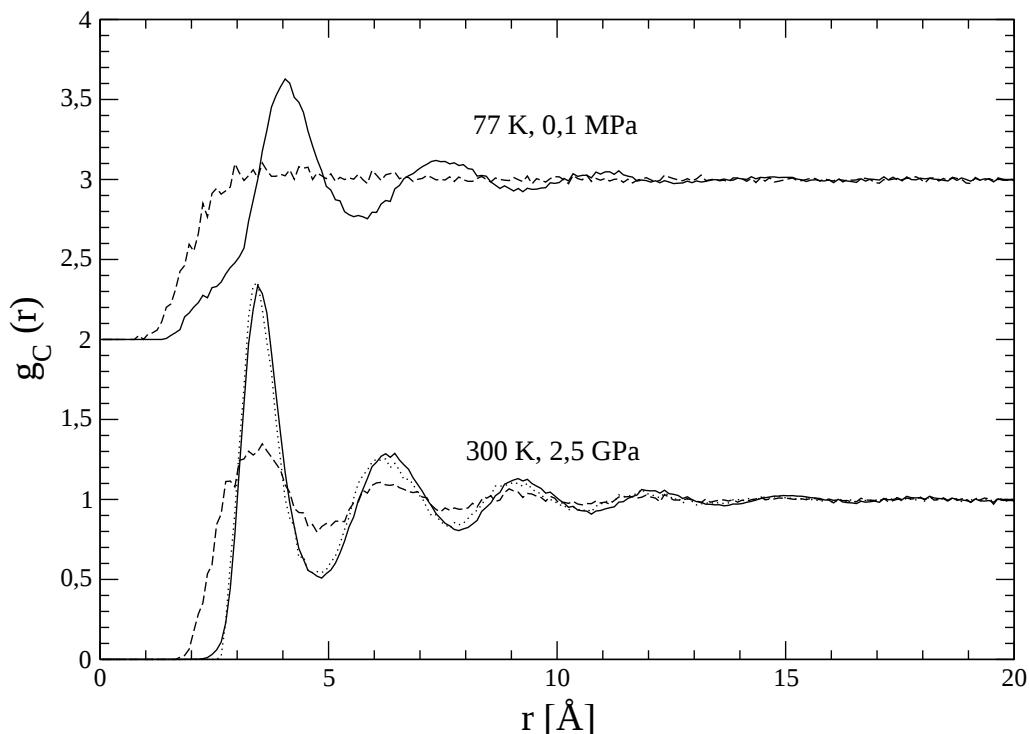
2.1.3. Szerkezetvizsgálat a molekulák tömegközéppontjai és lokális orientációi alapján. Merevgömbi modellek alkalmazhatósága.

Ebben a részben mindkét folyadék szerkezetét molekuláris szinten tárgyalom, valamint bemutatom, hogy a szerkezetet mennyire tudják leírni a merevgömbi szimulációkból származó függvények.

⁵A továbbiakban zárójelben.

⁶A légköri nyomású állapotokra újabb szimulációk nem történtek, így a 2002-ben elvégzett futtatások mentett konfigurációit használtam fel.

Elsőként tekintsük a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényeket, amelyek az N_2 folyadék esetében a 2.6. ábrán láthatóak. Megfigyelhető, amint a folyadékokra jellemző rövid távú, kis

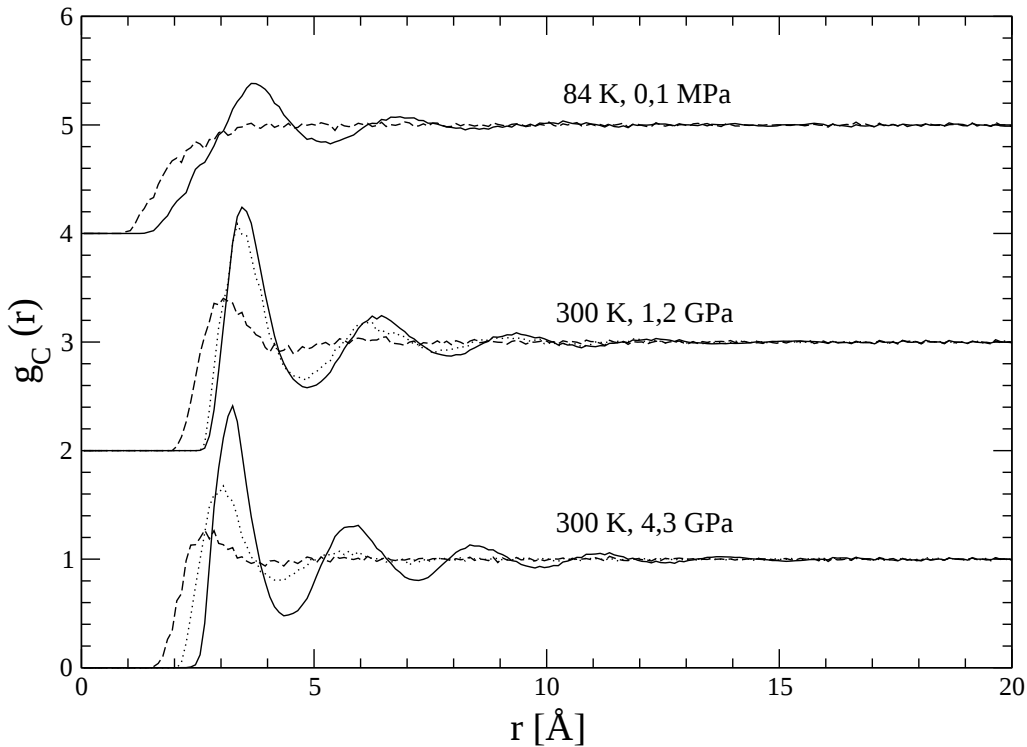


2.6. ábra. Az N_2 folyadék molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényei ($g_C(r)$ -ben 1,0-val eltolva). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (fent, lent 1,8 Å-s inter min.): szaggatott vonal, (lent 2,7 Å-s inter min.): pontozott vonal.

intenzitású maximumokkal ellentétben itt nagyobb hatótávolságú rend alakul ki mind a léghőri, mind a magas nyomású állapotban — utóbbi esetén a rendezettség hosszabb távú az előbbihez képest. Az atomi függvényekhez hasonlóan itt is észrevehető a magasabb nyomás hatása a szerkezetre, ami a maximumok és minimumok eltolódásaként jelentkezik. Míg léghőri nyomáson az első maximumot kb. 4,1 Å-nél (minimum esetében kb. 5,8 Å-nél), addig magasabb nyomáson már kb. 3,5 Å-nél (a minimumot kb. 5,4 Å-nél) találhatjuk meg. Az alacsony nyomású állapothoz tartozó függvény meredeksége eltér a 1,5 Å és 3,0 Å közötti tartományban, mint az azt követő — a függvény maximumáig terjedő — tartományban, ami az atomi párkorrelációs függvény esetében már diszkutált illesztési műtermék eredménye. Mindkét szimuláció esetében a mérési eredményre elvégzett RMC-szimulációval megegyező paraméterekkel végrehajtott merevgömbi szimuláció tömegközépponti párkorrelációs függvényei nem illeszkednek a hasonló — mérési eredményre illesztett — szimulációk függvényeire.

Az O_2 folyadékot alkotó molekulák párkorrelációs függvényére az N_2 -vel közel azonos következtetések vonhatóak le, ami a többi folyadékokhoz képesti hosszabb távú rendjét illeti (2.7. ábra), azonban az N_2 folyadékhoz képest rendezettsége kisebb távolságra terjed ki azonos nyomáson. Az atomi függvényekhez hasonlóan itt is tapasztalható a sűrűség hatására a függvények maximumainak és minimumainak eltolódása: léghőri nyomáson ez előbbi 3,7 Å-nél, utóbbi 5,4 Å-nél; 1,2 GPa esetében az előbbi 3,5 Å-nél, utóbbi 4,9 Å-nél; végezetül 4,3 GPa esetében az előbbi 3,3 Å-nél, utóbbi 4,4 Å-nél jelentkezik. Az is látható, hogy az olyan merevgömbi szimulációkban, amelyekben a legkisebb intermolekuláris távolság megegyezett a mérési eredményre illesztett szimulációnál használttal, nincsen jó illeszkedés a mérési eredmény alapján kapott, illetve a merevgömbi párkorrelációs függvény között.

Bemutattam, hogy nagy nyomáson a merevgömbi szimulációk tömegközépponti párkorrelációs függvényei nem közelítik a szimulációból származó függvényeket. Ennek oka elsősorban az, hogy több esetben a legkisebb lehetséges intermolekuláris távolságot le kellett csökkenteni annak érdekében, hogy a mért és számított szerkezeti függvények jól illeszkedjenek egymáshoz. Míg azonban ennek a távolságnak a közelében az atomi párkorrelációs függvény intenzitása általában kicsi, addig a merevgömbi



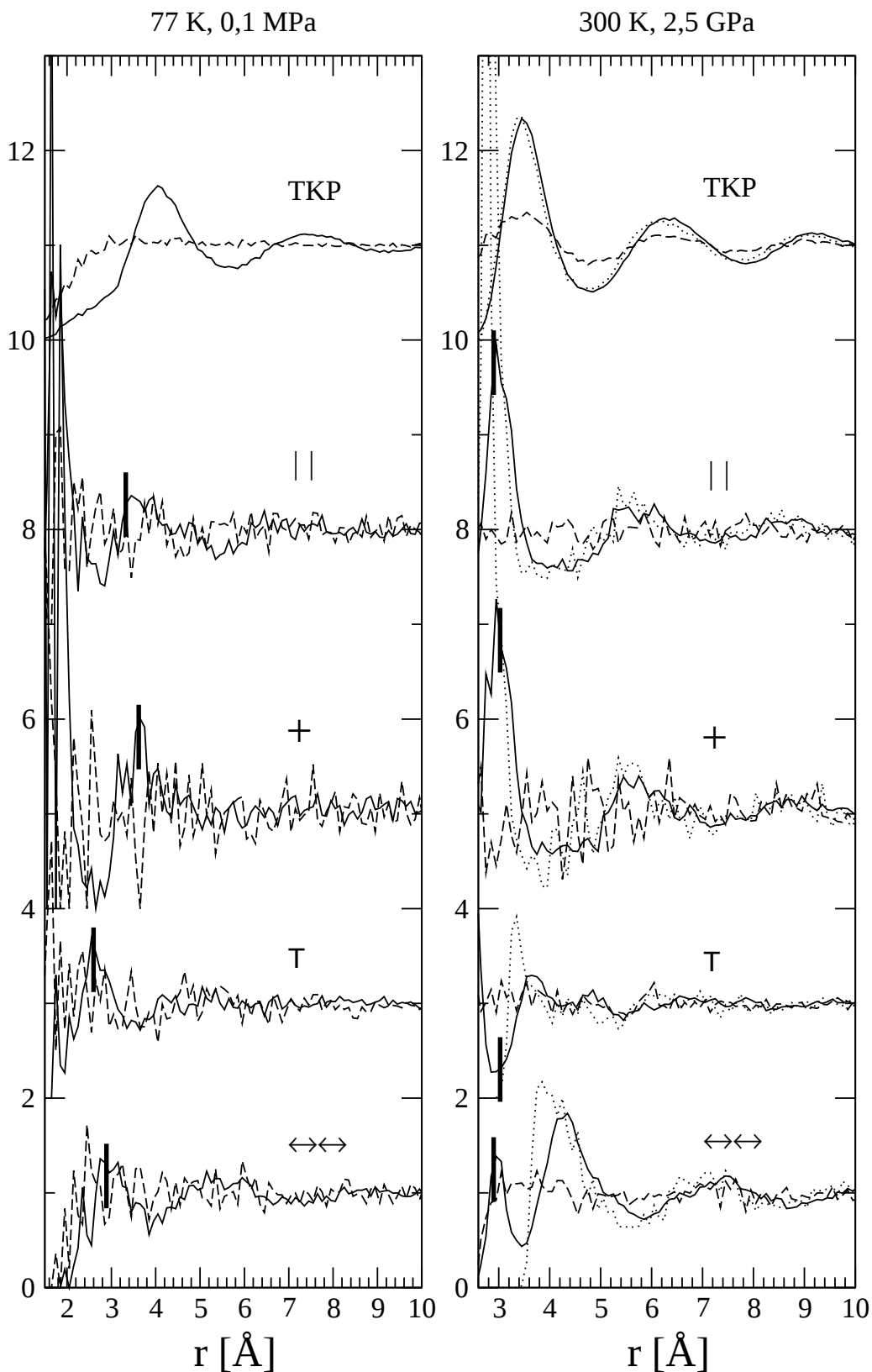
2.7. ábra. Az O_2 folyadék molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényei ($g_C(r)$ -ben 1,0-nként eltolva). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (fent, középen 2,1 Å-s, lent 1,7-Å-s inter min.): szaggatott vonal, (középen 2,7 Å-s, lent 2,2 Å-s inter min.): pontozott vonal.

szimulációból származó függvény intenzitása jelentős volt. Azonban ha megnöveljük ezt távolságot, akkor sokkal jobb egyezést érhetünk el a tömegközépponti párkorrelációs függvények szintjén. Ez látható a 2.6. ábrán a folyékony N_2 esetében, ahol a legkisebb intermolekuláris távolságot 2,7 Å-re, és a 2.7. ábrán a folyékony O_2 esetében, ahol e távolságot szintén 2,7 Å-re (1,2 GPa), illetve 2,2 Å-re (4,3 GPa) állítottam be. Az N_2 folyadék esetében a mért tömegközépponti párkorrelációs függvényt az ilyen merevgömbi függvény jól közelíti, az alacsonyabb nyomású O_2 esetében kevésbé, s a legnagyobb nyomású O_2 esetében pedig nem. Ez utóbbinak egy lehetséges magyarázata lehet, hogy túl kicsi volt a legkisebb intermolekuláris távolság, azonban ezt a folyadék sűrűsége miatt már nem tudtam tovább növelni.

A molekulapárok orientációi jellemezhetőek a kiválasztott relatív orientációk súlyozott korrelációs függvényeivel, amiket az N_2 folyadék esetében a 2.8. ábrán láthatunk⁷. Itt lehetőség nyílt arra, hogy megválaszoljuk azt a kérdést, hogy a molekulapárok orientációja mennyire tekinthető véletlenszerűnek. Ennek eldöntésére volt szükség a merevgömbi függvényekre, amelyek a molekulán belüli kötőhossz, az atomok által kiszorított térfogat, valamint a sűrűség által kényszerítve a legvéletlenszerűbb orientációs elrendeződést adják. Légköri nyomáson az orientációs korrelációk nem terjednek túl az első koordinációs héjon túl. A kiválasztott relatív orientációk esetében kb. 2,2 Å-ig a párhuzamos, valamint a merőleges molekula-elrendeződések preferenciáját találhatjuk, utána kb. 3,0 Å-ig a minimumukat, majd egy kisebb kb. 3,2...3,8 Å tartományban maximumukat. A párhuzamos elrendeződéseket leíró korrelációs függvényben felfedezhetünk egy minimumot kb. 5,2 Å és 5,8 Å között, ami az első koordinációs héjon belül található. A T-elrendeződések egy maximumát találjuk kb. 2,6 Å-nél, ettől nagyobb távolságokon azonban a korrelációk véletlenszerűnek tekinthetőek — hasonló következtetéseket lehet levonni a lánc-elrendeződés korrelációiból is.

Ezzel szemben a magasabb nyomású folyadék esetében az orientációs korrelációk megjelennek a má-

⁷Itt jegyzem meg, hogy a légköri nyomáson mért mérések esetében [S1], valamint [S2] munkáimban az azonos szerkezeti függvényekkel rendelkező konfigurációk átlagolt korrelációs függvényének szórása volt a szignifikancia-kritérium. Ez utóbbi esetben merőleges korrelációk esetében kb. 1,8 Å-tól, T-elrendeződés esetében pedig már kb. 2,2 Å-tól teljesült a kritérium mindkét folyadék esetében.



2.8. ábra. A folyékony N_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekula-tömegközéppontok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (bal, jobb 1,8-Å-s inter min.): szaggatott vonal, (jobb 2,7-Å-s inter min.): pontozott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.

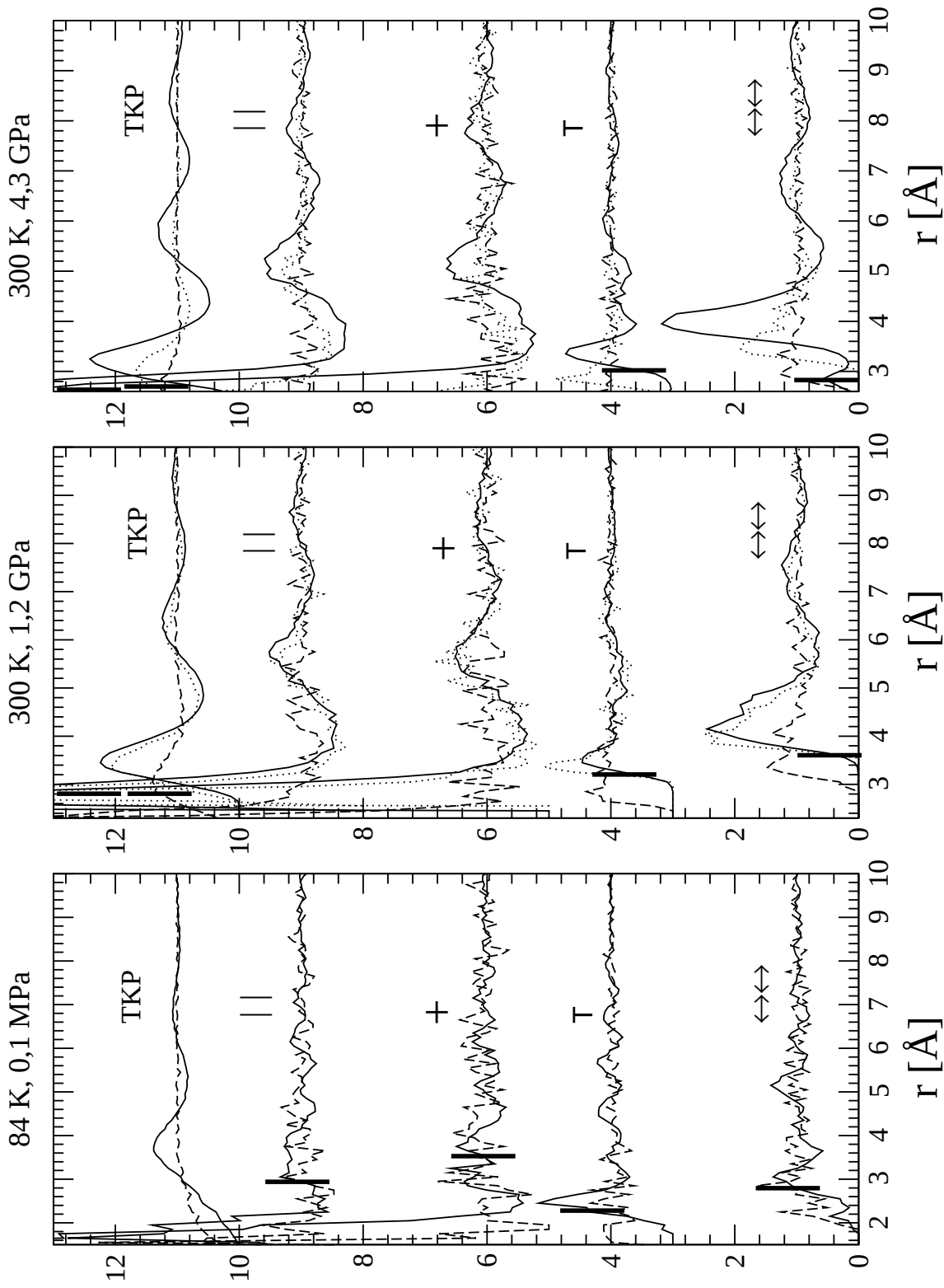
sodik és a harmadik koordinációs héjon belül is: a párhuzamos és merőleges elrendezések maximumait megtalálhatjuk a szignifikánsa válástól kb. $3,5 \text{ \AA}$ -ig és $5,4 \dots 6,2 \text{ \AA}$ között (melyek közül az utóbbi már a második koordinációs héjon belül található), valamint egy nem túl intenzív maximumukat a harmadik koordinációs héjon belül, minimumukat pedig kb. $3,6 \dots 4,8 \text{ \AA}$ között. A T-elrendeződés ezzel szemben teljesen véletlenszerűnek tekinthető, nem úgy, mint a lánc-elrendeződés, ahol $3,8 \dots 4,8 \text{ \AA}$ közötti távolságon maximumát, $5,4 \dots 6,4 \text{ \AA}$ között pedig minimumát találhatjuk meg. Ha összevetjük a párhuzamos és a merőleges korrelációk maximumainak (minimumainak) pozícióit a lánc-elrendeződés minimumaival (maximumaival), akkor közel azonos intervallumokat kapunk. Ennek oka az lehet, hogy az előbbi két korreláció preferálttá válása az utóbbi kárára történik — és fordítva, míg a T-elrendeződés véletlenszerű marad. A lánc-elrendeződések korrelációit vizsgálva kb. $3,0 \text{ \AA}$ -nél egy csúcsot találunk, ami az atomi párkorrelációs függvényben $2 \text{ \AA}$ körüli csúcsként, illetve $4 \text{ \AA}$ körüli váll egyik komponenseként⁸ jelenhetett meg (2.4. ábra). Az előbbi csúcsról az előző részben már megállapítottam, hogy azt a mérésből származó szisztematikus hiba okozhatta, így ennek következménye lehetett a lánc-elrendeződés $3 \text{ \AA}$ körüli maximuma is. A merevgömbi korrelációs függvényeket összevetve a mérési eredményből származóval azt tapasztalhatjuk, hogy a nagyobb legkisebb intermolekuláris távolsággal elvégzett merevgömbi szimuláció jó közelítést nyújt a folyadék orientációs korrelációinak leírásánál. Azonban a párhuzamos és merőleges korrelációkat tekintve kb. $3,4 \text{ \AA}$ -nél kisebb távolságokra az illeszkedés nem tökéletes, a T-elrendezés maximumának intenzitása jóval kisebb a merevgömbi korreláció intenzitásánál, a lánc-elrendezés maximuma pedig kisebb távolságon van a merevgömbi korrelációk esetében, mint a mérési eredményből származókon. Ennek az eltérésnek az oka a merevgömbi molekulák véletlenszerű elrendeződése, valamint a tömegközépponti párkorrelációs függvényének levágása kis távolságokon.

Ezek alapján azt gondolhatjuk, hogy a $2,5 \text{ \AA}$ legkisebb intermolekuláris távolsággal rendelkező merevgömbi modell jól írja le a szerkezetet, azonban az atomi párkorrelációs függvényeket (2.4. ábra) tekintve már nem találunk megfelelő szintű illeszkedést. Ennek oka elsősorban a párkorrelációs függvénynek a legkisebb intermolekuláris távolságánál található levágása. Érdekes módon ez a függvény is tartalmaz egy vállat kb. $3,7 \text{ \AA}$ -nél, ami valószínűleg az ugyanennél a távolságnál található lánc-elrendeződés maximumának következménye lehet. A Q -térben (2.2. ábra) a merevgömbi szerkezeti függvény már nem ad jó közelítést a mért szerkezeti függvényre, azonban mindezek ellenére kijelenthetjük, hogy az atomok által kiszorított térfogatnak, a rendszer sűrűségének, valamint a kötéstávolságnak alapvető szerepe van az N_2 molekulákból álló folyadék tömegközépponti, valamint orientációs korrelációinak meghatározásában.

A folyékony O_2 esetében is elvégezhetjük az orientációs korrelációk vizsgálatát (2.9. ábra). A légköri nyomású mérés esetében már a párkorrelációs függvény vizsgálatánál megállapítottam, hogy ebből a mérési eredményből származó korrelációs függvényeket fenntartásokkal kell kezelni. Ez látszik a molekulapárok T-elrendeződéseinek korrelációin is, ahol nem túl intenzív, de kis hullámhosszú oszcillációkat figyelhetünk meg — emiatt lemondtam az orientációs korrelációk vizsgálatáról ebben az állapotban. A nagy nyomáson elvégzett mérések esetében az ugyancsak nagy nyomású N_2 -höz hasonlóan lokális iránykorrelációkat találhatunk nemcsak az első, hanem a második és a harmadik koordinációs héjon belül is. A korrelációkat alapvetően a párhuzamos és a merőleges elrendeződések (melynek korrelációs függvényei azonos alakúak), valamint a lánc-elrendeződések határozzák meg. Mivel a T-elrendeződés csak kisebb távolságon preferált (kb. $3,2 \dots 3,6 \text{ \AA}$, valamint $4,3 \text{ GPa}$ nyomás esetében a $4,0 \dots 5,4 \text{ \AA}$ között), így ez a relatív orientációs korreláció nagyobb távolságokon véletlenszerűnek tekinthető, aminek az a következménye, hogy a párhuzamos és merőleges, valamint a lánc-elrendezés preferenciái egymást váltják. Így⁹ a szignifikánsa válástól kb. $3,2 \text{ \AA}$ -ig a párhuzamos és merőleges, kb. $3,6 \text{ \AA}$ -tól $5,0 \text{ \AA}$ -ig ($4,6 \text{ \AA}$ -ig) a lánc, ettől kb. $6,5 \text{ \AA}$ -ig ($6,0 \text{ \AA}$ -ig) ismét a párhuzamos és merőleges, utána kb. $7,8 \text{ \AA}$ -ig ($7,4 \text{ \AA}$ -ig) a lánc, végül kb. $9,2 \text{ \AA}$ -ig ($8,4 \text{ \AA}$ -ig) a párhuzamos és merőleges elrendeződéseknek vannak maximumai. Az atomi párkorrelációs függvényben talált vállak a T- ($3,4 \dots 3,6 \text{ \AA}$ -nél található csúcs), de legfőképpen a lánc-elrendeződések (korrelációs függvényének első csúcsa) következményei lehetnek. Általánosságban megállapíthatjuk, hogy a párhuzamos és merőleges elrendeződések súlyozott párkor-

⁸Az említett váll előállhatott a $3,8 \dots 4,8 \text{ \AA}$ közötti lánc-elrendeződési korrelációs maximum következményeként is.

⁹Zárójelben a $4,3 \text{ GPa}$ nyomás esetére vonatkozó eredmények szerepelnek, ha eltérés van az $1,2 \text{ GPa}$ nyomáshoz képest.



2.9. ábra. A folyékony O_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekula-tömegközéppontok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumokkal jelölve). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (bal, középtűt 2, 1-Å-s, jobb 1, 7-Å-s inter min.): szaggatott vonal, (középtűt 2, 7-Å-s, jobb 2, 2-Å-s inter min.): pontozott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.

relációs függvényeinek maximumait közelítőleg a tömegközépponti korrelációs függvény minimumai és maximumai között, addig a lánc-elrendeződés korrelációinak maximumait a tömegközépponti függvény maximumai és minimumai között találhatjuk meg a központi molekula tömegközéppontjától távolodva. A két nagy nyomású folyadék orientációs korrelációit összehasonlítva azok jellegüket tekintve lényegesen nem változtak a nyomás hatására, azonban a korrelációs függvények intenzitása növekedett, és a nagyobb sűrűség miatt a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvények maximumai, illetve minimumai eltolódtak.

Mivel sem a szerkezeti függvényben, sem pedig az atomi és orientációs korrelációs függvényekben nem találtunk olyan gyökeres méretű, szerkezeti átalakulásra utaló jeleket, mint pl. amelyet a folyékony foszfor esetében találtak ([41]), ezért kijelenthetjük, hogy szobahőmérsékleten az alkalmazott nyomástartományon belül nincsen folyadék-folyadék fázisátalakulás — összhangban a spektroszkópiai közlemények ([40]) következtetéseivel. Mivel a légköri nyomású mérésekre történt RMC-szimuláció eredménye nem megbízható, ezért az orientációs korrelációkat tekintve sajnos nem vethetjük össze a legutóbbi Car-Parinello MD-szimuláció ([38, 37]) eredményeivel. Azonban megjegyzem, hogy a 2.9. ábrán a molekulapárok párhuzamos és merőleges elrendeződéseinek korrelációs függvényei jellegüket tekintve hasonlóak, s ezt a magas nyomású állapotokban is megtalálhatjuk — emiatt nem valószínű, hogy a közölt ([38, 37]) orientációs korrelációk határoznák meg a szerkezetet. Az eltérő eredmény oka az lehet, hogy az MD-szimulációban a periodikus határfeltételekkel alkalmazott fél-dobozhossz (5, 7 Å) nem volt elegendően nagy, hiszen a tömegközépponti párkorrelációs függvényből (2.7. ábra) az derül ki, hogy ennél hosszabb távolságoknál is korrelált marad a rendszer.

A merevgömbi és RMC szimulált konfigurációkat összehasonlítva (2.9. ábra) hasonló következtetésekre juthatunk, mint a nagy nyomású N_2 folyadék esetében. Nevezetesen a kisebb minimálisan megengedett intermolekuláris távolsággal elvégzett merevgömbi szimulációk eredményei nem nyújtanak jó közelítést a molekulapárok kiválasztott relatív orientációinak súlyozott párkorrelációs függvényeire. A nagyobb minimálisan megengedett intermolekuláris távolsággal 1, 2 GPa nyomáson (2, 7 Å) elvégzett merevgömbi szimulációk nagyon jó közelítést nyújtanak, azonban 4, 3 GPa nyomáson (2, 2 Å) már nem írják le helyesen az orientációs korrelációkat, a minimális intermolekuláris távolság növelése ez utóbbi esetben valószínűleg az illeszkedés javulását eredményezné.

Láttuk, hogy a nagy nyomású N_2 és 1, 2 GPa nyomású O_2 folyadékok szerkezetét a nagyobb minimális intermolekuláris távolsággal rendelkező merevgömbi modellek nagy mértékben meghatározzák, ugyanakkor kisebb távolságokkal elvégzett, illetve a 4, 3 GPa nyomású adatra elvégzett merevgömbi szimulációk nem írták le molekuláris szinten megfelelő mértékben a szerkezetet. Az eltérő szintű illeszkedések a szimulált, molekulák által elfoglalt térfogatban különböznek, így eltérő a térkitöltési arányuk (2.2. táblázat), ami a szimulációs dobozban található molekulák térfogatának és a doboz tér-

2.2. táblázat. A folyékony N_2 , illetve O_2 esetében alkalmazott merevgömbi szimulációk térkitöltési arányai.

	N_2		O_2			
Nyomás	2, 5 GPa		1, 2 GPa		4, 3 GPa	
Levágás (Å)	1, 8	2, 7	2, 1	2, 7	1, 7	2, 2
Térkitöltési arány (%)	16, 6	48, 9	14, 9	47, 5	18, 6	37, 2

fogatának aránya¹⁰. Látható, hogy azoknál a merevgömbi szimulációknál, melynél a térkitöltési arány 40 %-nál kisebb volt, a konfigurációból számított tömegközépponti párkorrelációs függvény nem közelítette a mérési eredménnyel szimulált konfiguráció függvényét. Azonban a 47...49 %-os kitöltési arányú merevgömbi szimuláció már jó közelítést nyújtotta nemcsak a tömegközépponti párkorrelációs függvénynek, hanem a lokális iránykorrelációk párkorrelációs függvényének is. Ez utóbbi jelentőségét az adja, hogy pl. a Cl_2 folyadék esetében a merevgömbi szimulációk jó közelítést nyújtanak a tömegközépponti párkorrelációs függvényre, azonban a lokális iránykorrelációkat nem jól írják le [S2]. A vizsgált két folyadéknál tapasztalt egyezés annak lehet a következménye, hogy az atomok sugara nagyobb a

¹⁰A minimálisan megengedett intermolekuláris távolság segítségével definiált térkitöltési arány nem kezelhető fizikai mennyiségként, csupán a molekulák közötti kölcsönhatást leíró potenciál jellegére utal.

kovalens sugárnál ([43]), emiatt a molekulák gömbszerűek. A közöttük ható potenciál teszi lehetővé a merevgömbi modellel történő leírást — mely így irreálisan nagy térkitöltést eredményez —, s ezek szoros illeszkedéseinek következményei a molekulák orientációs korrelációja.

2.1.4. Összefoglalás

A nagynyomású N_2 és O_2 folyadékok szerkezetét vizsgáltam RMC-módszerrel a Shinji Kohara által röntgendiffrakcióval mért szerkezeti függvényekre elvégezve az illesztést. Mivel a mintatartóról szórt intenzitás többszöröse volt a folyadékról szóródott intenzitásnak, s előbbi hasonlított egy másodfokú görbére, ezért az 1,2 GPa nyomású O_2 folyadék esetében négyzetes háttérkorrekciót alkalmaztam az illesztés során. A szimulációkban nagy szerep jutott a minimálisan megengedett intermolekuláris távolság kényszerének is — csökkentve a mérési bizonytalanságból eredő hibákat.

A szimuláció eredményeként a szerkezetet először az atomi párkorrelációs függvény alapján elemeztem, ahol az alacsony nyomású állapothoz tartozó ([S2]) függvényekkel hasonlítottam össze őket. A növekvő sűrűséggel a függvény maximumainak intenzitása nőtt, és kisebb távolságok felé tolódott el. Mindegyik nagynyomású állapotnál a párkorrelációs függvényben az első intermolekuláris maximum után megjelentek vállak, amelyekért (döntően) a molekulapárok lánc-elrendeződése lehet a felelős.

Ezután a szerkezetet molekuláris szinten vizsgáltam, s elsőként a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényt vettem szemügyre. A sűrűség hatása jelentkezett itt is, ami egyrészt a függvények intenzitásának változásában, valamint a maximumok és minimumok eltolódásában jutott kifejezésre. A légköri nyomású állapotok korrelációs függvényeivel összehasonlítva a korrelációs távolságok megnöttek a nagynyomású esetekben.

A szerkezet molekuláris szintű vizsgálatát az orientációs korrelációk tanulmányozásával folytattam. Megállapítható volt — szigorúan véve a légköri nyomású O_2 folyadék esetén kívül —, hogy a molekulapárok párhuzamos és merőleges elrendeződését leíró súlyozott korrelációs függvények jellegüket tekintve hasonlóak. A függvények vizsgálatából kiderült, hogy amíg légköri nyomáson az orientációs korrelációk csak az első molekuláris koordinációs héjon belül fejtik ki hatásukat, addig nagy nyomásokon tovább terjednek annál — az N_2 folyadék esetében a második, az O_2 folyadék esetében pedig a harmadik koordinációs héjon belül is találunk preferált elrendeződéseket. A folyékony N_2 esetében a nyomás növekedése kis távolságokon a párhuzamos és merőleges korrelációk preferáltabbá, a lánc-elrendeződés korrelációs függvényének intenzívebbé, valamint a T-elrendeződés véletlenszerűbbé válásában nyilvánult meg. A nagy nyomású O_2 folyadék esetében hasonlóan változtak az orientációs korrelációk, eltérés mindössze a T-elrendeződés kis távolságokon található csúcsának jelenlétében (melynek helye a tömegközépponti korrelációs függvény első maximumával esett egybe) nyilvánult meg. Általánosan megállapítható volt, hogy a lánc-elrendeződések, valamint a párhuzamos és merőleges elrendeződések preferenciája egymást váltja a központi molekula tömegközéppontjától mért távolság függvényében. Az előbbi korreláció preferenciáját a távolság növekedésével a tömegközépponti párkorrelációs függvény egyik maximuma, s az azt követő minimuma között, az utóbbit az egyik minimuma, és azt követő maximuma között találhatjuk meg.

Megállapítottam, hogy szobahőmérsékleten a mért nyomástartományon belül — összhangban a spektroszkópiai ([40]) eredménnyel — nem történik folyadék-folyadék fázisátalakulás az O_2 folyadék esetében, valamint igazoltam, hogy a molekulák tömegközéppontjainak kis távolságánál a molekulapárok párhuzamos-elrendeződése ugyan preferált, de ezzel egyidejűleg a merőleges-elrendeződés is az. A Car-Parinello szimuláció ([37, 38]) eredményeivel ellentétes következtetés okát — az MD-szimulációnál alkalmazott — tömegközépponti korrelációk távolságánál rövidebb doboz-oldalhosszal magyaráztam.

Megvizsgáltam, hogy egy átlagos sűrűséggel, egy legkisebb intermolekuláris távolsággal definiált flexibilis molekulákból álló merevgömbi rendszer mennyire képes visszaadni a folyadék szerkezetét. Azt találtam, hogy a kb. 47 – 49 %-os (folyadékokhoz képest irreálisan nagy) térkitöltési arányú merevgömbi szimuláció eredményeivel jól lehetett közelíteni a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényt, valamint az orientációs korrelációkat. Az atomi szerkezetet azonban nem, mivel a legkisebb intermolekuláris távolság esetében a levágás túlságosan éles volt. Ezek alapján megállapítottam, hogy a szimulált folyadékokat nagy nyomáson, molekuláris szinten nagy térkitöltési arányú merev gömbökből álló molekulákkal le lehet írni, ahol az orientációs korrelációkat ezen gömbök szoros illeszkedése modellezi.

2.2. A folyékony szén-monoxid (CO) szerkezetvizsgálata ([S4])

2.2.1. Irodalmi áttekintés

A folyékony CO -ról eddig két neutrondiffrakciós mérési eredményt közöltek ([30, 31]). Mindkét közlemény egy kritikus ponthoz közeli, utóbbi ezen felül még egy hármasponthoz közelebbi mérési eredményt is bemutat (2.3. táblázat). A mérési eredmények alapján mindkét cikk szerzői a szén-oxigén atomok molekulán belüli kötési távolságát $1.14 \text{ \AA}$ -nek találták, de mivel csak egy kísérletet végeztek el, ezért a parciális párkorrelációs függvények helyett csak azok súlyozott összegét tudták bemutatni.

A korábban publikált eredmény ([30]) esetében a párkorrelációs függvényt egy maximum-entrópia módszerrel számították ki, amelyre egy olyan merevgömbi modell párkorrelációs függvénye illeszkedett a legjobban, melynél a molekulát egy $1,8 \text{ \AA}$ sugarú gömbbel modellezték. A kapott egyezésből arra következtettek, hogy a molekuláknak nagyon kicsik az orientációs korrelációik. A következő megjelent közlemény ([31]) szerzői ezt nem csak a kritikus pont közelében, hanem a hármasponthoz közel mért állapotban is igaznak találták.

A CO folyadékfázisának felderítése két MD szimulációt bemutató közlemény tárgya is. Közülük az egyik legfeljebb a két molekula közötti dipólus-dipólus kölcsönhatást, illetve a kvadrupólus-kvadrupólus kölcsönhatást tartalmazó potenciálok segítségével 78 K -re kapott párkorrelációs függvényeket közöl ([44]). Mindkét modellben a parciális párkorrelációs függvények közel azonosak, de amíg az utóbbiban az orientációs korrelációk megjelennek, addig az előbbi esetben már korrelálatlanok. A legújabb publikált MD-szimuláció ([45]) azonban már jellegükben is különböző parciális párkorrelációs függvényeket eredményezett 71 K -re.

2.3. táblázat. A folyékony CO különböző termodinamikai állapotokban elvégzett neutrondiffrakciós mérései.

Mérés	T (K)	p (bar)	Sűrűség (molekula/ $\text{\AA}^3$)
[30]	120	19	0,012315
[31]	121,9	23	0,0120
[31]	83,5	4,1	0,0171

Itt kell még megjegyezni, hogy mag-mágneses rezonancia (továbbiakban NMR) mérések alapján a folyékony N_2 és CO diffúziós állandóit közel egyformának találták ([46]).

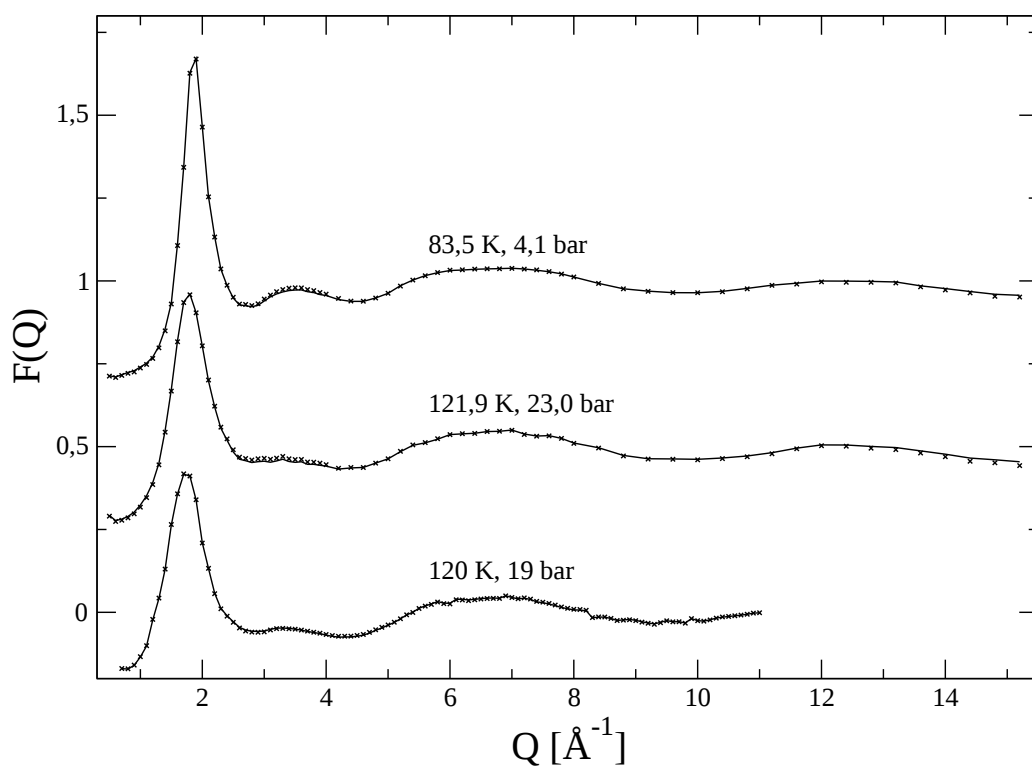
2.2.2. Az elvégzett szimulációk részletei

A szimulációkat az *RMCA* program flexibilis molekulák alkalmazására kiterjesztett verziójával készítettem el. A szimulációkhoz szükséges mérési adatokat a cikkekből a differenciális hatáskeresztmetszetek táblázatából ([31]), vagy a publikált szórási függvény ábráról történő ([30]) digitalizálásával kaptam meg.

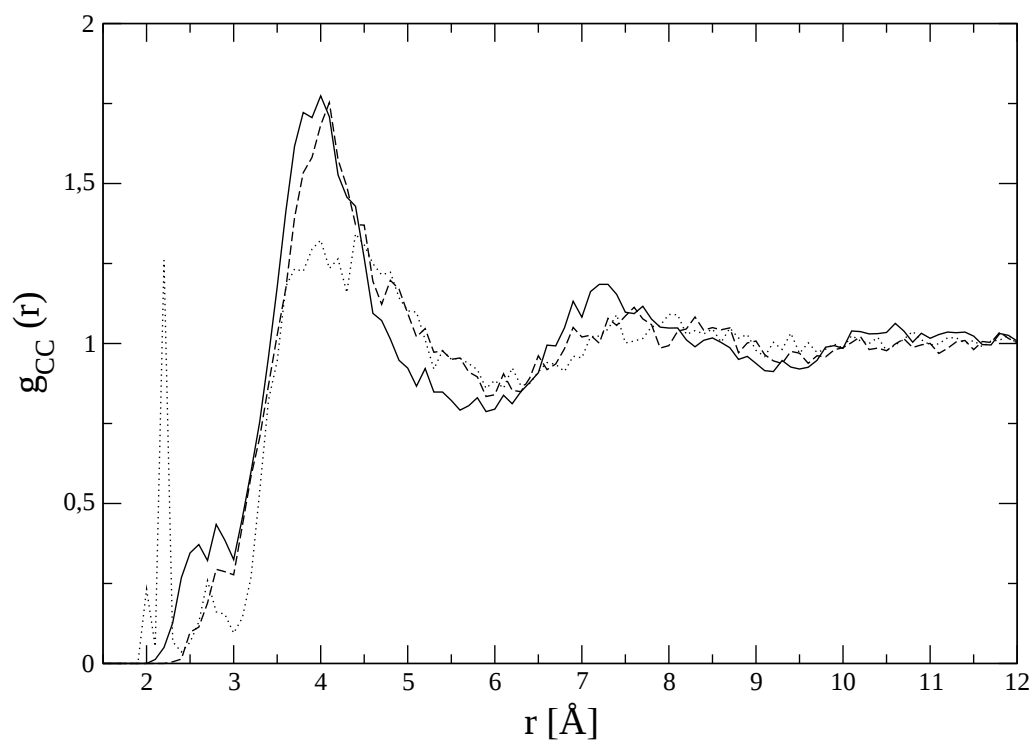
A molekulát flexibilisnek tekintettem, így a kötéstávolság $1,14 \pm 0,05 \text{ \AA}$ között változhatott a szimuláció során — középértékét tekintve összhangban mindkét neutrondiffrakciós mérési eredménnyel. A két atom közötti legkisebb távolság kényszereként két szén atom között $1,54 \text{ \AA}$, míg két oxigén atom között legalább $1,46 \text{ \AA}$ -nyi távolságot választottam, amik az atom kovalens sugarának kétszeresei — tehát ennél kisebb r értékeknek *biztosan* nem lehet fizikai tartalmuk.

Mindegyik szimuláció esetében használtam a szimuláció közben a mérési adat(ok)ra konstans háttér illesztését, valamint újránormálását is, azonban a korábbi mérés ([30]) adatai esetében a megfelelő illeszkedés eléréséhez szükséges volt a négyzetes háttérkorrekció alkalmazására is. A szimuláció végzetével kapott korrigált és szimulált szórási függvények illeszkedései a 2.10. ábrán tekinthetők meg. A szórási függvények esetében észrevehető, hogy a hőmérséklet emelkedésével a széles csúcsok, illetve hullámok intenzitása csökken — ezt a rendszer rendezetlenebbé válásának lehet tulajdonítani. Látható továbbá az is, hogy az illeszkedés elfogadható szinten van mindhárom mérés esetében.

Ha azonban a 2.11. ábrán látható $C - C$ parciális párkorrelációs függvényeket megnézzük, akkor a 120 K -es, 19 bar -os ([30]) mérési eredmény esetében kb. $2 \dots 2,5 \text{ \AA}$ között egy csúcsot vehetünk észre,

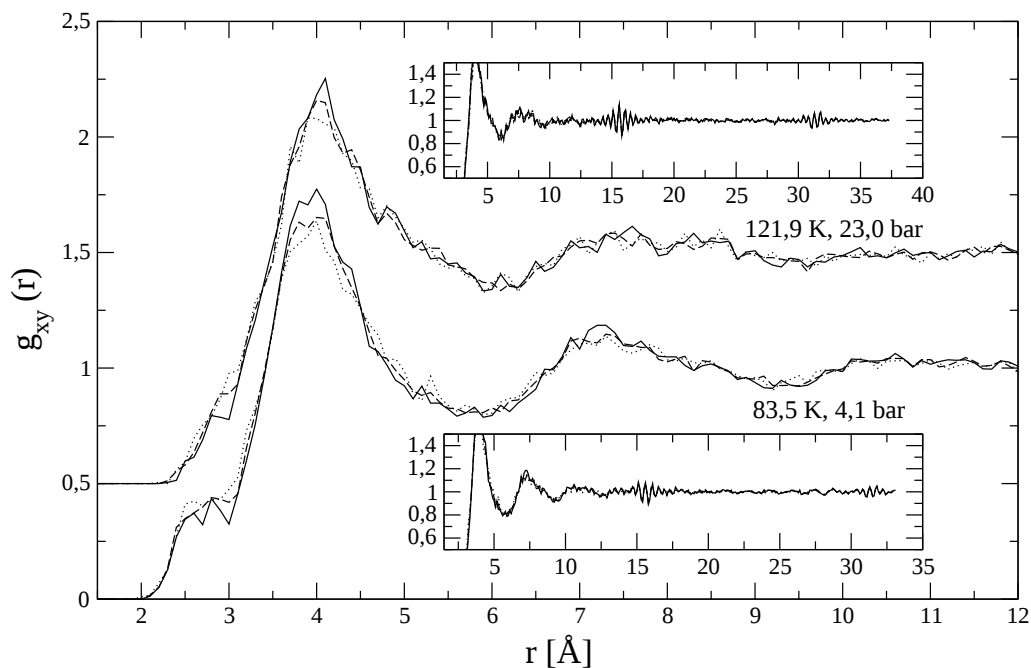


2.10. ábra. A folyékony CO (korrigált) neutrondiffrakciós szórási függvényei ($F(Q)$ -ban 0,5-ként eltolva). Mérés ([30, 31]): $\times$; RMC: folytonos vonal.



2.11. ábra. A folyékony CO $C-C$ parciális párkorrelációs függvényei. 83,5 K, 4,1 bar ([31]): folytonos vonal; 121,9 K, 23,0 bar ([31]): szaggatott vonal; 120 K, 19,0 bar ([30]): pontozott vonal.

aminek fizikai értelmet nem lehet tulajdonítani, de a megfelelő illeszkedéshez szükség volt rá. Így ez a mérési eredmény (vagy annak digitalizált változata) valószínűleg szisztematikus hibával terhelt — emiatt a szimulált konfiguráció további elemzésétől eltekintek. A maradék két függvényt megvizsgálva kb. 2...3 Å között egy váll található, amit az illesztési eljárás során nem sikerült eltávolítani. Több olyan futtatást végeztem, ahol a két atom közötti legkisebb távolságot változtattam, azonban a váll eltávolítása a parciális párkorrelációs függvény torzulását, vagy a mért adatra történő illeszkedést hátrányosan befolyásolta. Figyelembe véve, hogy a párkorrelációs függvények tartalmaznak olyan oszcillációkat, melyeknek a vizsgált rendszer szempontjából nincsen fizikai értelmük (2.12. ábrán kb. 16 Å-nél, és kb. 32 Å környékén látható hullámok), ezért valószínű, hogy a vállra is hasonló kijelentés tehető ([30, 31] megállapításaival összhangban). Ennek a hibának az okait nagy valószínűséggel a közlemény szerzői által alkalmazott, változó Q -térbeli felbontásban¹¹, a mérési, vagy az azt közvetlenül követő kiértékelési eljárásban lehet keresni, hiszen a lebegések mindkét függvényben megtalálhatóak.



2.12. ábra. A folyékony CO atomi parciális párkorrelációs függvényei. $C - C$: folytonos vonal; $C - O$: szaggatott vonal; $O - O$: pontozott vonal.

A 2.12. ábrán az atomi parciális párkorrelációs függvények láthatóak. Az azonos termodinamikai állapotban lévő összes függvény jellegét tekintve ugyanaz, bár a neutrondiffrakciós adatokra történő illesztésnél a koefficiensek¹² jelentősen eltérőek voltak ($\gamma_{CC} = 0,11049$; $\gamma_{CO} = 0,19296$; $\gamma_{OO} = 0,08425$). Ebből arra lehet következtetni, hogy az eltérések a parciális párkorrelációs függvények között *ténylegesen* is kicsik lehetnek. A parciális függvények jobb szétválasztását a neutron- és röntgendiffrakciós mérések¹³ segítségével lehetne megkísérteni. A kapott eredmény összhangban van azon MD szimulációval, ami legfeljebb a molekulák közötti dipólus-dipólus kölcsönhatást veszi figyelembe ([44]), és nem igazolja azt az eredményt ([45]), hogy a parciális függvények eltérnek egymástól. Megfigyelhető továbbá az is, hogy a hőmérséklet növekedtével a párkorrelációs függvények első maximuma minimális mértékben eltolódik. Ez a sűrűség csökkenésének hatását mutatja. A váll intenzitása is csökken a 121,9 K-es mérés esetében.

Mindegyik sikeres futtatás végén 6 olyan konfigurációt mentettem el, amelyek között átlagosan atomonként 20 sikeres mozdítás történt.

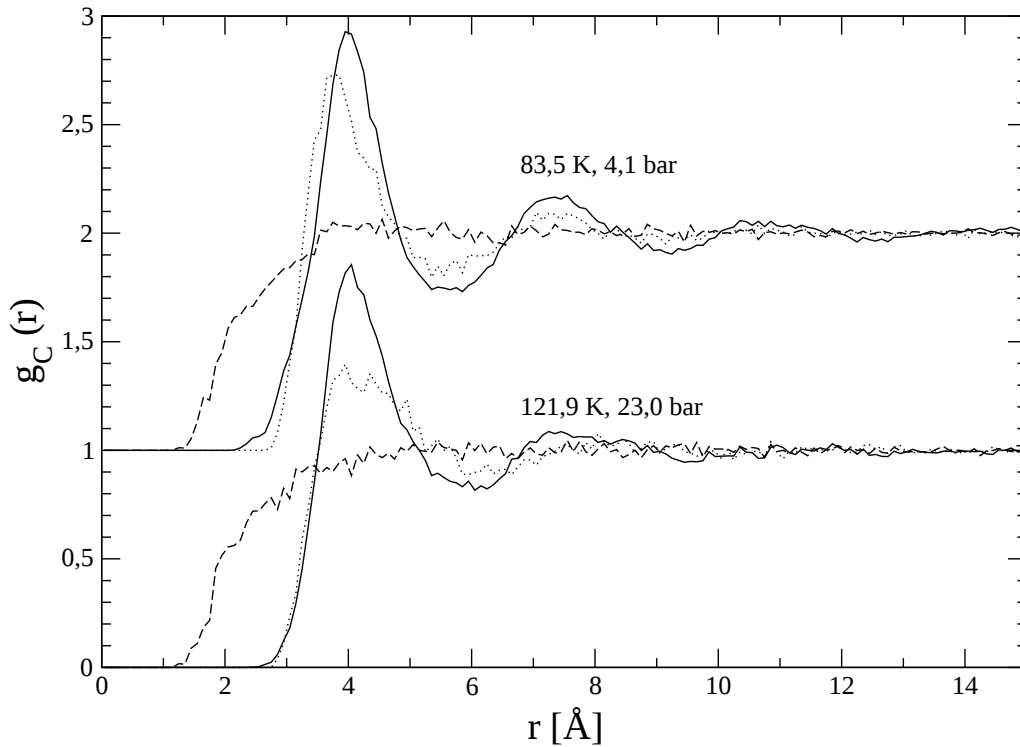
¹¹Ezt azonban egyértelműen nem lehet kijelenteni, mivel ugyanezen felbontás mellett, bár kisebb Q -tartományon a magas hőmérsékletű Cl_2 folyadékra ([47]) elvégzett az RMC-szimuláció ([S1]) nem eredményezett oszcillációkat.

¹²A koefficiensek kiszámításához (1.18) egyenlet segítségét és a [48] adatait vettem igénybe az ebben a fejezetben bemutatandó munkák esetében.

¹³Legjobb tudomásom szerint a folyadék állapotra röntgendiffrakciós mérést ezidáig nem végeztek.

2.2.3. Molekulacentrumok pozíciói közötti és orientációs korrelációk

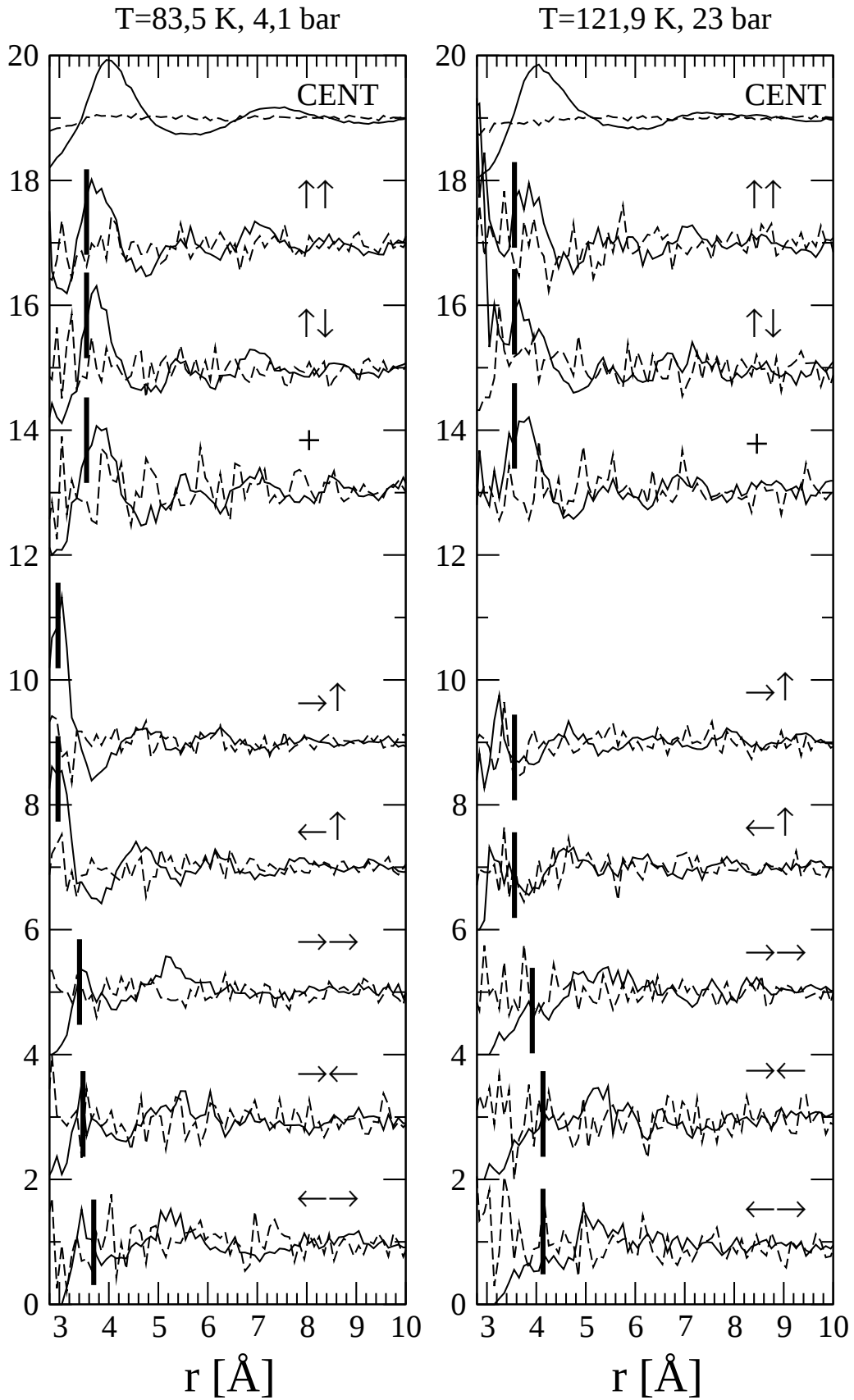
Az előző részben már említett hat-hat mérési adataira illesztett konfiguráció valamint két-két merevgömbi konfiguráció molekulacentrumainak párkorrelációs függvényeit számítottam ki (2.13. ábra). A merevgömbi szimulációk eredményeit egyrészt a mérési eredményeknél használt legkisebb távolságok kényszerének megfelelő távolságokra, illetve egységesen 2,8 Å-re beállított értékeknél végeztem el. Ez utóbbi szimuláció már az *RMC++* segítségével készült, mivel ebben a programban a flexibilis molekulák kényszerét nem bírálja felül az atomok közötti legkisebb távolság kényszere. A függvények első maximuma kb. 4 Å-nél, az első minimuma pedig a nagyobb sűrűség esetén kb. 5,5 Å-nél, a kisebb sűrűség esetében kb. 6,0 Å-nél található.



2.13. ábra. A folyékony *CO* molekulacentrumainak párkorrelációs függvényei. RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC (RMC szimulált inter min.-k): szaggatott vonal, (egységesen 2,8 Å-s inter min.-k): pontozott vonal.

A molekulacentrumok párkorrelációs függvényeit tekintve látható, hogy a merevgömbi függvények nem tudták teljesen reprodukálni a mérési adatból származtatott függvényeket — ellentétben egy korábbi ([30]) megállítással, ahol a mért és a molekulát gömbbel reprezentáló merevgömbi atomi párkorrelációs függvények alapján jutottak erre a következtetésre. Ez arra utalhat hogy a molekulacentrumok elrendeződését nem lehet rendezetlennek tekinteni. Ezt az állítást támasztja alá a nagyobb sűrűségű rendszer függvénye, ahol a harmadik maximumot is el lehet különíteni a merevgömbi szimuláció korrelációs függvényétől. Az ilyen mértékű rendezettség a kétatomos molekuláris folyadékok esetében már hosszú távúnak számít, s a folyékony *N₂* tömegközépponti párkorrelációs függvényére hasonlít (2.4. ábra). Hasonló megállapítást tettek közzé egy korábbi közleményben ([31]), valamint erre utalhat az is, hogy a két folyadék diffúziós állandója közel azonos [46]. A legfeljebb dipólus-dipólus kölcsönhatást figyelembe vevő MD-szimuláció ([44]) tömegközépponti párkorrelációs függvénye hasonló a kapott függvényhez, az eltérések mindössze a két tömegközéppont közötti legkisebb távolságban, és a csúcsok intenzitásában vannak. Végezetül a kisebb sűrűségű rendszerben jóval nagyobb a rendezetlenség, ami a párkorrelációs függvény maximum-intenzitásának csökkenésében, valamint a rövidebb korrelációnak megfelelő távolságban nyilvánul meg (a harmadik maximum intenzitása lecsökkent a teljesen véletlenszerű rendszer intenzitására).

A molekulák kiválasztott relatív orientációinak súlyozott párkorrelációs függvényei tekinthetők



2.14. ábra. A folyékony CO molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekulacentrumok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve; irány: $C \rightarrow O$). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.

meg a 2.14. ábrán. Itt azon merevgömbi szimuláció eredményeit mutatom be, amelyekben a két atom közötti legkisebb távolságok kényszere megegyezett a kísérleti értékkel. A két merevgömbi szimuláció között a molekulapárok orientációs korrelációit tekintve lényeges különbséget nem találtam.

Az orientációs korrelációkat szemügyre véve szembetűnő, hogy az antiparallel, a parallel, illetve a merőleges beállások függvényei mennyire hasonlóak — hasonlóan a kétatomos, azonos atomú lineáris molekulákból álló folyadékokhoz ([S3]). Ugyanilyen megállapítást lehet tenni a kétféle T-elrendeződésre, illetve a lánc-elrendeződés három esetére is. Ennek alapján kijelenthetjük hogy *a folyékony CO-ban a molekulák orientációs korrelációik alapján úgy viselkednek, mintha szimmetrikusak lennének*.

Mindkét hőmérsékleten megfigyelhető a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumának távolságánál kisebb távolságokra — 4,0 Å-nél — a párhuzamos, illetve merőleges elrendeződések maximuma. Ugyanitt a T elrendeződés, és kisebb mértékben a lánc-elrendeződés minimumát találjuk meg. A T-elrendeződést különböző hőmérsékleten vizsgálva az eltérés szembetűnő: alacsonyabb hőmérsékleten egy maximum található kb. 3,0 Å-nél, ami már nem lesz szignifikáns a magasabb hőmérsékleten. Az alacsonyabb hőmérsékletű mérés esetében megjelenő vállat (ha mögötte valós fizikai jelenség állna), akkor ez a T-elrendeződés okozná. A lánc-elrendeződéseknek kb. 3,5 Å-nél, valamint 5 és 6 Å között találhatjuk meg a maximumait, amik alacsony hőmérsékleten még nem tekinthetők a véletlenszerű fluktuációk eredőinek, magasabb hőmérsékleten viszont már igen. Az első maximum kis-mértékben hozzájárul az atomi párkorrelációs függvényben található vállhoz is. A folyadékok esetében hosszú távúnak nevezhető rendet tükrözi az, hogy a párhuzamos orientációs korrelációk maximuma figyelhető meg az alacsonyabb hőmérsékleten az első koordinációs héjnál nagyobb távolságban. A magasabb hőmérsékletű mérés esetében az első koordinációs héjon túl az iránykorrelációk véletlenszerűvé válnak, a párhuzamos és merőleges korrelációk első maximuma, valamint a lánc-elrendeződés 5 és 6 Å közötti maximumát lehet észlelni, a T-elrendeződés pedig követi a teljesen véletlenszerű orientációra vonatkozó merevgömbi súlyozott függvényt.

Mint az előbb láttuk, bár az atomi párkorrelációs függvények teljesen azonosak voltak, a szerkezet orientációs korrelációkat tartalmaz, az első, illetve a sűrűbb folyadék esetében a második koordinációs héjjal bezárólag. Az atomi parciális párkorrelációs függvények azonosságát így nem az orientációs korrelációk hiánya okozta — mint azt korábban feltételezték ([30, 31]) —, hanem az (is), hogy a molekulákat szimmetrikusnak tekinthetjük az orientációs korrelációk szempontjából.

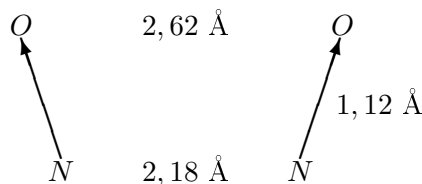
2.2.4. Összefoglaló

A folyékony CO szerkezetét vizsgáltam RMC módszerrel, a jelenleg rendelkezésre álló neutrondiffrakciós adatok alapján ([30, 31]). Az illesztések a legutóbb közölt mérési eredményekre ([31]) sikeresek voltak, így egy hámasponthoz és egy kritikus ponthoz közeli rendszer háromdimenziós konfigurációit kaptam meg. A különböző atomi parciális párkorrelációs függvények megegyeztek egymással. A sűrűbb rendszer párkorrelációs függvényében egy váll látható (ami valószínűleg a mérés, vagy az alkalmazott korrekciók nem megfelelő voltára utal). A molekulacentrumok párkorrelációs függvényeit kiszámítva a sűrűbb folyadék esetében a rendezettség – a folyadékokhoz képest – hosszú távú, leírásuk az alkalmazott merevgömbi futtatások eredményeivel nem bizonyult sikeresnek. Az orientációs korrelációkat kiválasztott relatív orientációkon keresztül vizsgáltam. Ez alapján kijelenthető, hogy a molekula-molekula közötti kölcsönhatást tekintve a folyadékot alkotó molekulák szimmetrikusnak tekinthetők. A szerkezet vizsgálatakor mind a sűrűbb, mind a ritkább folyadékok esetében megjelent a párhuzamos, illetve merőleges elrendeződés maximuma, a T-elrendeződés minimuma a molekulacentrumok párkorrelációs függvényének első maximuma előtt, valamint a lánc-elrendeződések maximuma az első és a második koordinációs héj között. A sűrűbb rendszer esetében megfigyelhető volt, hogy az orientációs korrelációk a második koordinációs héjon belül is hatnak. Végezetül, ha az atomi párkorrelációs függvényben lévő vállnak valós fizikai értelmet tulajdonítunk, akkor azt főként a T-elrendezés kis távolságokon fellelhető maximuma okozza.

2.3. A folyékony nitrogén-monoxid (NO) szerkezetvizsgálata ([S4])

2.3.1. Irodalmi áttekintés

A nitrogén-monoxid molekulákból álló folyadék a nitrogén-monoxid dimerek és monomerek keveréke — ezen formák folyadékban belüli aránya hőmérsékletfüggő (lásd például [32]-ben). A folyékony halmazállapotú nitrogén-monoxid szerkezetét először Smith és társai ([49]) vizsgálták infravörös- és Raman-spektroszkópiával. Megállapították, hogy a dimer-szerkezetét alkotó két nitrogén-monoxid molekula a két nitrogénnél kapcsolódik egymáshoz, s az ONN szögek megegyeznek. A szilárd fázisra röntgendiffrakció segítségével ([50]) megerősítették ezt az elrendezést, s kötési távolságnak $1,12 \text{ \AA}$ -t, a dimeren belüli két molekula átlagos távolságára pedig $2,4 \text{ \AA}$ -t határoztak meg. Később a szilárdfázisú modellt leszűkítették ([51]) a „cisz-planár” elrendeződésre, ahol a dimeren belüli $N - N$ távolságra $2,18 \text{ \AA}$ -t, az $O - O$ távolságra $2,62 \text{ \AA}$ -t kaptak. Ezt a modellt igazolták infravörös- és Raman-spektroszkópiával mind a szilárd, mind pedig a folyadék fázisra is, kis mennyiségű monomert találva a folyadékállapotban ([52]). A lehetséges intradimer-szerkezetek energiáit tanulmányozták kvantumkéimiai módszerrel is ([53]), s megállapították, hogy a „cisz-planár” elrendeződés állapota energetikailag a legkedvezőbb, bár a kapott $N - N$ intradimer távolság határozottan kisebb volt a kísérleti eredménynél.



2.15. ábra. Az $(NO)_2$ dimer „cisz-planár” modellje ([51] alapján).

A folyadék szerkezetét diffrakciós módszerrel eddig csak Howe és társai ([30]) vizsgálták neutron-diffrakcióval 120 K -en és $1,1 \text{ bar}$ nyomáson, ahol a sűrűség $0,02545 \text{ molekula/\AA}^3$ volt. A mérés során két izotóphelyettesítéses neutrontdiffrakciós mérést végeztek el (^{14}NO , ^{15}NO). A molekulán belüli kötéstávolságot $1,16 \text{ \AA}$ -nek találták. A kiértékelést egy maximum-entrópia módszerrel folytatták, ahol a három atomi parciális párkorrelációs függvény olyan két lineáris kombinációját hozták létre, ami csak két parciális függvényről függött. A kapott (nitrogénre jellemzőbb) függvény alapján bemutatták hogy kb. $2,3 \text{ \AA}$ -nél egy intermolekuláris csúcs található, ami a cisz-planár dimer modellben $N - N$ intradimer távolságának felel meg. A dimer-modell $O - O$ intradimer távolságára $2,58 \text{ \AA}$ -t határoztak meg, s megállapították, hogy a dimer-monomer arány a folyadékban több, mint 90% . A szerkezetet az első atomi koordinációs héj után véletlenszerűnek találták.

2.3.2. Az elvégzett szimulációk részletei

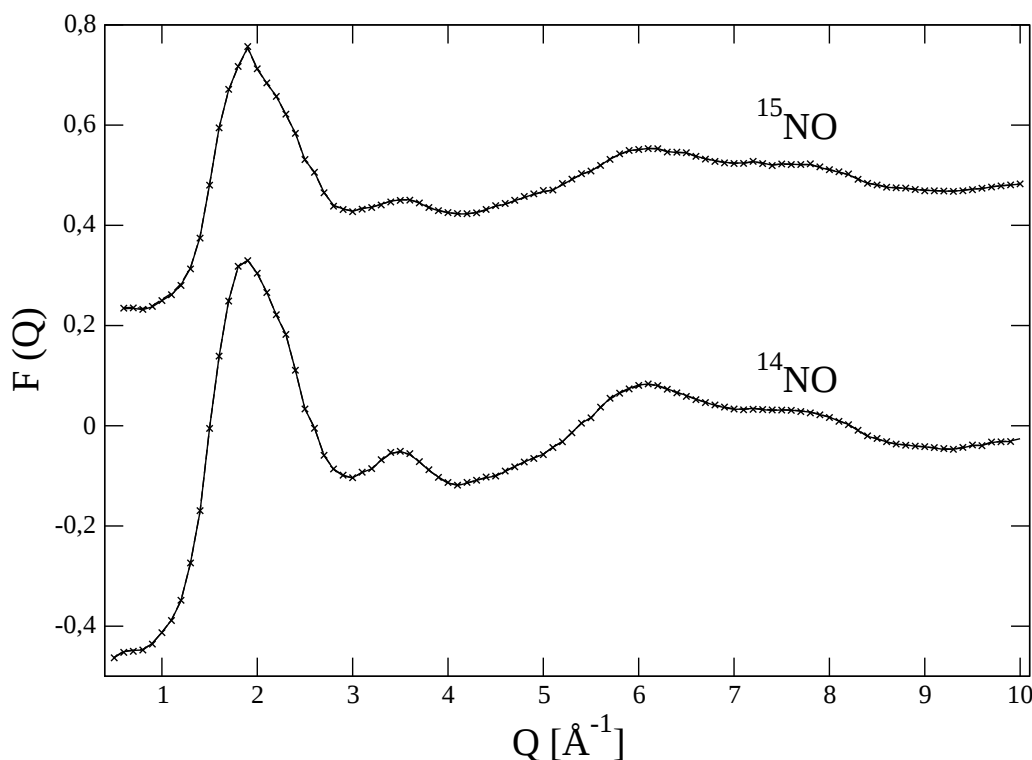
A szimulációkat a folyékony CO RMC-szimulációjánál már alkalmazott, flexibilis molekulák kezelésére átalakított *RMCA* programmal végeztem el. A mérési adatokat a Howe és társai ([30]) által közölt szórási függvény ábrák digitalizálásával sikerült a számítógép számára kezelhető formára hoznom.

A kötéstávolság értékét $1,16 \pm 0,05 \text{ \AA}$ -nek választottam a szimulációkban, a két atom közötti legkisebb távolság nitrogén-atomok között $1,50 \text{ \AA}$, oxigén-atomok között $1,46 \text{ \AA}$ volt, ami a nitrogén, illetve az oxigén kovalens átmérőjével egyezik meg. A későbbi vizsgálatokhoz fontos volt, hogy a mért, és a szimulált szórási függvények minél jobban illeszkedjenek egymásra — ezért az illesztés során a mérési adatok újrannormálására és legfeljebb másodfokú háttér-korrekciónak vált szükségessé.

Elsőként — ellenőrizni kívánván az előző részben említett „cisz-planár” szerkezet meglétét — egy olyan kezdeti konfigurációt készítettem, ami 94% -ban véletlenszerűen orientált dimereket, illetve 6% -ban szintén véletlenszerűen orientált monomereket tartalmaz. A véletlenszerűen a szimulációs dobozba pakolt pontokat kellően eltávolítva egymástól a Howe és társai ([30]) által megállapított kötési távolságokat felhasználva véletlen orientációban dimereket és monomereket helyeztem el. Ezután a kapott konfigurációban lévő atomokat el kellett távolítani egymástól, hogy a két atom közötti legkisebb tá-

volságok kényszere teljesüljön. Hogy ezalatt a dimert együtt tartsuk, definiálni kellett (virtuális) kötések, amelyet a flexibilis molekulák kényszerének segítségével lehetett megtenni. Ezeket a kötések kezdetben 2, 20...2, 40 Å-nek választottam az NN , 2, 48...2, 68 Å-nek az OO illetve a dimer síkbeli elhelyezkedését kifeszítő intradimer kötések 2, 50...2, 90 Å-nek állítottam be. Azonban az így képzett konfigurációval nem sikerült megfelelő szintű illeszkedést elérni és a párkorrelációs függvényben olyan oszcillációk jelentek meg az intramolekuláris és intradimer távolságok között, amelyek fizikai értelme kérdéses. Az illeszkedés jobbá vált a a dimer összetartását leíró virtuális kötések erőteljes lazításával, azonban emiatt a parciális párkorrelációs függvényekben nem egy egységes csúcs jött létre, hanem több, erősen levágó jellegű. A nem kielégítő illeszkedésnek, illetve a párkorrelációs függvény erős oszcillációinak lehetséges oka az lehet, hogy a mérés szisztematikus hibával terhelt, vagy (/és) nem alkalmazható az irodalmi áttekintésben ismert dimer modell.

Ennek kiderítésére egyrészt egy csak intramolekuláris kényszereket tartalmazó futtatást (a továbbiakban kényszermentes), illetve ezen kényszerek mellett egy dimer NN távolságot (2, 20...2, 60 Å között¹⁴ a nitrogénnek egy szomszédal kell rendelkeznie, ha egy dimerhez tartozik — ennek 91 %-os valószínűsége volt) definiáló koordinációs kényszert is bevezettem. A koordinációs kényszer esetében a monomerek 10 % alatti száma nem jelentős, így létrehoztam egy koordinációs kényszert az NN és OO atom-párokra, ami próbálta megakadályozni, hogy ezen párok megközelítsék egymást 2,0 Å-nél kisebb távolságra. Mindkét típusú szimuláció esetében véletlen kezdeti konfigurációból indultam ki.



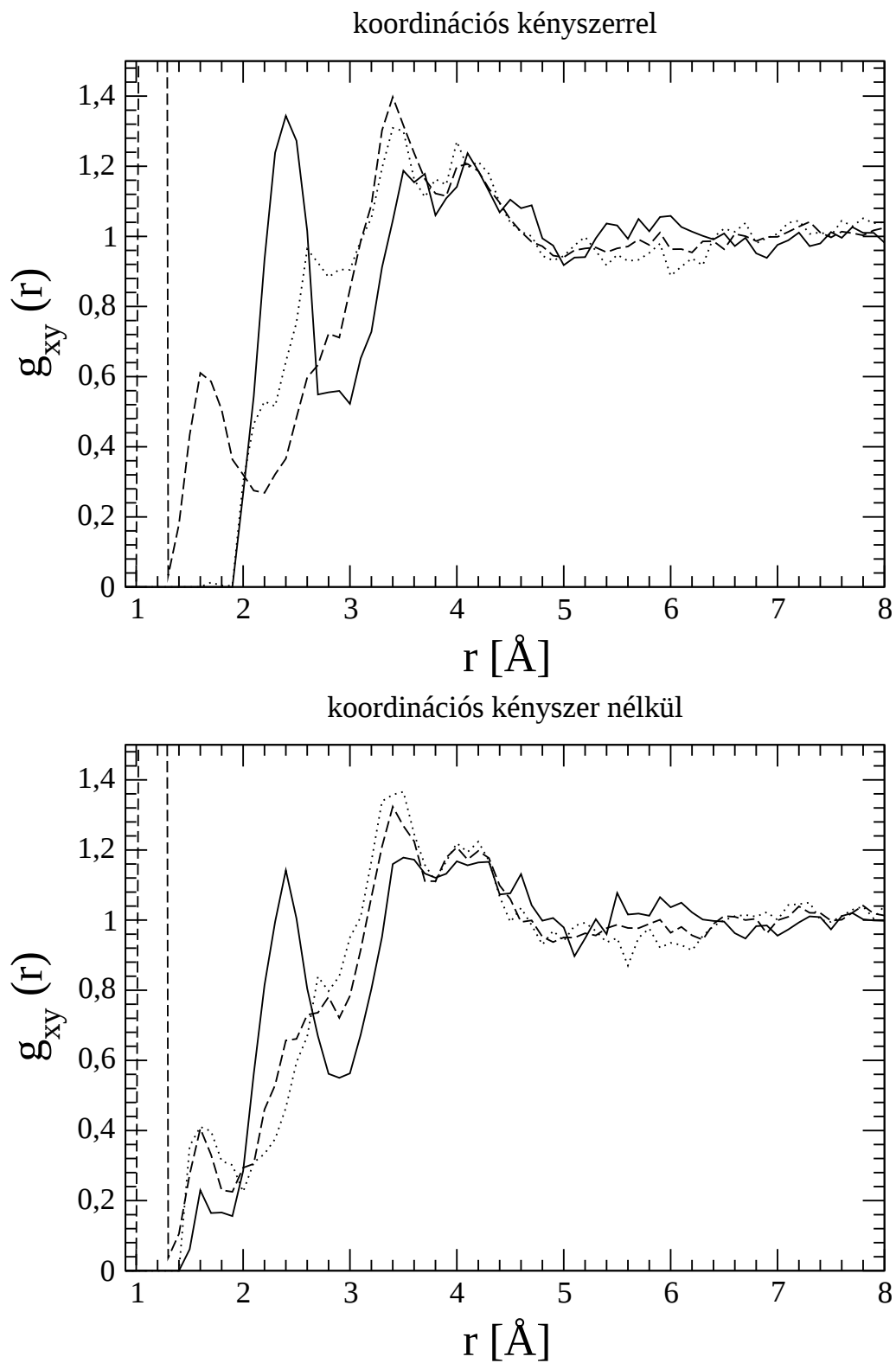
2.16. ábra. A folyékony NO különböző izotóphelyettesített (és korrigált) neutrodiffrakciós szórásfüggvényei ($F(Q)$ -ban 0,5-el eltolva). Mérés ([30]): $\times$; RMC (koordinációs kényszerrel): folytonos vonal, (koordinációs kényszer nélkül): szaggatott vonal.

Mint a 2.16. ábrán látható, mindkét szimulált szórásfüggvény jó illeszkedést mutat a mért szórásfüggvényre, és az is, hogy a koordinációs kényszer alkalmazása nem rontott az illeszkedés minőségén¹⁵. A kényszeres illesztésnél az „intradimer”-távolságnak megfelelő kényszereket a molekulák kb. 90 %-a, míg az azonos atomok megközelítésére kirótt kényszereket az atomok közel 100 %-a teljesítette. Így sikerült alátámasztani, hogy a folyadékot nagyrészt dimerek alkotják.

Az illesztés során kapott atomi parciális párkorrelációs függvényeket szemlélhetjük meg a 2.17.

¹⁴A kényszermentes illeszkedés tapasztalatai alapján.

¹⁵A kényszermentes illeszkedés szaggatott jele emiatt nem látszik a 2.16. ábrán.



2.17. ábra. A folyékony NO parciális párkorrelációs függvényei. $N - N$: folytonos vonal; $N - O$: szaggatott vonal; $O - O$: pontozott vonal.

ábrán. A folyadék parciális párkorrelációs függvényei közül az $N-O$ szerepel a legnagyobb súllyal, míg a legkisebb súlya az $O-O$ -nak van, ami nem változik az izotóphelyettesítés során (2.4. táblázat). Ennek

2.4. táblázat. Az NO molekulához tartozó koeficiensek izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós kísérleteknél.

Mérés	γ_{NN}	γ_{NO}	γ_{OO}
^{14}NO	0,219492	0,271964	0,084245
^{15}NO	0,103684	0,186921	0,084245

a következménye az, hogy a 2.17. ábra koordinációs kényszerek nélkül végzett szimulációi esetében az $N-N$ és az $N-O$ parciálisok elválnak egymástól, az $O-O$ függvénye pedig gyakorlatilag megegyezik az $N-O$ párkorrelációs függvényével. E kettő elválasztása egymástól vagy koordinációs kényszerekkel (mint ahogyan az a 2.17. ábra felső részén látható), vagy egy röntgendiffrakciós mérés segítségével lenne elvégezhető — ahol az $O-O$ parciális nagyobb súlyt kapna az $N-N$ parciálisnál.

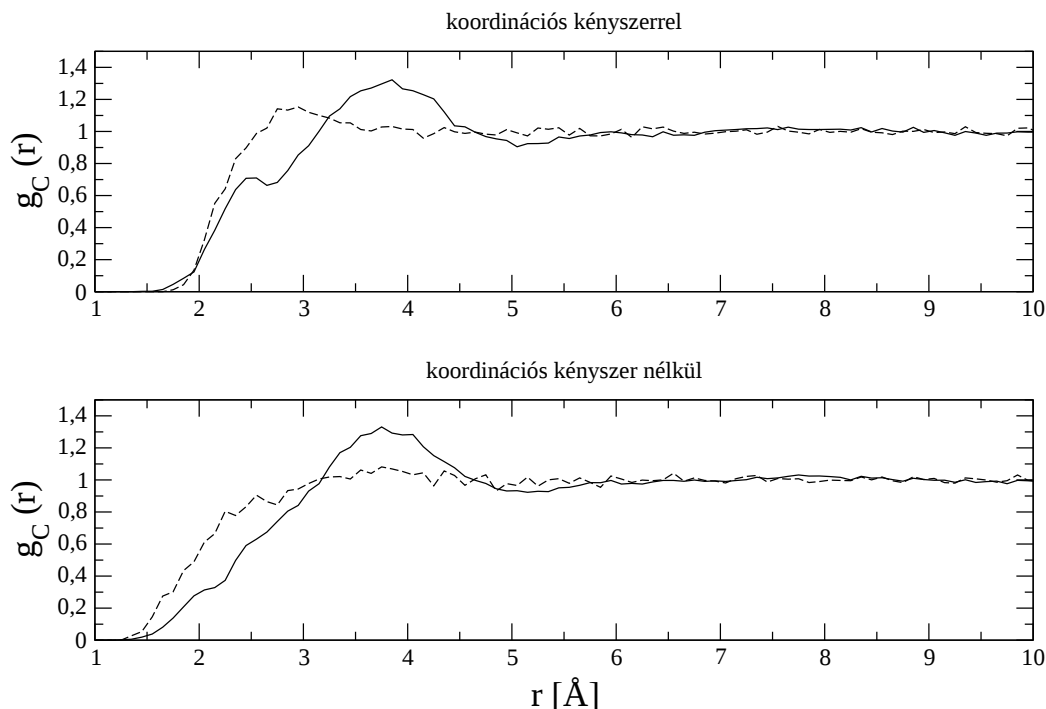
A kétféle futtatás eredményezte parciális párkorrelációs függvényeket szemügyre véve az $N-O$ függvény intramolekuláris csúcsa (1,11...1,21 Å között) után kb. 1,4 Å és 2,0 Å között egy kicsi, csúccsal rendelkező váll található, ami kisebb távolságoknál erőteljesen levág. A tartomány alsó határa kb. egyenlő a kémiai azonos atomok esetében alkalmazott legkisebb távolságok kényszerének távolságával, vagyis a nekik megfelelő kétatomos molekula kovalens sugarának kétszeresével. A tapasztalt erőteljes levágás alapján valószínűsíthetjük, hogy a váll megjelenése korrelál az említett megközelítési kényszerrel, aminek oka a mérés szisztematikus hibája lehet. A kényszermentes $N-N$ parciális párkorrelációs függvény (2.17. ábra alul) esetében jól látható, hogy a 2...3 Å tartományban egy csúcs tűnik fel, ami megfelel az $(NO)_2$ dimerben lévő $N-N$ kötéstávolságnak, szélessége pedig arra utal, hogy erőssége molekulákat összekötő kötéseknel gyengébb. Az $N-O$, illetve az $O-O$ parciális párkorrelációs függvényében felfedezhető 2,8 Å-nél egy váll, amit az első koordinációs héj kétszűcsű maximumai követnek kb. 3,2 és 4,1 Å-nél.

A kényszermentes parciális párkorrelációs függvények segítségével lehetett koordinációs kényszereket javasolni. Ezek közül az egyik $N-N$ -re vonatkozó kényszer megkísérelte egy 90 %-os, vagy annál nagyobb dimer-konfiguráció előállítását, az $O-O$ -ra és $N-N$ -re vonatkozó további kényszerek pedig a 2 Å alatti csúcs eltávolítását szolgálták — mint láttuk, mindkét kényszer teljesült (2.17. ábra felül). A kényszermentes esethez képest az $N-N$ parciális függvényeknél a változás mindössze annyi, hogy a dimer kötéstávolságánál az intenzitás jóval élesebb lett. Az $O-O$ esetében a 2,8 Å-nél található váll határozottabb lett, s elvált az $N-O$ parciálisától ezen a távolságon. Mindkét eddig említett parciális esetében eltűnt a dimer kötéstávolság és az intramolekuláris távolságok közötti csúcs, ami megnövelte az $N-O$ parciális párkorrelációs függvény intenzitását az említett tartományon. Így ez alapján állíthatjuk, hogy a *kísérleti adat szisztematikus hibát tartalmaz*, ami nemcsak az előbbi csúcsot, hanem a függvény maximumnál található kettős csúcsot is okozhatja.

Mindkét — kényszeres, és kényszermentes — futtatásokra elvégeztem egy merevgömbi MC szimulációt, ahol a legkisebb távolságok, valamint a koordinációs kényszerek is megegyeztek a hasonló, kísérleti kényszerrel elvégzett szimulációkkal. A folyékony CO -hoz hasonlóan itt is 6 konfigurációt mentettünk el, amelyek között átlagosan 20 sikeres mozdítás történt atomonként.

2.3.3. Molekulacentrumok pozíciói közötti és orientációs korrelációk

A 2.18. ábrán a 6-6 konfigurációból kiszámított molekulacentrum párkorrelációs függvények találhatóak meg. A fejezetben eddig bemutatott folyékony N_2 , O_2 , CO molekulacentrumainak párkorrelációs függvényeivel ellentétben itt nem alakul ki hosszú távú elrendeződés: a centrumok közötti korrelációk közel véletlenszerűvé válnak kb. 6 Å-nél nagyobb távolságokban. Ennél kisebb távolságokon viszont a függvények nem közelítik a merevgömbi függvényeket. A kényszermentes, illetve a kényszeres szimulációk eredményeképpen kapott függvényeket összevetve a kényszermentes esetben a függvény vállakat tartalmaz kb. 2,0 és 2,5 Å-nél, amik közül az elsőnél eltűnik, míg az utóbbinál egy csúcs keletkezik a koordinációs kényszerrel is végrehajtott szimuláció esetében. Előbbinek valószínűsíthető oka az

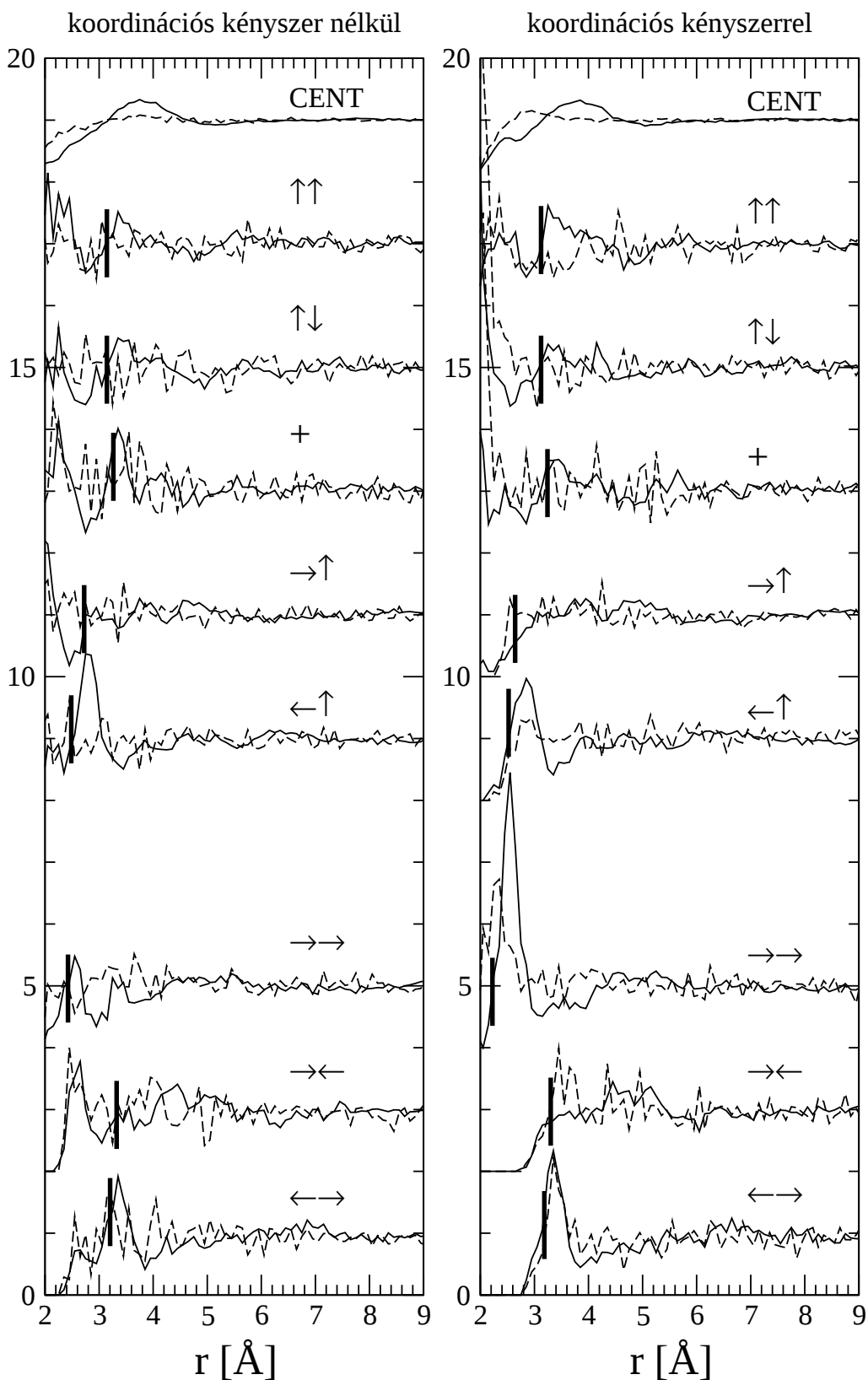


2.18. ábra. A folyékony NO molekulacentrumainak párkorrelációs függvényei. RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal.

$N-N$ -re, illetve $O-O$ -ra kirótt koordinációs kényszer lehet, míg utóbbit valószínűleg az $N-N$ dimer kötéstávolságának koordinációs kényszeze okozza. Mindkét esetben az első koordinációs héjon belüli maximum kb. $3,8 \text{ \AA}$ -nél, a második héjtól elválasztó minimum pedig kb. $5,1 \text{ \AA}$ -nél található meg.

A 2.19. ábrán szemléltethetők meg a molekulapárok kiválasztott relatív orientációinak súlyozott párkorrelációs függvényei. Ha a „cisz-planár” dimer-modell határozza meg a szerkezetet, akkor a párhuzamos elrendeződések éles maximumát kellene tapasztalnunk a párhuzamos orientáció súlyozott párkorrelációs függvényében a $2,4 \dots 3,0 \text{ \AA}$ tartományban — hiszen a dimer-modell alapján a centrumok ekkora távolságra vannak egymástól, s a koordinációs kényszer alkalmazásával előállított molekulacentrumok párkorrelációs függvényében megjelenő kis csúcs pedig ezen a tartományon belül található. Azonban itt a parallel elrendeződések esetében nem csak hogy nem találunk csúcsot, hanem a súlyozott párkorrelációs függvénye még nem is szignifikáns. A 2.19. ábrán azonban az látható, hogy a mérési eredményre ([30]) elvégzett RMC-szimuláció alapján a dimerek elrendeződése a nitrogén-közeli T-, az azonos orientációjú lánc-, illetve a nitrogén-közeli lánc-elrendeződéseknek tulajdonítható. A koordinációs kényszerek bevezetésével az azonos orientációjú lánc-elrendeződésű molekulapárok száma kb. $2,5 \text{ \AA}$ -ös molekulacentrumok közötti távolságnál jelentősen megnőtt, ami arra utalna, hogy egy molekulából álló lánc alakulna ki a folyadékban. Mivel erre kísérleti bizonyíték nincsen, s már megállapítottuk, hogy a mérés valószínűleg szisztematikus hibával terhelt, valószínűsíthetjük, hogy ez szintén ennek a következménye. Tovább folytatva a gondolatmenetet ugyanez az elrendeződés okozza az NO atomi parciális párkorrelációs függvényben az $1,4 \dots 2,2 \text{ \AA}$ távolságban látható csúcsot, ami — mint azt az előző részben már láttuk — a mérés hibájára vezethető vissza. Ennek alapján csak azt jelenthetjük ki, hogy azt az állítást, miszerint a „cisz-planár” elrendeződés határozza meg az $(NO)_2$ dimerek szerkezetét a folyadékban, a közölt neutrondiffrakciós ([30]) mérések alapján elvégzett RMC szimulációval nem sikerült megerősíteni.

A 2.19. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy az orientációs korrelációk az első koordinációs héjon belül jelentkeznek — összhangban a diffrakciós mérést közlő cikk ([30]) megállapításával. További jellegzetesség, hogy az előző alfejezetben bemutatott folyékony CO -val szemben a lokális iránykorrelációk szempontjából a molekula nem tekinthető szimmetrikusnak: jelentős a különbség van például a T-elrendeződések két esete között is. A párhuzamos, illetve merőleges elrendeződések jellege közel azonos, egy maximumuk található kb. $3,4 \text{ \AA}$ -nél a molekulacentrum párkorrelációs függvény első maximuma



2.19. ábra. A folyékony NO molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekulacentrumok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve; irány: $N \rightarrow O$). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.

előtt. Az oxigén-közeli T-elrendezés gyakorlatilag teljesen véletlenszerűnek tekinthető, ellentétben a nitrogén-közeli elrendeződéssel, amire ez nem mondható el. Korrelációit az előző bekezdésben említett csúcs — ami a két különböző molekulához tartozó nitrogén közötti dimer-kötések egy részéért is felelős — valamint egy minimum jellemzi. Ez utóbbinak távolsága megegyezik a párhuzamos elrendeződésű molekulapárok korrelációinak maximum-távolságával. Az azonos orientációjú lánc-elrendeződés súlyozott korrelációs függvénye változik meg a koordinációs kényszerek alkalmazásával a leginkább: a már említett csúcs a kényszerek hatására jelentősen megnő. A csúcs után következő minimum pozíciója következik: a nitrogén-közeli T-elrendeződés, valamint a párhuzamos és merőleges elrendeződések maximumait ellensúlyozza. Az oxigén-közeli ellentétes orientációjú lánc-elrendeződést teljesen véletlenszerűnek lehet tekinteni, míg a nitrogén-közeli esetben a súlyozott párkorrelációs függvény maximuma a párhuzamos és merőleges súlyozott korrelációs függvények maximumának centrum-centrum távolságánál található meg.

2.3.4. Összefoglaló

A folyékony *NO* szerkezetét vizsgáltam egy neutrontdiffrakciós mérés ([30]) alapján. A mérési eredményre sikertelen volt a — folyadékfázisra igazoltnak vélt ([52, 30]) — „cisz-planár” dimer-modell illesztése. Emiatt egy kényszermertéses, valamint az $N - N$ dimer-kötést leíró koordinációs kényszert alkalmazó futtatást végeztem el úgy, hogy a mért szórási függvény esetében az illeszkedés megfelelőnek bizonyult. A parciális párkorrelációs függvények esetében az $N - N$ függvényt el lehetett különíteni a többitől. Azonban az 1,4...2,0 Å tartományban egy olyan zaj jelent meg, amit nem sikerült még koordinációs kényszerekkel sem eltávolítani, s valószínűleg a mérés szisztematikus hibájának tulajdonítható. Emiatt az ebből az illesztésből kapott eredményeket csak állítások megerősítésére használtam fel. Ilyen módon sikerült igazolni azt, hogy a mérés termodinamikai állapotában a dimerek közel 90 %-át alkotják a folyadéknak ([32]). A molekulacentrumok párkorrelációs függvényének, valamint a kiválasztott relatív orientációk vizsgálatával sikerült megerősíteni, hogy az orientációs korrelációk hatása már nem jelentkezik a második koordinációs héjnál ([30]). Kimutattam, hogy Howe és társai ([30]) diffrakciós mérése alapján a „cisz-planár” dimer-modell létezése a mérés hibája miatt nem igazolható. A kérdés eldöntéséhez egy ismételt neutrontdiffrakciós és/vagy röntgendiffrakciós mérés elvégzésére lenne szükség.

2.4. A folyadék, szuperkritikus fluid és gáz állapotú szén-dioxid (CO_2) szerkezetvizsgálata ([S6])

Ebben az alfejezetben a különböző nyomáson és hőmérsékleten az irodalomban hozzáférhető neutrontdiffrakciós és röntgendiffrakciós méréseken alapuló RMC-szimulációk eredményeit ismertetem.

2.4.1. Irodalmi áttekintés

Ennek az anyagnak a folyadék, illetve szuperkritikus fázisain rengeteg diffrakciós kísérletet végeztek el, melyek célja általában a szerkezet (vagy annak egy részlete), az e mögött álló kölcsönhatások megismerése volt, de néha csak egy bizonyos paraméter (pl. kritikus pont közelében a korrelációs hossz) termodinamikai állapottól függő értéke érdekelte a kutatókat. Emiatt eredményeiket különböző formában tették közzé, amiből (a paraméterek pontos értékeinek feltüntetésének hiánya miatt) gyakran nem lehetett a mért szórási függvényt rekonstruálni, ami szükséges az RMC-szimuláció elvégzéséhez. Így a 2.5. táblázatban és 2.20. ábrán feltüntetett mérési eredmények csak azokat a diffrakciós adatokat tartalmazzák, amelyeknél az eredmény szórási függvény formájában állt rendelkezésre, vagy egyértelműen rekonstruálni lehetett.

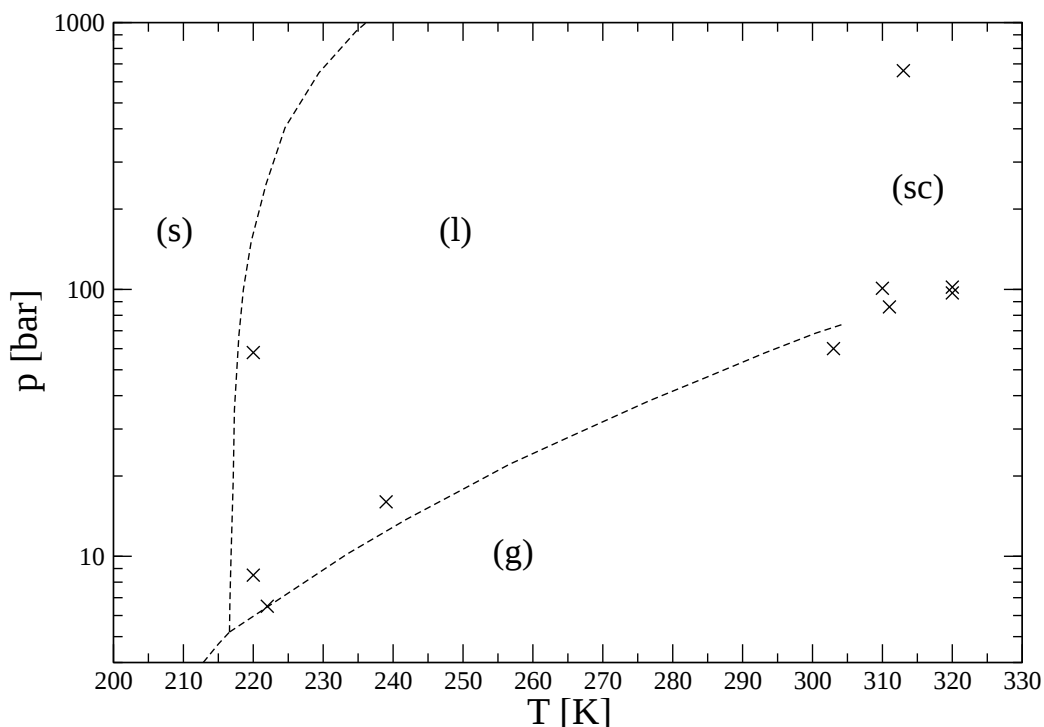
Az alább ismertetésre kerülő közlemények a molekulán belüli kötéstávolságra 1,15 – 1,17 Å-t, az *OCO* szögére pedig a 2.5. táblázatban található termodinamikai állapotokban 180°-ot állapítottak meg. A szén-dioxid kritikus pontját 304,1 K hőmérsékleten és 73,8 bar nyomáson (sűrűsége $0,0064 \frac{\text{molekula}}{\text{\AA}^3}$), hármaspontját pedig 216,6 K hőmérsékleten és 5,2 bar nyomáson (sűrűsége $0,0161 \frac{\text{molekula}}{\text{\AA}^3}$) találhatjuk [57].

2.5. táblázat. A folyékony CO_2 olyan neutron- és röntgendiffrakciós mérési eredményei, amik közlik a szórási függvényt, vagy a mérési eredményüket olyan formában adják közre, amiből azt egyértelműen ki lehet számítani.

Hivatkozás	Típus	T (K)	p (bar)	ρ ($\frac{\text{molekula}}{\text{\AA}^3}$)	Sikeres RMC futtatás
[54]	N	222	6,5	0,0158	Igen
		239	14,5	0,0149	
[55]	N	220	58	0,0161	Igen
		290	60	0,0112	Igen
		303	77	0,0093	
			60	0,0024	
[56]	N	380	227	0,00684	
			361	0,00958	
			741	0,01232	
[57]	N	220	8,5	0,01597	Igen
[58]	X	313,3	91,4	0,00700	
		306,7	81,5	0,00846	
		277,4	68,2	0,01262	
[59]	N	320	92	0,00460	Igen Igen
			97	0,00542	
			102	0,00645	
[60]	N	310	101	0,00952	Igen
[61]	N	313	660	0,0140	Igen
[62]	N	311	86	0,00748	Igen
			81	0,00488	
			61	0,00218	
[63]	X	277,6	68,2	0,0126	
		308,2	93,4	0,00934	
			91,2	0,00916	
			84,0	0,00809	
			81,2	0,00671	
			76,7	0,00427	
[64]	N	239	16	0,0149	Igen

A folyadékállapotról az első neutroindiffrakciós mérést van Tricht és társai ([54]) közzölték. Az adatok kiértékelése során megállapították, hogy a folyékony szén-dioxid szerkezetét nagyobbbrszt reprodukálni lehet ugyanazzal a merevgömbi-moddellal mindkét általa mért állapotban. Így arra következtetésre jutottak, miszerint a szerkezetet a molekula alakja és sűrűsége határozza meg. A következő publikált diffrakciós eredmények ([55]) szintén neutroindiffrakciós méréseken alapultak. A cikk szerzői az atomi párkorrelációs függvényt kiszámítva 4 Å-nél, illetve 3,3 Å közelében található csúcsok közül az előbbi a $C-C$, utóbbit az orientációs korrelációi hatásának tulajdonították (ez a csúcs a hőmérséklet növekedésével eltűnik). Véleményük szerint a kvadrupólus-kvadrupólus kölcsönhatásnak szerepet kell játszania a szerkezet kialakításában, mivel a molekula kvadrupólus-momentuma nagy ($-13,4 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$ [66]).

Az előbbieknél lényegesen nagyobb nyomáson, szuperkritikus állapotban vizsgálták Bausenwein és társai ([56]) a szén-dioxidot. A párkorrelációs függvények elemzéséből arra a következtetésre jutottak, miszerint kb. 2,6 Å-nél nagyobb távolsághoz tartozó korrelációk már intermolekulárisak, s a korrelációk egy maximumát találták meg kb. 3,8 Å-nél. MD-szimulációkat is végeztek többféle háromtest-potenciálokkal, s vizsgálták a szimuláció jóságát a kísérleti adatokra. Ezek alapján megállapították, hogy a 3,2 Å-nél található csúcs (aminek intenzitása a sűrűség csökkenésével csökken) az $O-O$ parciális párkorrelációs függvény maximumának következménye. A következő, diffrakciós mérést bemutató közlemény ([57]) szerzői szintén tapasztalták a párkorrelációs függvényben 3,3 Å-nél és 4,0 Å-nél fellépő



2.20. ábra. A folyadék (l), szuperkritikus fluid (sc), illetve gáz állapotú (g) CO_2 -re sikeres RMC-szimulációihoz tartozó mérések (x) nyomás-hőmérséklet fázisdiagramja ([65]).

maximumokat.

Az első röntgendiffrakciós mérést ([58]) Nishikawa és Takematsu végezték el, akik ugyancsak a kritikus pont közelében mérték különböző sűrűségeknél. Megállapították, hogy a szuperkritikus és gáz állapotokat 83 – 91 atomból álló klaszterek alkotják, ahol a korrelációs hossz kb. 14 Å. Ishii és társai ([59]) szintén a kritikus pont közelében, de neutrondiffrakcióval végeztek vizsgálatokat. Arra a következtetésre jutottak (összhangban [56] közleménnyel), miszerint a folyadékállapotban jelenlévő orientációs korrelációk a szuperkritikus állapotban jóval rendezetlenebbekké válnak, de az intermolekuláris távolságok közel állandók maradnak. Ez utóbbit annak tulajdonították, hogy két molekula között inkább a vonzóerő hat, mint taszító. Felhívták a figyelmet arra is, hogy a szerkezet teljes körű vizsgálatához fontos a kisszögű és a szélesszögű tartomány mérése is. Következő publikációjukban ([60]) már ezt figyelembe véve foglalkoznak mind az intermolekuláris szerkezettel, mind a sűrűségfluktuációkkal. A szerkezetet véleményük szerint csak kb. 9–10 Å távolságig határozza meg az intermolekuláris szerkezet, utána csak a sűrűségfluktuációk hatása látható. Kimutatták, hogy ha a szerkezetet 40 Å-ig le tudjuk írni, akkor a fluktuációk közel 3/4-ét figyelembe lehet venni. Az újabb mérések, és MD-szimulációk alapján ([62]) a fluid-állapot korrelációs hosszait, valamint az orientációs korrelációkat határozták meg. A parciális párkorrelációs függvények elemzésével kimutatták, hogy a párkorrelációs függvényben 3,4 Å-nél található csúcs az $O - O$ parciális csúcsának, illetve a $C - O$ vállának, míg a 4 Å-nél található, a $C - C$ illetve a $C - O$ parciális függvényeknek köszönhető. A szimuláció eredményeképpen kapott konfigurációt elemezve arra következtettek, hogy nagy sűrűségek esetén a T-, és a merőleges elrendeződés, kisebb sűrűségeken ugyancsak a T-, illetve eltolt párhuzamos elrendeződés határozhatja meg a szerkezetet. Legutóbbi, a CO_2 -vel foglalkozó közleményükben ([67]) másik két folyadék szerkezetével hasonlítja össze a fluid CO_2 szerkezetét, és az orientációs korrelációk sűrűségfüggésére hívják fel a figyelmet.

Ezzel szemben Nishikawa és társai ([68]) kisszögű röntgenszórással vizsgálták a szuperkritikus állapotban található sűrűségfluktuációkat: korrelációs hosszakat, valamint kritikus exponenseket határozták meg. Azt állapították meg, hogy a szuperkritikus állapotban a kritikus térfogat mentén egy magasabbrendű fázisátalakulás történik. Ezen mért eredmények orientációs korrelációinak elemzését később közzölték ([63]). Szerintük a párkorrelációs függvény alapján az első héjon belül egy X-elrendezésű, a második héjon belüli korrelációk pedig eltolt párhuzamos elrendeződésnek felelnek meg. A rendszer

ezen kívül T-elrendeződést is tartalmaz.

Az előbbieknél lényegesen nagyobb nyomáson végezett méréseket közöltek Chiappini és társai ([61]), akik a szerkezetet a párkorrelációs függvény segítségével vizsgálták. Bemutatták, hogy a függvényben található csúcsok közül a $3,3 \text{ \AA}$ -nél lévő nő, a $4,9 \text{ \AA}$ -nél lévő pedig csökken a sűrűség növekedtével, amiből azt a következtetést vonták le, hogy a nagyobb sűrűségű fluidum T-elrendeződéseket tartalmaz, ami alacsonyabb sűrűségeken már nem lesz preferált. Hasonló következtetésekre jutottak MD-szimulációval is, ahol a kvadrupólus-kölcsönhatásokat is figyelembe vették ([69]). Újabb neutrondiffrakciós mérést, valamint MD-szimulációk eredményeit ([64]) közölték az előbbi eredményekkel megegyező eredményre jutva. Modelljükből a kvadrupólus-kölcsönhatást elhagyva a molekulapárok T-, illetve párhuzamos-elrendeződését mutatták ki.

A sikeresen elvégzett molekuladinamikai szimulációkról szóló közlemények száma elég nagy, így kettő, az utóbbi években közölt eredményt mutatok be. A superkritikus CO_2 szerkezetét (318 K , $0,00957 \frac{\text{molekula}}{\text{\AA}^3}$) vizsgálta Saharay és Balasubramanian ([70]). A lokális iránykorrelációkat illetően T-, illetve merőleges-elrendeződések preferenciáit mutatták ki. A parciális párkorrelációs függvények maximumaira a $C - C$ parciális esetében $3,9 \text{ \AA}$ -t, a $C - O$ parciális esetében pedig $3,1 \text{ \AA}$ -t, és $4,1 \text{ \AA}$ -t kaptak. A következő MD-szimulációval, a Zhang és Duan ([71]) által közölt potenciállal sikeresnek bizonyult a párkorrelációs függvények reprodukciója a neutrondiffrakciós adatokra a $240 \dots 473 \text{ K}$ tartományban. A sűrűség változásával a parciális $C - O$, illetve $O - O$ párkorrelációs függvények változtak meg, az orientációs korrelációkat illetően a T-elrendeződés preferenciáját mutatták ki, ami a sűrűség csökkenésével torzult.

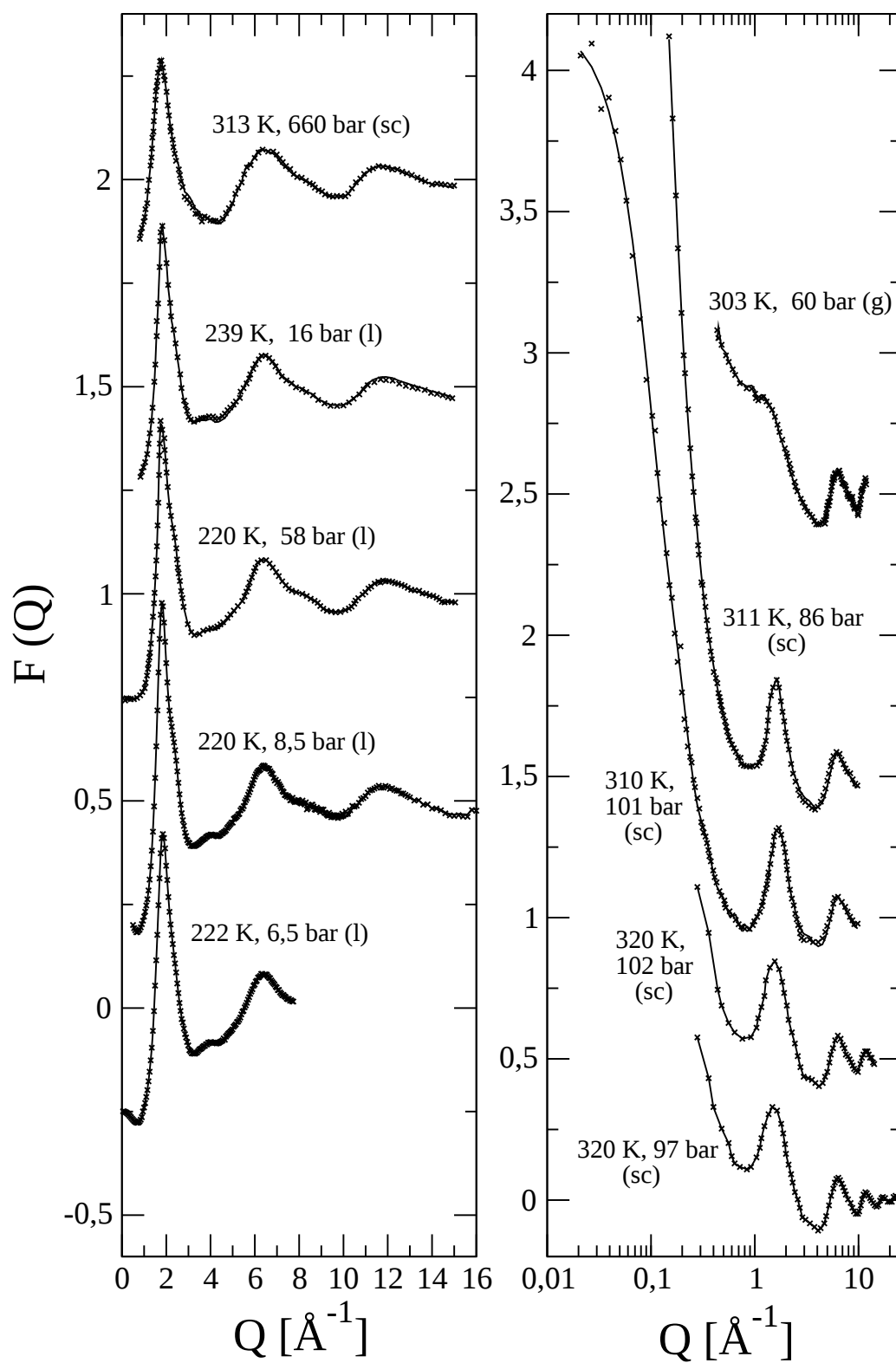
A fluid CO_2 -ről eddig az egyetlen RMC-szimulációt Bertagnolli és társai ([72]) végezték el a már közölt ([56]) intermolekuláris párkorrelációs függvényekre történő illesztéssel. A legkisebb sűrűségnél a molekulák véletlenszerűen orientálódtak, nagyobb sűrűségeken az $O - O$, illetve $C - O$ parciális párkorrelációs függvények eltértek egymástól, megjelent a párhuzamos- és T-elrendeződés — X-elrendezést pedig nem találtak.

Mint látható, a fluid állapotú CO_2 lokális iránykorrelációi esetében a T-elrendeződés preferenciáját mutatták ki, azonban a molekulapárok többi kiválasztott relatív orientációja esetében a helyzet nem volt ennyire egyértelmű. További érdekes kérdés volt az, hogy ezek hogyan változnak a molekulapárok távolságának, illetve a termodinamikai állapot függvényében, mennyire tekinthetők véletlenszerűnek, vagy preferáltak? Kritikus ponthoz közeli állapotok szimulációja esetében pedig felmerült az a kérdés, hogy a szimulált konfiguráció helyesen reprezentálja-e a kritikus ponthoz közeledve a korrelációs hossz, és a sűrűségfluktuációk növekedését.

2.4.2. Az elvégzett szimulációk részletei

Az előző részben bemutatott mérési adatok nagy mennyisége lehetővé és szükségessé tette, hogy a mérési adatok közül csak azokra végezzek szimulációkat, amelyek a szerkezet megértésének szempontjából fontosak, és a szórási függvény rekonstruálható. Emiatt elsőként Bausenwein és társai ([56]) eredményeit zártam ki a további vizsgálatból, melyek szórási függvénné alakítása nehézségekbe ütközött volna és a Q -térbeli tartománya is korlátozott volt. A röntgendiffrakciós közlemények közül Nishikawa és Takematsu ([58]) eredményeit a mért intenzitás adatok formájában közzétette. Azonban a digitalizálás az ábrán kb. $3,5 \text{ \AA}^{-1}$ től nagyobb értékekre a görbék zsúfoltsága miatt nem volt lehetséges, ilyen mértékű korlátozás pedig általában elégtelen a lokális szerkezet felderítéséhez. A következő röntgendiffrakciós közlemény ([63]) esetében azonban a szerzők által *súlyozott szerkezeti függvénynek* nevezett mennyiség digitalizálására volt lehetőség, de nem közölték a szórási függvényt — emiatt ennek a mérési adatnak a felhasználásától is eltekintettem.

A szimulációk elvégzése előtt az a gyakorlati jellegű probléma merült fel, hogy a molekula linearitását biztosítani kellene úgy, hogy a három alkotó atom egy egyenesbe essen. Ezt el lehetett volna érni egy merev molekula definiálásával, azonban ekkor az illesztés előtt szükséges lett volna megállapítani a kötések flexibilitásának mértékét, amit néhány esetben a korlátozott Q -tartomány nem tett volna lehetővé. Ezért úgy döntöttem, hogy flexibilis molekulaként fogom kezelni a szén-dioxidot, s mivel a szimulációk elvégzésekor csak az atomi mozgató *RMCA* program állt rendelkezésre, valamint a flexibilis molekulák kényszere túlzott szabadságot adott az *OCO* szög változásának ezért (a 2.0.2.-



2.21. ábra. A CO_2 szórási függvényei ($F(Q)$ -ban eltolva). Mérés: $\times$; RMC: folytonos vonal; folyadék: l; szuperkritikus: sc; gáz: g.

ben már említett) a molekula linearitását biztosító program megírása vált szükségessé¹⁶. A szimulációk futtatásakor az atomi mozgások megfelelő arányú elfogadása végett (amitől a szimuláció időtartama függ), valamint a molekulák linearitása között kompromisszumot kötve az OCO szög a $180^\circ \dots 170^\circ$ tartományon változhatott. Az irodalmi adatoknak megfelelően az intramolekuláris $C - O$ távolságot $1,16 \pm 0,05$ Å-re állítottam be a flexibilis molekulák kényszerével, azonban a számítási idő csökkentése, valamint a molekula linearitását biztosító kényszer megléte miatt az intramolekuláris $O - O$ flexibilis kötés kényszerének alkalmazása szükségtelen lett volna. A két molekula közötti legkisebb távolság kényszereként a flexibilis molekulák kényszerével definiált legkisebb távolságot ($1,11$ Å) választottam a $C - O$ illetve ennek kétszeresét ($2,22$ Å) az $O - O$, valamint a $C - C$ párok esetében. Az utóbbi két távolság mindegyike kisebb volt, mint a korábbi RMC-szimuláció ([72]) esetében. A szimuláció során a konfigurációs doboz 5000 molekulát tartalmazott — a parciális párkorrelációs függvényekhez tartozó koefficiensek a következők voltak: $0,049113$ ($C - C$), $0,171541$ ($C - O$), illetve $0,149790$ ($O - O$).

A szimulációs eljárások közben konstans háttérkorrekciót, valamint az adatok újránormálását használtam, azonban néhány közölt ([54, 55, 57]) mérési eredmény esetében négyzetes háttérkorrekciót alkalmaztam. Ennek a háttérkorrekciónak a használatát az tette lehetővé és szükségessé, hogy a mérési eredmények kiértékelésekor a rugalmatlan szórás járulékát egy másodfokú polinom segítségével próbálták kivonni az eredeti mérési eredményből — néhány esetben ennek paramétereit nem közölve. A háttérkorrekció alkalmazása lehetővé tette a rugalmatlan szórás járulékának pontosabb eltávolítását.

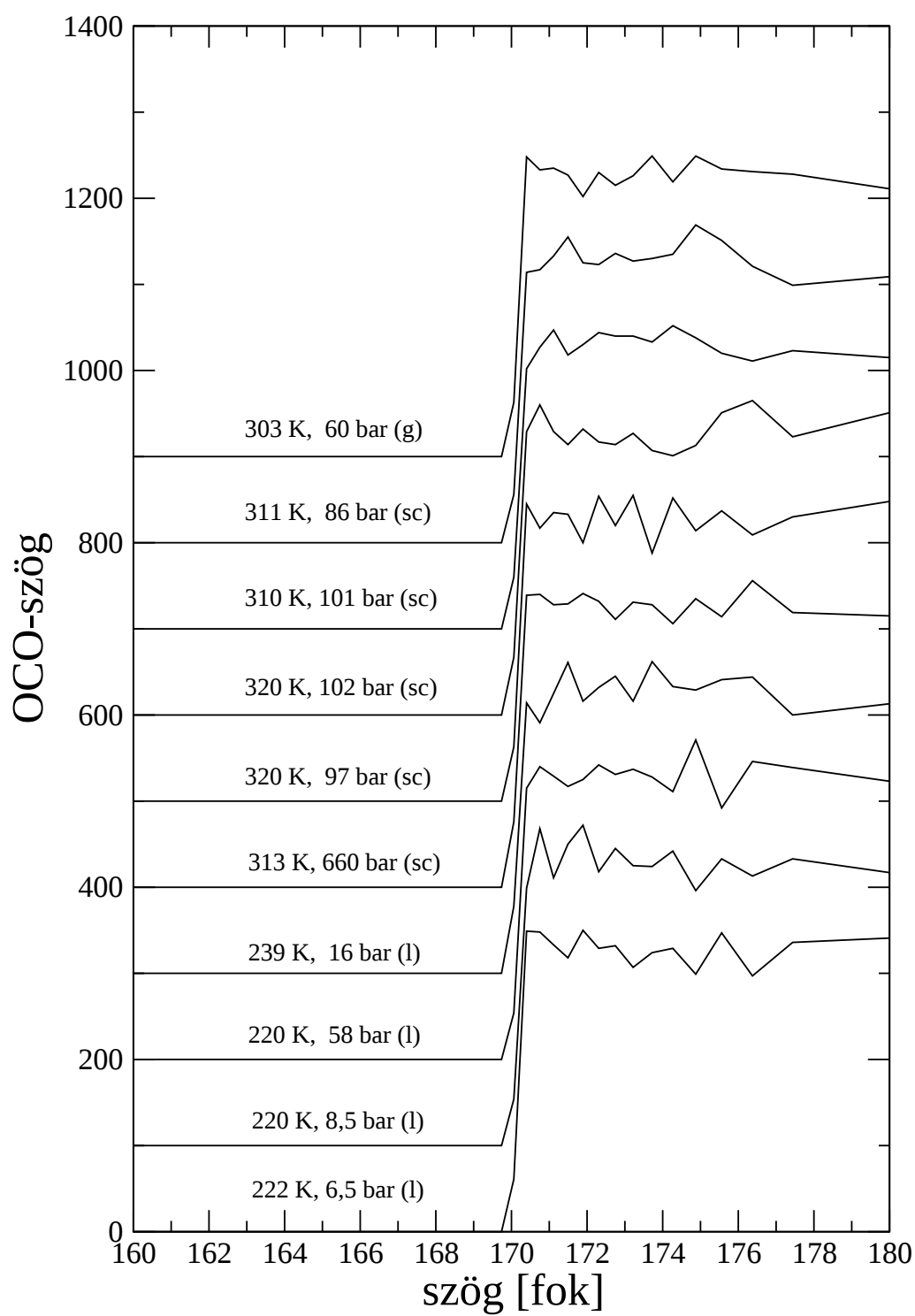
A szimulációk kezdeti konfigurációi minden esetben véletlenszerű konfigurációk voltak, készítésük a 2.0.2. részben leírtaknak megfelelően történt.

A sikeres RMC-szimulációkat a 2.20. ábrán tüntettem fel, valamint a 2.5. táblázatban jelöltem meg. A kívánt megfelelő illeszkedés eléréséhez néhány esetben nem használtam fel a teljes mérési adattartományt, ennek oka legtöbbször az volt, hogy általában a $16 \dots 20$ Å⁻¹-nél nagyobb Q -értékekhez tartozó intenzitások nagysága összemérhető a mérési bizonytalansággal. A másik ok, hogy a sűrűség és a molekulaszám által meghatározott dobozméret (ami a legsűrűbb folyadékokban kb. 68 Å, a legkevésbé sűrű szuperkritikus fluidumban kb. 99 Å, gáz állapotban pedig kb. 128 Å volt) a kritikus pont közelében elégtelennek bizonyult a sűrűségfluktuációk hű reprezentálására. Emiatt néhány szimuláció eredménytelen volt, kisebb korrelációs hosszak esetében pedig a mérési adattartomány alsó végének csonkolása segítségével kaptam megfelelő egyezést a szimulált, illetve a mért szórási függvények között.

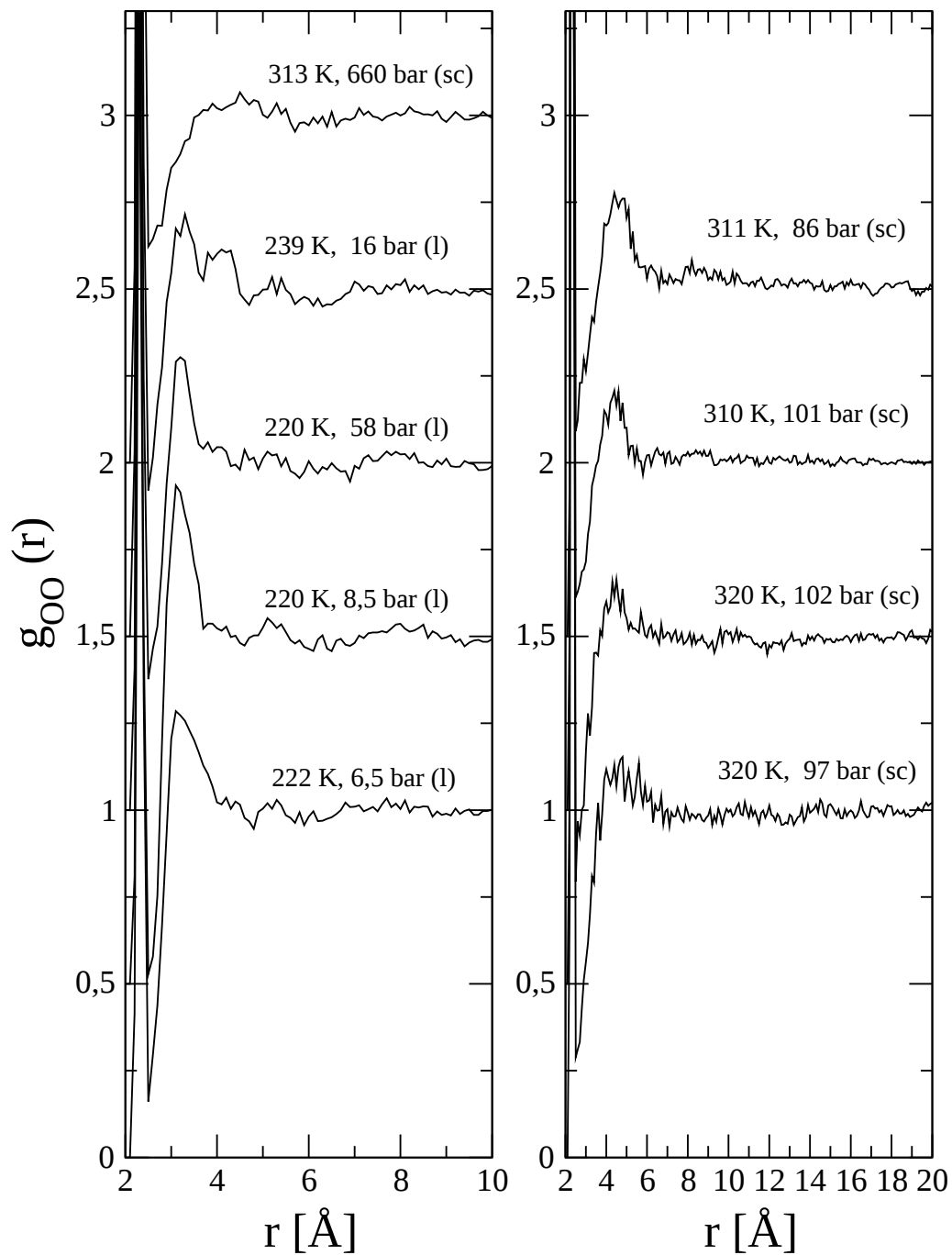
A mért, illetve a számított szórási függvények illeszkedését mutatja be a 2.21. ábra. Az ábra bal oldalán találhatóak a hármaspont közelében elhelyezkedő, valamint a kritikus pontnál magasabb hőmérsékleten, de magasabb nyomáshoz tartozó szórási függvények, amelyekre az RMC-szimuláció sikeres volt. Az ábra jobb oldalán a kritikus ponthoz közeli állapotok szórási függvényei kaptak helyet. E kettő elválasztására azért volt szükség, mivel a kritikus pont közelében a sűrűségfluktuációk elkezdnek növekedni, ezáltal nagyobb egységek keletkeznek, amik egyrészt a kompresszibilitást megnövelik (s így (1.11) alapján a szórási függvény $Q = 0$ -beni határértékét), másrészt egy kisszőgű jelet adnak. A szórási függvények ábrázolása ezért a kisszőgű szórás vizsgálatokkor általánosan használt, Q -ban logaritmikus skálán történt. Az egyetlen sikeres gáz állapotra elvégzett szimuláció esetében pedig a gáz nagy kompresszibilitása miatt jelent meg egy kisszőgű tartomány. Mint látható, a számított és a mért szórási függvények illeszkedése megfelelő, egyedül a 239 K-en és 16 bar nyomáson lévő folyadék esetében kb. 4 Å⁻¹ környékén, valamint a 310 K-en és 101 bar nyomáson lévő fluidum mért és szimulált függvényének illeszkedése nem tökéletes a $3 \dots 5$ Å⁻¹ tartományban. Utóbbi annak a következménye lehet, hogy lineáris skálán nagyok az intenzitás-változások a kisszőgű tartományban. Így a Q -független σ paraméter miatt az erre (és a teljes) tartományra nézve jobb egyezést a szélesszőgű tartomány kárára érte el a szimulációs eljárás.

Az illesztés eredményeképpen kapott parciális párkorrelációs függvények tekinthetőek meg a 2.23.-2.26. ábrákon. Mivel a szénatomok alkotják az átlagos molekula tömegközéppontját, ezért a $C - C$ parciális párkorrelációs függvény megfeleltethető a molekula-tömegközéppontok párkorrelációs függvényének is. Ez azáltal lehetséges, hogy a szimulációs eljárás a molekulát közel lineárisan kezel — mint ahogyan az a 2.22. ábráról is látszik a konfigurációban található molekulák OCO szögei közel egyenletesen oszlanak el a $170 \dots 180^\circ$ tartományban. Az egyenletes eloszlás egyik lehetséges magyará-

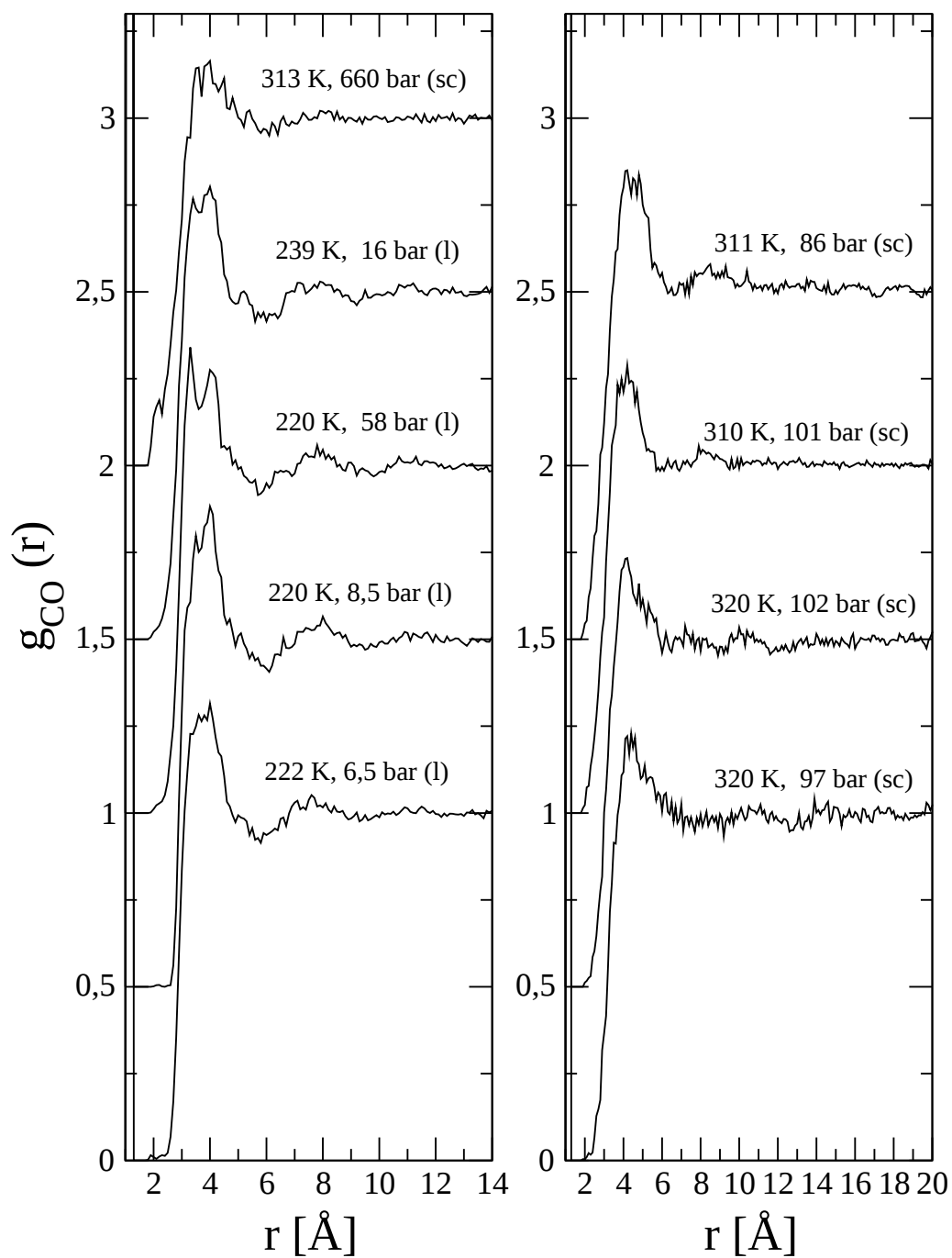
¹⁶Az azóta már elkészült *RMC++* program segítségével ez a probléma a molekuláris mozgás keretein belül is megoldható.



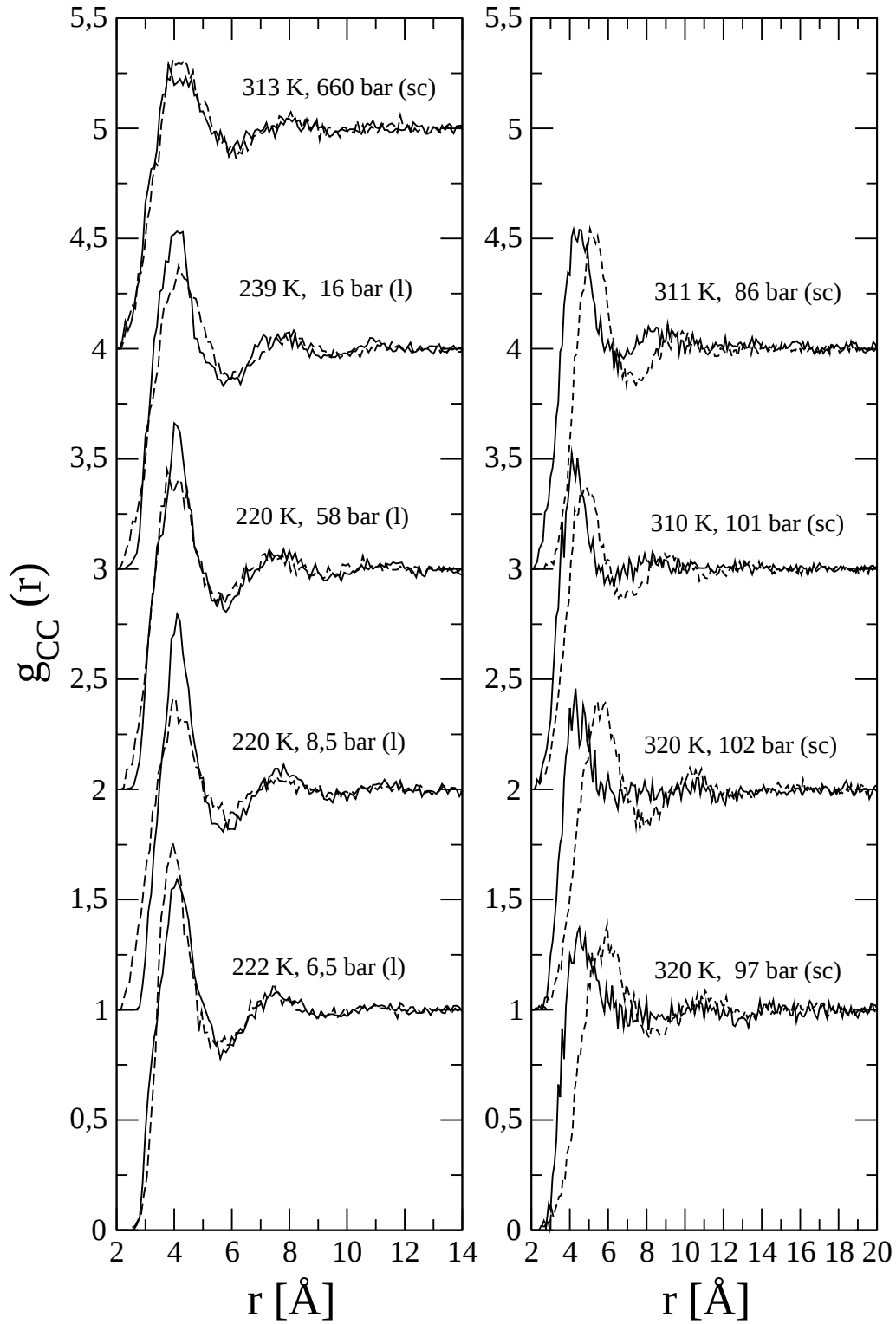
2.22. ábra. A CO_2 molekulák OCO szögének eloszlása (100 egységenként eltolva).



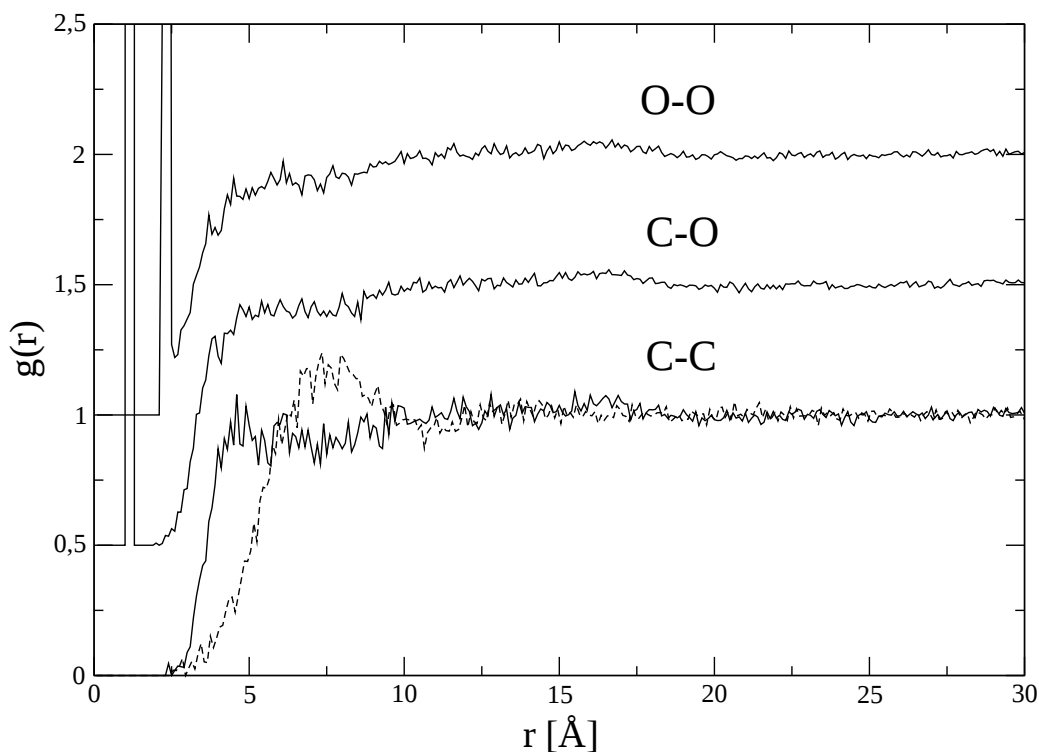
2.23. ábra. A folyadék (l) és szupercritikus fluid (sc) CO_2 O – O parciális párkorrelációs függvényei.



2.24. ábra. A folyadék (l) és szuperkritikus fluid (sc) CO_2 C – O parciális párkorrelációs függvényei.



2.25. ábra. A folyadék (l) és szuperkritikus fluid (sc) CO_2 RMC-szimulált $C-C$ parciális pátkorrelációs függvényei — egyben a molekula-tömegközépponti pátkorrelációs függvényei. RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal.



2.26. ábra. A gáz állapotú (303 K, 60 bar) CO_2 parciális párkorrelációs függvényei. RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal.

zata az, hogy kísérleti adatként egy szimulációhoz csak egy mérést használtam fel. A másik lehetséges magyarázat az lehet, hogy a szimulációkban alkalmazott Q -tartomány nagysága nem volt elég arra, hogy a molekula szerkezetére vonatkozó információkat teljesen átadja.

A parciális párkorrelációs függvényeket megtekintve látható, hogy a hármasponthoz legközelebb elhelyezkedő négy állapot függvényei intenzitásukat, jellegüket tekintve hasonlóak egymáshoz. Hasonló kijelentés tehető a kritikus ponthoz legközelebbi négy szuperkritikus állapot függvényeire is. Ezekről határozottan eltérnek a gáz állapotú, valamint a nagy nyomáson mért szuperkritikus fluid CO_2 (313 K, 660 bar) függvényei is.

Ha elsőként a hármaspont közelében elhelyezkedő négy állapot függvényeit vizsgáljuk, akkor az $O-O$ parciális párkorrelációs függvények mindegyikénél megtalálható kb. 3,1...3,2 Å-nél a függvény első intermolekuláris maximuma. Ezután a maximum után még két kisebb intenzitású leletünk fel: kb. 5,4 Å, illetve kb. 8 Å távolságokban. 239 K-en, és 16 bar nyomáson azonban feltűnik az első csúcsot követően egy második is kb. 4 Å távolságban, aminek valószínűleg nem lehet valós fizikai értelmet tulajdonítani; ez (talán) arra vezethető vissza, hogy a konfigurációból számított és a mérés szórási függvényének illeszkedése nem volt tökéletes. A kritikus ponthoz közeli négy szuperkritikus állapot függvényeinél ezzel szemben nem találtam második maximumot, s a kritikus ponthoz közeledve a maximum intenzitása is lecsökken. A szuperkritikus, magas nyomású állapotban a parciális párkorrelációs függvény egy széles, nagyon kis intenzitású maximummal rendelkezik a 3...5,5 Å közötti tartományban, a gáz állapotú eredmény esetében pedig nem utal semmi arra, hogy az oxigén-atomok között intermolekuláris korreláció lenne.

A $C-O$ parciális függvényeket tekintve a hármasponthoz legközelebbi négy állapot esetében az első maximum kb. 4 Å-nél helyezkedik el, aminek alacsony nyomáson található válla magasabb nyomáson maximummá nő kb. 3,3...3,5 Å-nél. A többi állapottól eltérő tulajdonságuk, hogy az első minimum határozott, s intenzitása kisebb 1-nél. A kritikus pont közelében végzett mérések esetében is megtalálható az első maximum kb. 4,2 Å-nél. Jellegét tekintve ezekhez hasonlít leginkább a szuperkritikus, magas nyomású állapot parciális párkorrelációs függvénye, azonban az első maximum pozícióját 4 Å-nél találjuk meg, s függvénye a többi állapottal ellentétben már 2 Å-nél eléri a 0,1 értéket. A gáz állapot parciális függvényének intermolekuláris részére az $O-O$ parciálisnál említettek fogalmazhatóak meg.

A hármasponthoz legközelebbi négy állapot tömegközépponti párkorrelációs függvényeinek maximumai $4 \dots 4,1$ Å-nél helyezkednek el, az ezt követő első minimum $5,6 \dots 5,8$ Å távolságban található, ami megadja a tömegközéppontok első koordinációs héjának határát. A tömegközépponti függvények második maximumát is meg lehet figyelni 7 Å-nél, ami a molekula által kiszorított térfogat következménye lehet, hiszen a merevgömbi szimulációból származó függvény közelíti az RMC-szimulációval kapott eredményt. Ez az illeszkedés nem tökéletes (mértéke a négy állapotban eltérő egymástól) a $3 \dots 5,5$ Å tartományban, azonban a szimulált függvények első maximumának helyét a merevgömbi illesztések eredményei jól tükrözik. Majdnem tökéletes illeszkedést sikerült elérni a magas nyomású, szuperkritikus állapot esetében is. Itt a széles maximum a $3,8 \dots 4,6$ Å tartományban, az ezt követő első minimum pedig $5,9$ Å távolságban található. A kritikus ponthoz közeli négy állapotban az első maximumot $4,2 \dots 4,5$ Å-nél, az első minimumot pedig a kritikus ponthoz közelebbi két állapotnál kb. $6,3$ Å-nél találjuk. A másik kettő állapotban a minimum helyének meghatározása nehézségekbe ütközik. Látható, hogy ezeknél az állapotoknál a merevgömbi függvény nem közelíti a szimuláció eredményeként kapottat, ugyanez igaz a (kritikus ponthoz közeli) gáz állapot tömegközépponti korrelációi esetében is. Azonban észrevehető, hogy az első maximumok távolsága a merevgömbi szimuláció esetén jóval nagyobb az RMC-szimuláció eredményénél. Ebből arra lehet következtetni, hogy egy rendezettség alakul ki a rendszerben, mely nem a rendelkezésre álló térfogat szoros, vagy egyenletes betöltöttségéből származik. Ezt a rendezettséget a molekulák közötti vonzó kölcsönhatás okozhatja a vizsgált állapotokban — összhangban Ishii és társai ([59]) megállapításával.

A szimulációk során $17 - 17$ ([54, 57]), 19 ([59]¹⁷), 20 ([59, 60]), 21 és 18 ([55]¹⁸), 28 ([61, 62, 64]) független konfiguráció került elmentésre a zárójelben szereplő közleményekben bemutatott mérési eredmény(ek)re elvégzett sikeres RMC-szimulációk során.

2.4.3. Orientációs korrelációk vizsgálata

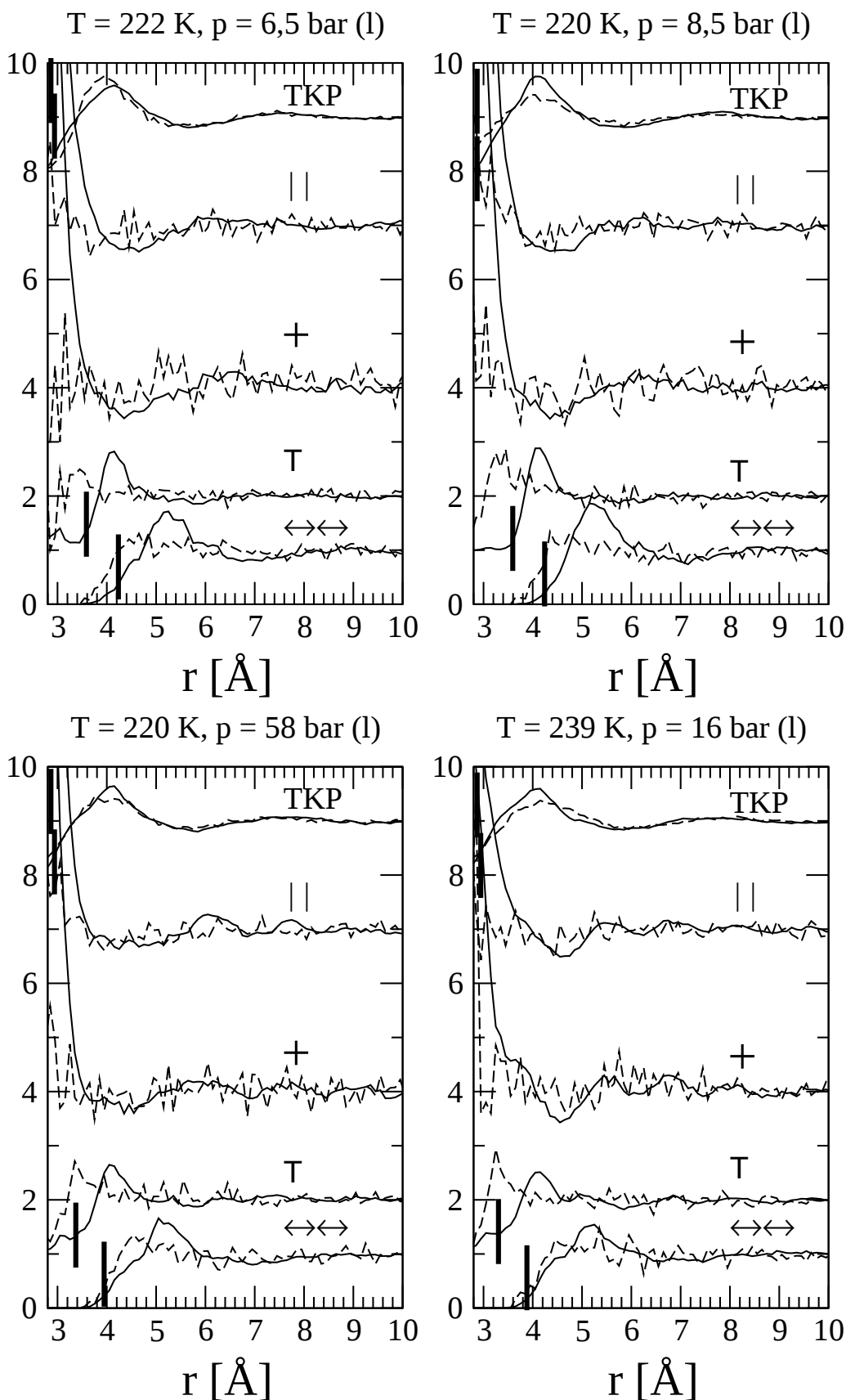
Mivel az orientációs korrelációk vizsgálatakor a 2.0.1. részben leírt eljárást szerettük volna alkalmazni, ezért a szimuláció végén kapott konfigurációban szereplő molekulákat ideális – azaz tökéletesen lineáris – molekulákká kellett alakítani. Ez úgy történt, hogy a molekulán belüli két oxigén atom által kijelölt molekulatengely középpontját — a tengely irányának megtartása mellett – eltoltam a szén és a két oxigén atom által meghatározott idom tömegközéppontjába. Az ilyen módon definiált tömegközéppont és a konfigurációbeli szénatom közötti távolság legfeljebb $0,077$ Å lehetett, ami a függvények közelítésére használt hisztogram felbontásánál ($0,1$ Å) kisebb, s a folyadékok intermolekuláris korrelációinak vizsgálatánál elhanyagolható változást jelentett.

A 2.27. ábrán a hármasponthoz közeli állapotok kiválasztott relatív orientációinak súlyozott párkorrelációs függvényei tekinthetők meg. Az ábrák értelmezésénél figyelembe kell venni nem csak a megfelelő merevgömbi függvényt, s annak fluktuációit, hanem az adott függvény szignifikánssá válásának távolságát is. Látható, hogy bár a merevgömbi szimulációból származó tömegközépponti párkorrelációs függvény jól közelíti az RMC-szimuláció eredményeképpen kapottat, az orientációs korrelációk esetében ez már nem áll fenn.

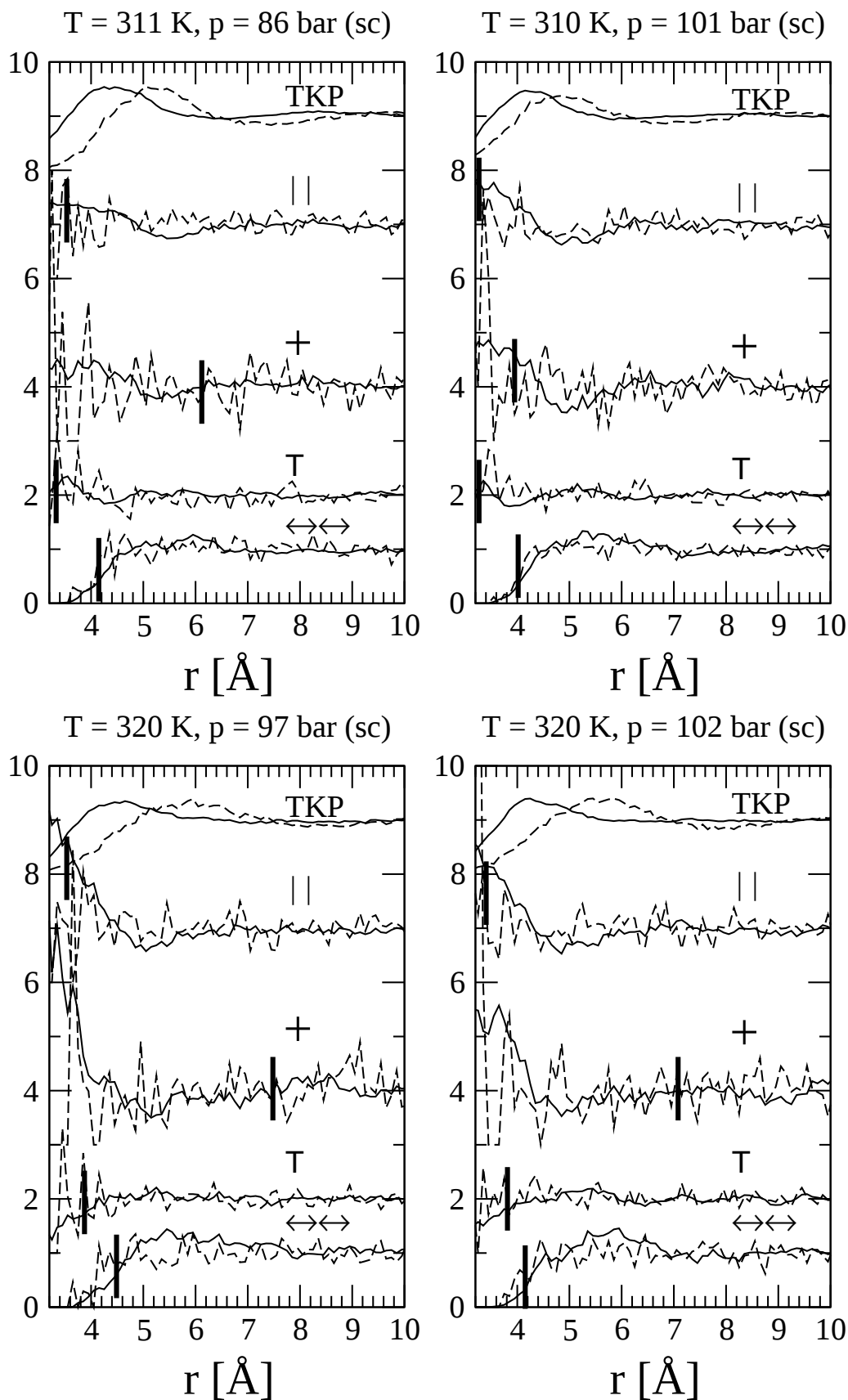
Mind a négy állapotban észre lehet venni, hogy a párhuzamos, és a merőleges korrelációs függvények jellege hasonló: a szignifikancia-kritérium megszabta határtól kb. $3,6$ Å-ig (a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumánál kisebb távolságban) mindkét korrelációs függvény intenzitása nagyobb a merevgömbi illesztésből származó függvéynél, majd ezt követően kb. $4,0 \dots 5,0$ Å tartományban (a tömegközéppontok korrelációs függvényének első maximuma, s az azt követő minimuma között) egy sekély minimum található. Ez a minimum a legnagyobb nyomású állapotban gyakorlatilag megszűnik, ugyanis az eltérése a végtelenbeli határértékétől kisebbek, mint a merevgömbi szimulációból származó függvény fluktuációi. Mindkét-fajta korrelációt kb. $5,0$ Å-tól véletlenszerűnek lehet tekinteni. A T-elrendeződés maximumát kb. $3,8 \dots 4,6$ Å között — a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumának környékén — találhatjuk meg. A hármasponttól távolabbi magasabb nyomású és hőmérsékletű két állapotban a függvény maximumának intenzitása is kisebb. A lánc-elrendeződések maximumát kb. $4,8$ Å és $5,8$ Å között találhatjuk meg — ez utóbbi az első

¹⁷ 320 K és 97 bar esetén.

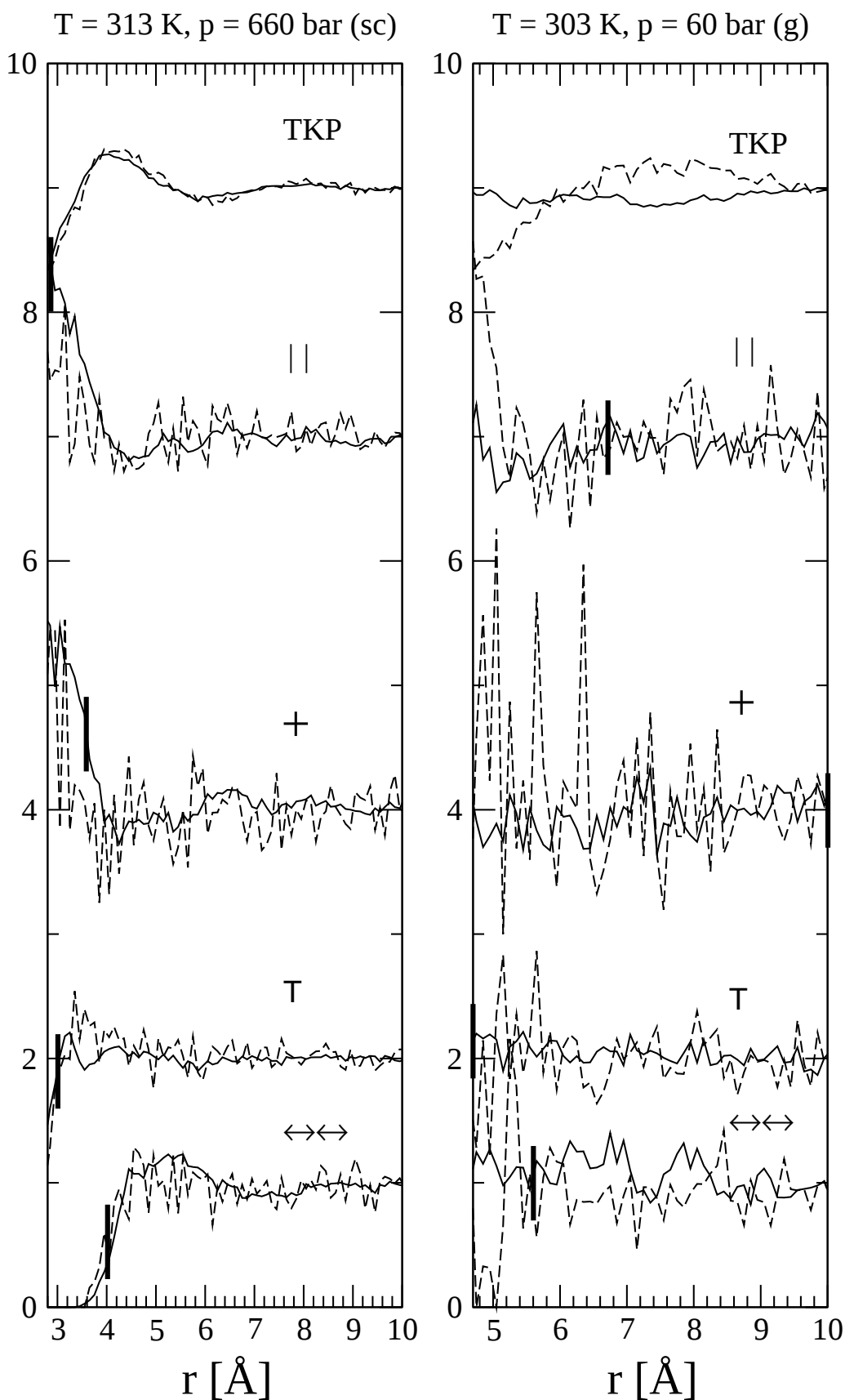
¹⁸ Gázállapot esetében.



2.27. ábra. A szimulált, hármasonthoz közeli folyadék állapotú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekula-tömegközéppontok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.



2.28. ábra. A szimulált, kritikus ponthoz közeli szuperkritikus fluid állapotú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekula-tömegközéppontok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.



2.29. ábra. A szimulált, szuperkritikus magas nyomású, valamint a kritikus ponthoz közeli gáz fázisú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi. Fent: molekula-tömegközéppontok, alatta a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei (a 2.1. táblázatban bemutatott szimbólumaikkal jelölve). RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal; szignifikancia-határ: vastag függőleges vonalak.

molekuláris koordinációs héj határának közelében található. A négy állapot közül a legmagasabb hőmérsékletű állapothoz tartozó függvény maximumának intenzitása kisebb a többi állapoténál. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a folyékony CO_2 hármasonthoz közeli állapotokban orientációs korrelációk találhatók, amelyek azonban nem terjednek túl az első koordinációs héjon. A korrelációkat a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumáig a párhuzamos és merőleges, a maximumtól az első minimumig terjedő távolságon belül pedig a T-, illetve lánc-elrendezések preferenciája jellemzi.

A kritikus ponthoz közeli szuperkritikus állapotokat láthatóan már nem jellemzik az erős orientációs korrelációk (2.28. ábra). A sűrűség változásával jelentősen változnak a szignifikancia-határok — ez legkönnyebben a merőleges-elrendeződés esetében látható: pl. 310 K hőmérséklet és 101 bar nyomás esetén már kb. 3,9 Å-nél, addig a többi szuperkritikus állapot esetében kb. 6...8 Å távolságban található. Így, bár láthatóan a párhuzamos és merőleges korrelációs függvények jellege hasonló, a szignifikancia-kritériumot szem előtt tartva szigorúan csak az első szuperkritikus állapot esetén beszélhetünk erről. Ugyancsak igaz, hogy kis távolságokra a merevgömbi függvények fluktuációi nem nyújtanak biztos útmutatást a statisztikából származó zaj becslésére, mivel a mérési konfigurációból származó molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvény maximuma kisebb távolságnál helyezkedik el, mint a merevgömbi szimulációból származó hasonló függvényé.

Mindezeket figyelembe véve azt találjuk, hogy a párhuzamos (és merőleges) elrendeződéseknél a szignifikancia-határtól kb. 4,2 – 4,3 Å-ig található meg a súlyozott függvény(ek) preferenciája, ami megegyezik a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumának távolságával. Ezeknél a függvényeknél is látható egy nagyon sekély minimum, amelynek intenzitása közel van a végtelenbeli határértékhez. Mivel ez az a kettő kiválasztott relatív orientáció, melyek súlyozott korrelációs függvényei a legmarkánsabbak, ezért érdemes összehasonlítani intenzitásaikat a különböző állapotokban. Eredményül azt kapjuk, hogy a kritikus pont közeli állapotokban intenzitásaik kisebbek az attól távolabb levőknél, így a kritikus ponthoz közeledve a rendszer egészét tekintve az orientációs korrelációk rendezetlenebbé válnak. Felmerülhet a kérdés [73], hogy ez az eredmény nem a sűrűségfluktuációk miatti sűrűbben (esetleg emiatt erősebben korrelált), és ritkábban (gyengébben korrelált) betöltött térfogatok kiátlagolásának eredménye? A kérdés megválaszolásához szükséges vizsgálatok jelenleg is folyamatban vannak.

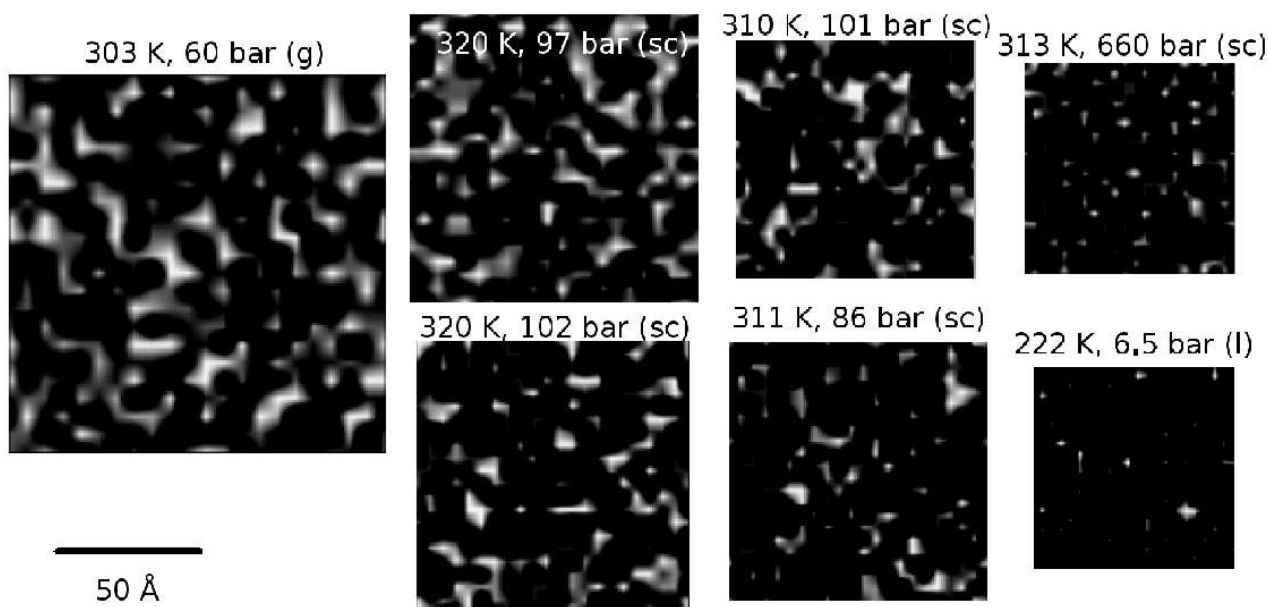
A T-elrendeződések korrelációs függvényét tekintve látszik, hogy a hármaspont közelében még jelenlévő csúcs eltűnt, s a korreláció teljesen véletlenszerűvé vált. Ez megegyezik a legutóbb közölt MD-szimulációk eredményeivel ([71]), miszerint a T-elrendeződés preferált, de a hőmérséklet növekedésével és a sűrűség csökkenésével torzul. A lánc-elrendeződés esetében csúcs helyett egy széles maximumot találhatunk kb. 5...7 Å közötti tartományban — ennek felső határa kb. 0,7 Å-mel magasabb a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumát követő minimumának távolságánál¹⁹.

A 2.29. ábrán egy érdekes jelenségnek lehetünk tanúi: mindkét esetben a merevgömbi szimulációból származó kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényei jó közelítést nyújtanak az RMC-szimulációk eredményéből számított függvényekre. De amíg a magas nyomású esetben az egyezés minősége a molekula alakjának kényszerítő hatását reprezentálja a sűrűséggel együtt, addig a gáz állapotban mindkét szimulációból származó korrelációs függvények teljesen véletlenszerűek, s nagy fluktuációkkal rendelkeznek. Utóbbi fluktuációkat feltehetően a szimulációs doboz nagysága és a hisztogram felosztása okozhatja. A nagy nyomású állapotban azonban preferált orientációs korrelációkra bukkanhatunk, mégpedig mind a párhuzamos, mind a merőleges elrendeződések esetében, ahol a szignifikancia-határtól kb. 4,0 Å-ig megfigyelhető a korrelációk átlag feletti intenzitása, aminek felső határa a gáz állapot kivételével az előbbi állapotok esetében is a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximuma. A T-elrendeződés preferenciáját a hármasonthoz közeli állapotok kivételével a többi állapotban sem találjuk meg — korrelációi véletlenszerű eloszlásra utalnak. Megtalálhatjuk viszont a lánc-elrendeződés gyenge és széles maximumát kb. 4,5...6,0 Å között — ami gyakorlatilag a térkitöltés által meghatározottnak tekinthető a merevgömbi szimulációból származó korrelációs függvény fluktuációi alapján.

¹⁹ Abban a két szuperkritikus, kritikus ponthoz közeli állapotban, ahol ennek meghatározása sikeres volt.

2.4.4. Sűrűségfluktuációk

Mivel a sűrűségfluktuációk vizsgálatának szükséges feltétele az lett volna, hogy a szimulációs doboz hossza lényegesen nagyobb legyen a korrelációs hosszánál; valamint a sikeresen illesztett szuperkritikus, kritikus ponthoz közeli mérési eredmények esetében ezt a vizsgálatot már elvégezték ([59],[60],[62]), ezért csak a sűrűségfluktuációk, illetve a korrelált tartományok demonstrálására szorítkozom. A sűrűségfluktuációkat szemlélteti a 2.30. ábra, ahol az ebből a szempontból érdekes négy,



2.30. ábra. Sűrűségfluktuációk a szuperkritikus fluid és gáz állapotú CO_2 -ben. Az ábrák a szimulált részecskekonfigurációk $11 \times 11 \times 11$ felosztása után egy rétegének sűrűségét mutatják be (interpolált; sötét: nagy, világos: kis lokális sűrűség). Folyadék: l; szuperkritikus fluid: sc; gáz: g.

kritikus ponthoz közeli, egy szuperkritikus, de nagy nyomású, valamint összehasonlításképpen egy gáz állapotú és egy folyadékállapotú mérésre elvégzett szimuláció eredménye tekinthető meg. Látható, hogy a folyadék, valamint a szuperkritikus nagynyomású állapotban a sűrűség nagy, sűrűségfluktuációi pedig kicsik — az anyag nagyjából egyenletesen, állandó sűrűséggel tölti ki a teret. A gáz állapotban ezzel szemben a térkitöltés rendezetlenül valósul meg, s nagyobb tér áll rendelkezésre egy molekulának. Így az ábrán látható fluktuációk annak a következményei, hogy a kiszemelt térfogatban van-e molekula, vagy nincsen. Ez utóbbinál jóval rendezettebb képet mutatnak a kritikus ponthoz közeli állapotok sűrűség-ábrái, ahol klaszterek megjelenésének lehetünk tanúi. Ezeket összehasonlítva látható, hogy a kritikus ponthoz közeledve a sűrűségfluktuációk és a korrelált tartományok mérete (ezáltal pedig a korrelációs hossz) növekszik.

2.4.5. Összefoglaló

Összefoglalva a CO_2 folyadék, szuperkritikus fluid és gáz fázisokon végzett munkámat — az irodalomban fellelhető mérési eredmények alapján tíz termodinamikai állapothoz tartozó szórási függvényre volt sikeres az RMC-szimuláció. Ezek közül 4-4 a hármaspont-hoz közeli folyadék, illetve a kritikus ponthoz közeli szuperkritikus fluid, egy a kritikus ponthoz közeli gáz fázisú, egy pedig szuperkritikus magas nyomású állapot volt.

A parciális párkorrelációs függvényeket is az előbbi felosztás alapján tárgyaltam, a gáz állapotban mindegyik parciális függvény azonos volt, intermolekuláris korrelációk nyomait nem lehetett fellelni. Az $O-O$ parciális párkorrelációs függvény első intermolekuláris maximuma (kb. $3,1 \text{ Å}$ -nél) a hármaspont-hoz közeli állapotokban intenzívebb, mint a kritikus ponthoz közeli állapotokban, ahol ki is szélesedik, míg nagy nyomáson tovább szélesedik és kis intenzitásúvá válik. A $C-O$ parciális intermolekuláris

részére hasonló megállapítások tehetők, azzal a különbséggel, hogy a maximum kb. 4,1 Å-nél található, a hármasonthoz közeli állapotokban egy váll, illetve különálló csúcs található (kb. 3,5 Å-nél), valamint a csúcs intenzitása a nagy nyomású szuperkritikus állapotban az előző parciálishoz képest nagyobb. Mindegyik állapothoz tartozó konfigurációhoz létrehoztam egy merevgömbi konfigurációt, mellyel a molekulák térkitöltése és véletlen orientációja szimulálható. A tömegközépponti párkorrelációs függvény maximuma kb. 4...4,6 Å-nél található állapottól függően (a gáz állapotot kivéve). A függvényt a merevgömbi konfigurációból számított függvény jól közelíti a hármasonthoz közeli, valamint a szuperkritikus, nagy nyomású állapotban — ezzel szemben a kritikus ponthoz közeli, valamint gáz állapotokban nem. Utóbbit a molekulák közötti vonzó kölcsönhatás jelenlétével magyaráztam összhangban Ishii és társai ([59]) következtetésével.

Az orientációs korrelációk vizsgálatát összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a kritikus ponthoz közeledve a korrelációkat jelző (főleg a párhuzamos és merőleges) súlyozott párkorrelációs függvények intenzitása csökken, illetve korrelálatlanná válnak. A kiválasztott relatív orientációkat tekintve a párhuzamos és merőleges elrendezések súlyozott korrelációs függvényei azonos alakúak — bár néhány kritikus ponthoz közeli állapotban a merőleges molekulapárok alacsony száma miatt ez nem jelenthető ki teljes bizonyossággal. A gáz állapotot kivéve mindegyik állapotban a véletlen orientációkhoz képest nagyobb valószínűséggel találhatók meg a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumának távolságán belül, s az ezt követő minimum kimutatható a hármasonthoz, valamint a kritikus ponthoz közeli állapotoknál is. A T-elrendeződést ezzel szemben már csak a hármasonthoz közeli állapotokban jelenik meg — a legutóbbi MD-szimuláció ([71]) eredményeivel összhangban a hőmérséklet növekedésével elveszíti preferenciáját. A lánc-elrendeződés maximumát azonban megtalálhatjuk a gáz állapot kivételével mindegyik állapotban, bár intenzitása a hármasonthoz közeli állapotokat kivéve csekély.

A sűrűségfluktuációk esetében csak demonstrációra szorítkoztam, mivel az általam használt szimulációs doboz oldalának hossza nem volt lényegesen nagyobb a korrelált tartományok várható méreténél. A demonstrációt a konfiguráció egy rétegének bemutatásával tettem meg. A kritikus ponthoz közeli állapotokban sűrűségfluktuációk alakulnak ki, a korrelált tartományok mérete növekszik a kritikus ponthoz közeledve. A nagy nyomású szuperkritikus, illetve a hármasonthoz közeli állapotok metszetei azonban közel átlagos sűrűséget mutatnak, ami összhangban áll azzal, hogy a kompresszibilitásuk kisebb, mint a kritikus ponthoz közeli állapotoké.

3. fejezet

A víz (H_2O) szerkezetvizsgálata polarizált neutronokkal ([S7])

A víz biológiában elfoglalt fontos szerepe miatt diffrakciós kísérletekkel az egyik leggyakrabban tanulmányozott anyag. Külön fejezetben szerepeltetését azonban nemcsak ez indokolja, hanem a szerkezet vizsgálatában együtt használt két módszer: a polarizált neutronokkal elvégzett diffrakció, valamint az RMC-szimuláció alkalmazása is. Mivel a víz esetében az intermolekuláris szerkezetre vonatkozó kérdések a legtöbb esetben atomi szinten merülnek fel, ezért a szerkezetet ezen a szinten fogom bemutatni.

3.1. Irodalmi áttekintés

Mint fentebb említettem, a víz szerkezetének diffrakcióval történő tanulmányozása gyakori célja a folyadékok diffrakciós vizsgálatának. Ezért nem fogom ismertetni az e témakörben megjelent összes közleményt, hanem csak a tárgyaláshoz (szobahőmérséklet, légköri nyomás) nélkülözhetetlen közleményeket, valamint a jelenleg elfogadott, a víz intermolekuláris szerkezetét közlő tanulmányokat.

A diffrakciós szerkezetvizsgálat direkt kiértékelésen alapuló eljárásához az 1.2.2. részben már levezetett $n \cdot (n + 1)/2$, a jelen esetben 3, diffrakciós kísérlet elvégzése szükséges. Ez a három általában egy röntgendiffrakciós (lásd pl. [74]), és két neutrondiffrakciós kísérlet eredménye szokott lenni (lásd pl. [75]). A röntgendiffrakciós (esetleg elektrondiffrakciós: pl. [76]) mérési eredmény esetében a legnagyobb súlya az $O - O$ parciális függvényeknek van, a többi hozzá képest elhanyagolható — emiatt ennek figyelembe vételével szokták a közvetlenül mért adatokat kiértékelni. Neutrondiffrakciós vizsgálatok esetében az egyik függvény rendszerint a 2D_2O méréséből származik, a másik szórási függvény tekintetében azonban nehézségek merülnek fel. Mint látható a 3.1. táblázatban a legnagyobb kontraszthoz

3.1. táblázat. A parciális függvények szórási súlyai barn/ 4π -ben a H_2O neutrondiffrakciós szerkezetvizsgálatokor [48] alapján. Az inkohereus szórási hatáskeresztmetszet értékeit a koefficiensekkel való könnyebb összehasonlíthatóság érdekében ugyancsak barn/ 4π -ben tüntettem fel.

D_2O tartalom (%)	H_2O tartalom (%)	Parciálisok koefficiensei			Inkohereus szórási hatáskeresztmetszet/atom
		$H - H$	$O - H$	$O - O$	
100	0	0,1980	0,1722	0,0374	0,1088
80	20	0,0937	0,1184		0,9349
60	40	0,0279	0,0647		1,7611
35,925	64,075	0,00	0,00		2,7553
0	100	0,0622	-0,0966		4,2394

célszerűen a tisztán 1H_2O neutrondiffrakciós mérésére lenne szükség, ekkor azonban az inkohereus szórási hatáskeresztmetszet is jelentős nagyságú lesz. Ez egyrészt rontja a jel/zaj viszonyt, másrészt az innen származó rugalmatlan szórási járulék Q -függő lesz — ami jól látható a [75]-ben közölt mért szórási függvényeken. Ennek leírása nem lehetséges Placzek-korrekciókkal ([22]), mivel a neutron tömege

nem elhanyagolható a proton, illetve a deutérium tömegéhez képest, emiatt eltérő módszereket (pl. empirikus formulát [75], illesztő-függvényt [77]) használnak a közelítésére.

Légköri nyomáson végzett különböző keverési arányú H_2O/D_2O neutrondiffrakciós mérések eredményeit közölte Thiessen és Narten ([75]). A közleményben egy modellszámítás is található, melynek segítségével a különböző izotópok keverési arányai alapján a parciális szerkezeti függvényeket, valamint ebből a H/D különböző koncentrációjú várható szórási függvényeit számították ki. Utóbbiakat összehasonlították a mért adatokkal, s több esetben kisebb eltérések voltak a mért, valamint a modellezett eredmények között.

Ettől — az $O - O$ kivételével — teljesen eltérő parciális szerkezeti függvényeket tett közzé Soper ([78]), szintén neutrondiffrakciós mérések alapján. Ugyanebben a közleményben bemutatta az orientációs korrelációkat is szférikus harmonikus függvényekkel való leírás segítségével. Három szomszédos oxigén által bezárt szög eloszlását vizsgálva a tetragonális szerkezetre jellemző szög mellett más további szögeket is talált. Az atomi párkorrelációs függvények alapján az intermolekuláris $O - H$ távolságot $1,8 \text{ \AA}$ -nek találta.

A diffrakciós szerkezetvizsgálat alapján a leginkább elfogadott modellt Soper egy újabb közleménye ([77]) ismerteti, ahol egy illesztőfüggvény segítségével történt a Q -függő háttér korrekciója. Az újonnan meghatározott atomi parciális párkorrelációs függvényeket mutatja be, s az előző bekezdésben említett közleményhez hasonlóan $1,8 \text{ \AA}$ -ös intermolekuláris $O - H$ távolságot valószínűsít. A legközelebbi atomi szomszédokra jellemző kötőszög-eloszlásokat is ismertet egy Monte-Carlo modellezés alapján. Az $O - O - H$ szögeloszlás ($3,5 \text{ \AA}$ -nél közelebbi atomokra) maximumát 180° -nál találja meg, bár a $\cos \theta = 0,2$ értékénél is kimutat egy maximumot — az alkalmazott távolságon belül a hidrogének koordinációs számát $3,58$ -nak valószínűsíti.

A vízről több RMC szimulációt készítettek eddig, például Jedlovsky és Valluri ([79]) is, akik a kritikus pont közeli állapotú víz esetében az atomi parciális párkorrelációs függvényekre illesztettek. — Bemutatták, hogy a direkt eljárással kapott függvények szisztematikus hibát tartalmaznak.

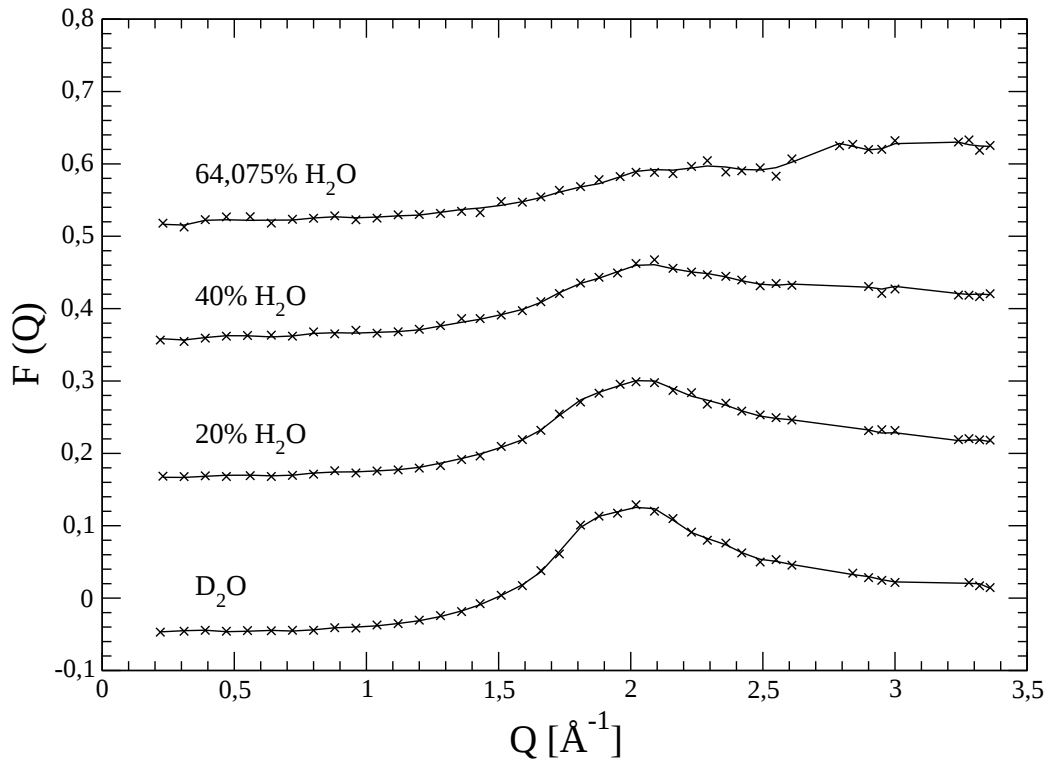
A korábban mért szórási függvényekkel végzett RMC szimulációk eredményeiről számol be Pusztai ([24]). Bemutatja, hogy a direkt kiértékelési módszer alkalmatlan a mérések bizonytalanságának figyelembe vételére a parciális szórási függvények szeparációjakor — az RMC-módszer segítségével ez azonban lehetséges (lásd az 1.4. alfejezetben). A H_2O röntgendiffrakcióval, valamint a D_2O neutrondiffrakcióval mért szórási függvényeire elvégzett RMC-szimuláció a hidrogénkötés távolságát az $O - H$ parciális párkorrelációs függvény alapján $2,2 - 2,3 \text{ \AA}$ -nek állapította meg. Ha az előbbi kettő mellett a D_2O 67 %-os és H_2O 33 %-os keverékének neutrondiffrakciós mérési eredményét is felhasználta a szimulációnál, akkor az intermolekuláris $O - H$ kötés távolsága kb. $2,0 \text{ \AA}$ -re csökkent le. Mivel ez a távolság nem állt összhangban a Soper ([77]) által $1,8 \text{ \AA}$ -nek talált hidrogénkötés távolságával, ezért az előbbi két mérésre történő illesztés mellett az oxigén körüli $1,7 \text{ \AA}$ és $2,0 \text{ \AA}$ közötti távolságban a hidrogének számára koordinációs kényszert alkalmazott (koordinációs szám: 2, ez 90 %-ban teljesült az illeszkedés rosszabbá válása nélkül). Az illesztés eredményeként a H-kötés távolságát $2,0 \text{ \AA}$ -nek találta, s ez alapján megállapította, hogy az $O - H - O$ kötésnek 180° -nál valószínűleg kisebbnek kell lennie.

Mint láttuk a víz szerkezetének felderítésében jelenleg a legfontosabb kérdés az, hogy mennyi a H-kötés távolsága. Ennek a kérdésnek a megválaszolásához viszont legalább három független, szisztematikus hibáktól mentes diffrakciós mérés (vagy más módszerekkel megalapozott koordinációs kényszer) elvégzése szükséges. A problémát diffrakciós eszközökkel egyedül a tiszta H_2O , vagy H_2O/D_2O keverék mérésével lehet feloldani többféle módon. Az egyik lehetséges megoldás az, hogy diffrakciós mérést végzünk, s utána a Q -függő háttérrel kell jól leírni. Az is lehetséges, hogy háromtengelyű spektrométer segítségével a rugalmas szórási képet mérjük — azonban itt a megfelelő nagyságú intenzitás a fő gond. Egy másik lehetséges út, hogy polarizált neutronok segítségével végezzük el a diffrakciós kísérletet — ekkor ugyanis a neutron spinállapot-változásával (a továbbiakban SF), illetve anélkül (a továbbiakban NSF) járó szórási eredmények alapján a koherens, valamint az inkohérens szórás 100 %-os polarizáltsági hatások esetében különválaszthatóak.

3.2. A H_2O szórási függvényének mérése polarizációs analízissel

Az előző alfejezetben három lehetséges megoldást vázoltam fel a víz szerkezetének felderítésére. Ezek közül a Q -függő háttér leírása tűnt a legegyszerűbbnek, amit egy legfeljebb másodfokú polinommal próbáltam meg leírni, s paramétereinek kiszámítását az RMC-eljárás részévé tettem ([S2]). Az említett diplomamunkában bemutattam a $CHBr_3$ szerkezetvizsgálatánál¹ ezzel a módszerrel kapott eredményeimet, azonban a rendelkezésre álló röntgen, valamint H_2O és D_2O neutrodiffrakciós szórási függvényeire történő illesztésekor ez a közelítés használhatatlannak bizonyult². Emiatt döntöttünk a polarizált neutronokkal való mérés mellett.

Polarizált neutronokkal a diffrakciós méréseket *Werner Schweika* és *Pusztai László* végezte el Jülichben a DNS berendezés ([80]) segítségével. Az alkalmazott hullámhossz $3,5 \text{ \AA}$ volt, ami $0,2-3,4 \text{ \AA}^{-1}$ Q -tartományt eredményezett — ez nem lett volna elegendő a direkt kiértékelési módszerrel elvégzett szerkezet-meghatározáshoz, azonban az RMC segítségével ([81] alapján) ezt lehetségesnek véltük. A mérendő mintákat az inkoherens háttér, az abszorpció, valamint a többszörös szóródás³ csökkentése érdekében egy vékony, duplafalú Al mintatartóba helyezték el (a V mintatartónak nagy inkoherens hatáskeresztmetszete van, ami a többszörös szóródás valószínűségét növeli).



3.1. ábra. A folyékony H_2O polarizációs analízissel kapott korrigált szórási függvényei ($F(Q)$ -ban 0,2-ként eltolva). Mérés: $\times$; RMC: folytonos vonal.

A diffrakciós kísérletben a 3.1. táblázatban felsorolt — különböző D_2O/H_2O keverési arányú minták vettek részt, melyekről mintánként 4 órás mérési idő alatt az NSF , valamint az SF diffrakciós képek felvétele történt meg. A kapott intenzitásokból az 1.3. alfejezetben ismertetett módon kiszámították a (koherens) szórási függvényt, majd az Al mintatartó Bragg-csúcsainál (kb. $2,7$ és $3,1 \text{ \AA}^{-1}$ -nél) található intenzitásokat elhagyva kapták a korrigált szórási függvényeket (3.1. ábra). Az egyenlő mérési idők miatt a szórási függvényt alkotó pontok relatív bizonytalansága növekedett a H_2O -tartalom növekedésével,

¹ A szerkezetvizsgálatban $CHBr_3$, valamint $CDBr_3$ neutrodiffrakciós kísérleti eredményeket használtam fel korlátozott Q -tartományon.

² Azonban, mint azt az előző fejezetben bemutattam, más folyadékok szerkezet vizsgálatában gyümölcsözőnek bizonyult a legfeljebb másodfokú háttérkorrekció.

³ Ha a többszörös szóródás nem elhanyagolható, akkor pl. az NSF -el felvett diffraktogrammban megjelenhet az SF járuléka is.

mivel a koherens szórás hossz csökkent, s az inkoherens szórás hatáskeresztmetszet pedig nőtt. Ez volt az oka, ami miatt az ábrán nem tüntettem fel a H_2O mérés eredményét, mivel a mérési idő elégtelennek bizonyult arra, hogy statisztikailag is korrekt szórás függvényt kapjunk. Ha megfigyeljük a függvényeket, akkor észrevehetjük, hogy a kb. $2 \text{ \AA}^{-1}$ -nél található csúcs a H_2O -tartalom növekedésével egyre jellegtelenebbé válik. Ennek oka az, hogy az $O - H$, $H - H$ parciális szerkezeti függvényekoefficiensei ezzel egyidejűleg 0-ra csökkennek (3.1. táblázat), így a 64,075 %-os H_2O tartalom mellett a szórás függvény az $O - O$ parciális szórás függvény $0,0374$ -szeresével lesz egyenlő.

3.3. Az elvégzett szimulációk részletei

A szimuláció elkezdése előtt létre kellett hozni a megfelelő kiindulási konfigurációt. Mivel a rendszer várhatóan rendezetlen, ezért célszerűnek tűnt a kiindulás egy teljesen rendezetlen konfigurációból. Emiatt először létrehoztam 5000 — molekulát reprezentáló — pontot a $0,033 \text{ \AA}^{-1}$ sűrűség által meghatározott szimulációs dobozon (kb. $53 \text{ \AA}$ oldalú kocka) belül véletlenszerűen kiválasztott pozíciókban. Az így kapott pontok együttesét ezután eltávolítottam egymástól annyira, hogy a későbbi kényszereknek várhatóan minél több molekula feleljen meg. Majd egy program segítségével az eddigi pontokat molekulacentrumokként kezelve a molekulát véletlenszerűen orientálva a reprezentáló atomokat elhelyeztem a szimulációs dobozban. Az itt alkalmazott kiindulási molekula-modellnél $0,98 \text{ \AA}$ -ös kötéstávolságot ([74] eredményével összhangban), és tetraédes kötesszöget használtam.

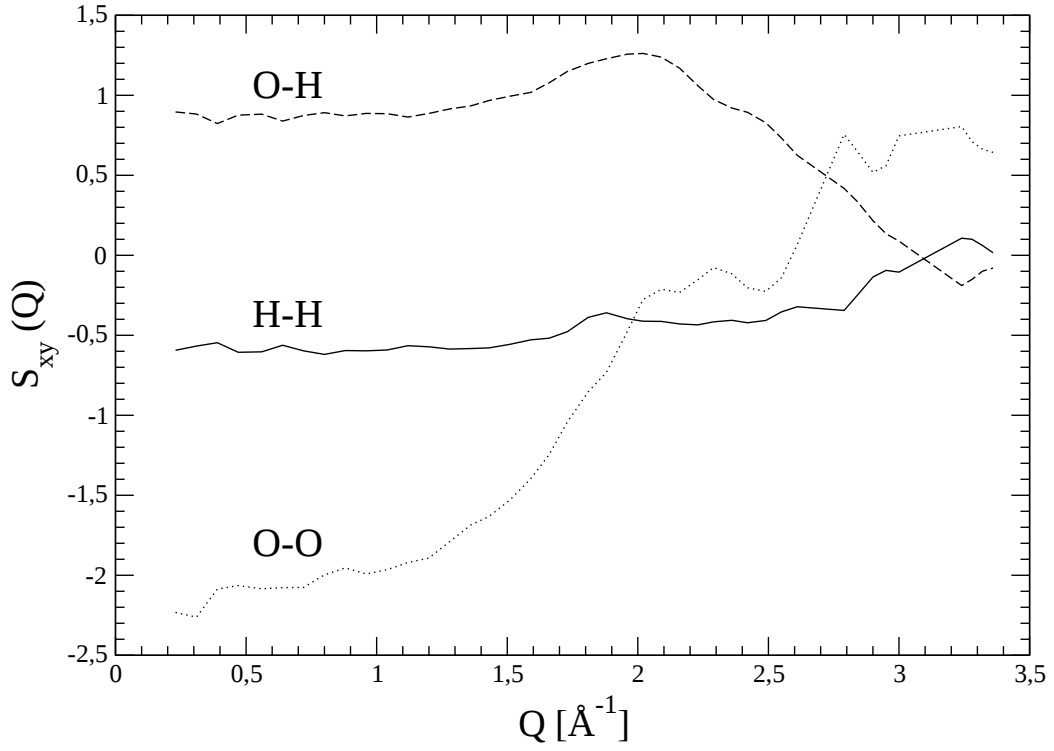
A szimuláció tényleges elkezdése előtt azonban ezt a konfigurációt még véletlenszerűbbé kellett tenni, emiatt egy merevgömbi szimulációt is indítottam, ahol a molekulát a flexibilis molekulák kényszere tartotta egyben (s megfelelő alakban), az atomok közötti legkisebb távolság kényszere pedig távol a különböző molekulákhoz tartozó atomokat. Az előbbi esetében a kötéstávolság $0,93 - 1,03 \text{ \AA}$ között, a molekulán belüli $H - H$ távolság pedig $1,475 - 1,625 \text{ \AA}$ között változhatott⁴. Az alkalmazott legkisebb intermolekuláris távolságok $O - O$ atomok között $2,2 \text{ \AA}$, $O - H$ atomok között $1,5 \text{ \AA}$, $H - H$ atomok között $1,625 \text{ \AA}$ volt.

Mivel felmerült annak szükségessége, hogy a szimuláció során a H-kötések számát maximalizáljuk, ezért egy olyan merevgömbi szimulációt is elindítottam, ahol az oxigén atomtól $1,7$ és $2,1 \text{ \AA}$ közötti távolságban a hidrogén atomok számát 2-nek írtam elő. A továbbiakban erre a szimulációra „koordinációs kényszeres” az előbbire pedig „kényszermentes”-ként fogok hivatkozni.

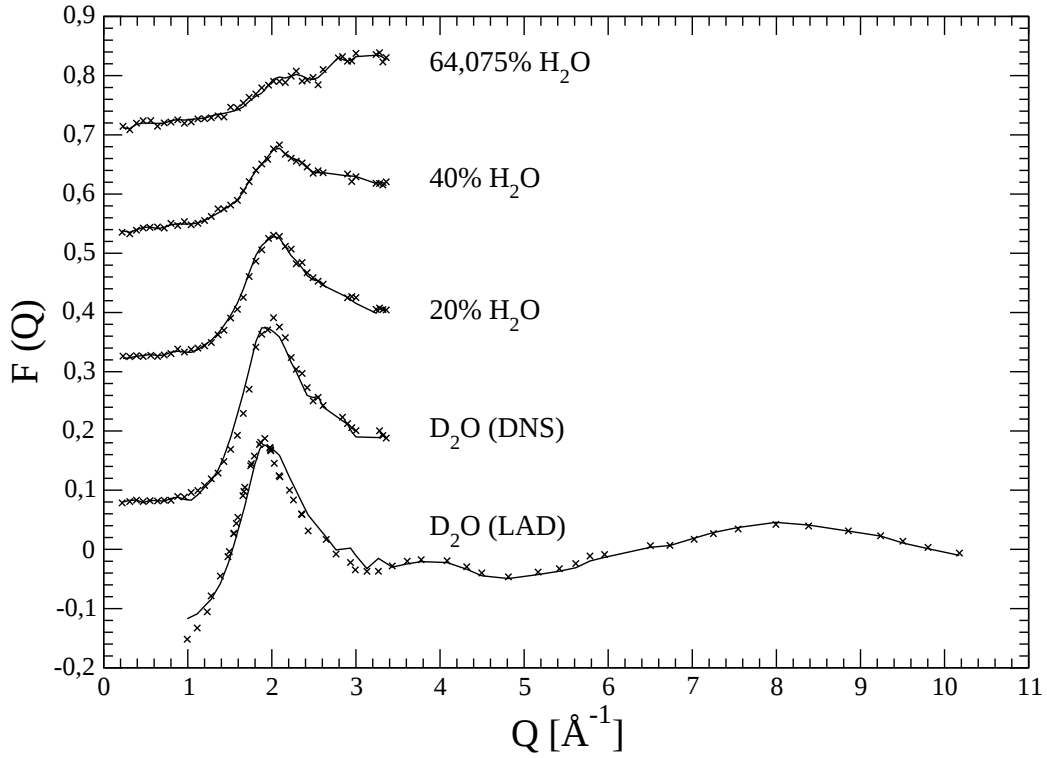
Az így előállított kezdeti konfigurációkkal megkezdtem az RMC-szimulációkat úgy, hogy a tiszta H_2O kivételével a 3.1. táblázatban található összes kísérlet eredményére elvégeztem az illesztéseket, melynek eredménye a 3.1. ábrán látható. Az illesztés során a mért szórás függvények újranormálását és konstans háttér kivonását is beállítottam — a szórás függvények így abszolút skálán összehasonlíthatóvá váltak egymással. Mint látható, mindegyik mérés esetében a kísérletileg mért szórás függvényt jól közelíti a szimulációból származó függvény. A koordinációs kényszerrel elindított szimuláció esetében a mért, valamint a szimulált szórás függvények illeszkedése megfelelő maradt, miközben a H-kötésre kirótt koordinációs kényszer kb. 80 %-ban teljesült. Megjegyzem azonban, hogy olyan konfiguráció is jó egyezést tudott a szórás függvények esetében felmutatni, aminél a koordinációs kényszer csak 10 %-ban teljesült. Így csupán azt mondhatjuk, hogy (a polarizációs analízissel mért diffrakciós adatok alapján) a vízben az olyan oxigén atomok aránya, melyek csak 2 H-kötésben vesznek részt donorként, $10 \dots 80 \%$.

Ha megnézzük, hogy mi okozza a különböző méréseknél a diffrakciós képben található csúcsot, akkor a parciális szórás függvényeket kell megvizsgálnunk (3.2. ábra). A koordinációs kényszerrel alkalmazott szimuláció függvényei esetében azt találjuk, hogy ezen a Q -tartományon a $H - H$ szerkezeti függvény intenzitása kicsi, gyakorlatilag nem változik, az $O - O$ függvény a 64,075 %-os H_2O tartalmú szórás függvényt követi (mivel a többi parciális függvényoefficiensei nullák ennél a mintánál), nagyobb Q -k felé tartva intenzitása nő. Ezzel szemben az $O - H$ parciális szerkezeti függvénye — melynekoefficiensei csökkennek a H_2O tartalom növekedésével — kb. $2 \text{ \AA}^{-1}$ -ig állandó, majd intenzitása csökken Q -növekedtével. Mindezek alapján kijelenthetjük, hogy a szórás függvényekben $2,0 \text{ \AA}^{-1}$ -nél

⁴Egy gépelési hiba miatt a szimulációkat $1,725 \text{ \AA}$ helyett $1,625 \text{ \AA}$ -ös legnagyobb intramolekuláris $H - H$ távolságokkal végeztem el. A hiba felfedezését követően ezt a határt (az intermolekuláris legkisebb távolságok kényszerével együtt) $1,7 \text{ \AA}$ -re módosítottam, de az így megismételt szimulációk eredményében lényegi változás nem történt.



3.2. ábra. A folyékony H_2O RMC-szimulációval kapott parciális szerkezeti függvényei a koordinációs kényszerrel alkalmazott modell esetében.



3.3. ábra. A folyékony H_2O polarizációs analízissel kapott korrigált, és a D_2O ([77]) neutrondiffrakcióval mért szórási függvényei ($F(Q)$ -ban 0,2-ként eltolva). Mérés: $\times$; RMC: folytonos vonal.

található csúcsot döntően az $O-H$, valamint a $H-H$ parciális szórási függvények megfelelően súlyozott összegei alakítják ki.

Miután elvégeztem ezen négy, polarizált neutronokkal mért szórási függvényre az RMC-szimulációs eljárást, felmerült az a kérdés, hogy nagyobb Q -tartományt alkalmazva hogyan változik a H-kötés távolsága. Mivel a polarizációs analízissel elvégzett mérések esetében a megfelelő kontraszt rendelkezésre állt, ezért egy tisztán D_2O diffrakciós mérés ([77]) szórási függvényét választottam ki az együttes illesztéshez. Az így elvégzett szimulációk eredményei a 3.3. ábrán tekinthetők meg. Az ábrán jól látható módon eltér egymástól a D_2O polarizációs analízissel, valamint diffrakcióval mért szórási függvénye. Az eltérés lehetséges okát valószínűleg nem a Q -függő háttérben kell keresni, mivel ez a D_2O esetében kicsi, s nem okozza a mért függvényekben kb. $2 \text{ \AA}^{-1}$ -nél található csúcs eltolódását. Az egyik lehetséges magyarázat lehet a fenti jelenségre, hogy azt a mintákra eső eltérő energiájú neutronok, valamint a detektorok energiafüggő hatásfoka okozhatja. A szórási függvények ilyen eltérése miatt az ebből az illesztésből származó konfiguráció(k) elemzését a későbbiekben nem tárgyalom.

3.4. A parciális párkorrelációs függvények elemzése és első szomszéd kötősszög-eloszlások

Mindegyik atomi parciális párkorrelációs függvény (3.4. ábra) esetében össze fogom hasonlítani az RMC-modellezésből származó függvényeket a merevgömbi szimulációból származókkal, mind a kényszermentes, mind a koordinációs kényszeres esetekben.

Elsőként az $O-H$ korrelációkat tekintve szembetűnő különbség van a koordinációs kényszerrel, s anélkül futtatott szimulációk eredményei között. A különbség a H-kötés csúcsának hiányában nyilvánul meg a kényszermentes esetben, ami több dolognak is köszönhető. Egyrészt a 3.1. táblázatban bemutatott módon az $O-H$ és $H-H$ parciálisok koefficiensei azonos nagyságrendbe esnek, másrészt a csúcsaik pozíciói 1,6 és 2,3 között átfedhetnek egymással. Így ebben a tartományban a két parciális függvényt a szimulációs eljárás megpróbálta kiegyenlíteni, amit láthatjuk abból is, hogy a merevgömbi szimulációból és az RMC-szimulációból származó párkorrelációs függvény közelíti egymást — a (kis) eltérések pedig a kísérleti kényszer hatását tükrözik. Hogy a H-kötéshez tartozó csúcsot megkapjuk, ahhoz vagy a kísérletben alkalmazott Q -tartományt kellene megnövelni (ami felbontaná a két függvényt, akár röntgen, vagy neutrondiffrakcióval való méréssel) és/vagy nagyobb H_2O -tartalmú mérést kéne elvégezni (itt az $O-H$ koefficiense negatív, $H-H$ -é pozitív lenne), és/vagy koordinációs kényszert kéne alkalmazni. Mivel az előbbi kettő kivitelezése nem olyan egyszerű (bár a további szerkezetvizsgálat szempontjából feltétlenül hasznos lenne), mint az utóbbi, ezért volt szükség az előző alfejezetben említett koordinációs kényszerrel elvégzett szimulációra.

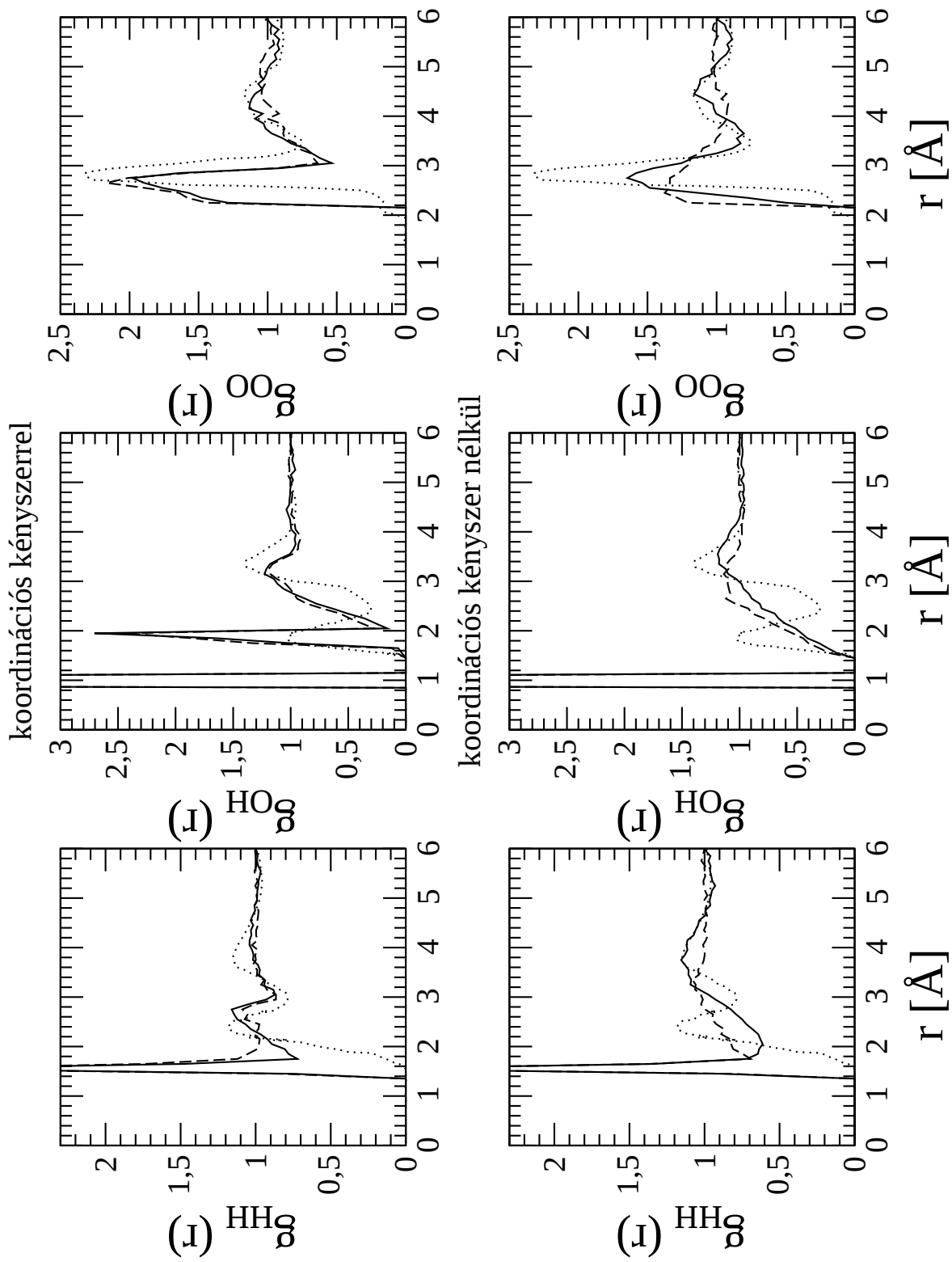
A koordinációs kényszerrel elvégzett szimuláció esetében szintén jó illeszkedést kapunk mind a kísérletből, mind a merevgömbi szimulációból származó függvények esetében. Ez azt jelenti, hogy egy H-kötésekből álló „hálózat” kialakulásához, s a mért szórási függvények alapján meghatározott $O-H$ párkorrelációs függvény reprodukálásához elegendő egy koordinációs kényszer, valamint a molekula szerkezetének figyelembe vétele.

A szimulációk egyik legfontosabb eredménye, hogy a koordinációs kényszerrel megvalósított H-kötés távolságát $1,95 \text{ \AA}$ -nek találtuk, Pusztai ([24]) eredményével összhangban. Ez a kötéstávolság nagyobb $1,8-1,85 \text{ \AA}$ -nél, mint amit Soper és társai ([77]) erre a távolságra találtak direkt kiértékelési módszert alkalmazva. Meg kell jegyezni, hogy a merevgömbi szimuláció esetében azonos értéket kapunk a H-kötés távolságára.

Az $O-O$ parciális párkorrelációs függvények esetében a merevgömbi és az RMC-szimulációból származó függvények jelentősen eltérnek egymástól. Ez annak köszönhető, hogy a $64,075\%$ -os H_2O -tartalmú mérés esetében a $H-H$ és $O-H$ parciális koefficiensei zérusok voltak, emiatt az ebből származó szórási függvény határozta meg a parciális.

A koordinációs kényszer hatására a (merevgömbi és RMC) függvények első maximumának intenzitása jelentősen növekedett, a két függvény illeszkedése látható módon eltér kb. $3 \text{ \AA}$ -n túl, ami annak a következménye, hogy már a korlátozott Q -tartományon rendelkezésre álló szórási függvény is szerkezeti információt hordoz.

Az is látható, hogy a kényszermentes esetben az $O-O$ párkorrelációs függvény első minimuma



3.4. ábra. A víz parciális párkorrelációs függvényei. RMC: folytonos vonal; Soper és társai által közölt ([77]): szaggatott vonal.

közelebb van 1-hez, mint 0-hoz, ami miatt nem egyértelmű az első koordinációs héj felső határának kijelölése. Így ebben az esetben ez nem jól használható a szerkezet koordináltságának meghatározására. Azonban a koordinációs kényszer alkalmazása esetében lehetséges volt: a 3,1 Å-ös minimumig az átlagos koordinációs szám 3,77, ami közelíti az ideális 4,00-át.

A $H-H$ parciális párkorrelációs függvényeket tekintve a merevgömbi illesztésből származó függvények az előző parciálishoz hasonlóan eltérnek az RMC-szimulációból számítottól. Ez észrevehető a kényszermentes esetben, azonban a közelítés minősége javul a koordinációs kényszer alkalmazásakor. Látható az is, hogy a koordinációs kényszer bekapcsolása jelentős következményekkel jár erre a párkorrelációs függvényre: egy csúcs jelenik meg kb. 2,8 Å közelében.

Az eddig tapasztaltakat figyelembe véve kijelenthetjük, hogy a koordinációs kényszer alkalmazásának alapvető szerepe lehet abban, hogy a korlátozott Q -tartomány miatti elfogadható konfigurációk számát le lehet csökkenteni, ha a szerkezetről való ismereteinket egy modellbe beleépíthetjük.

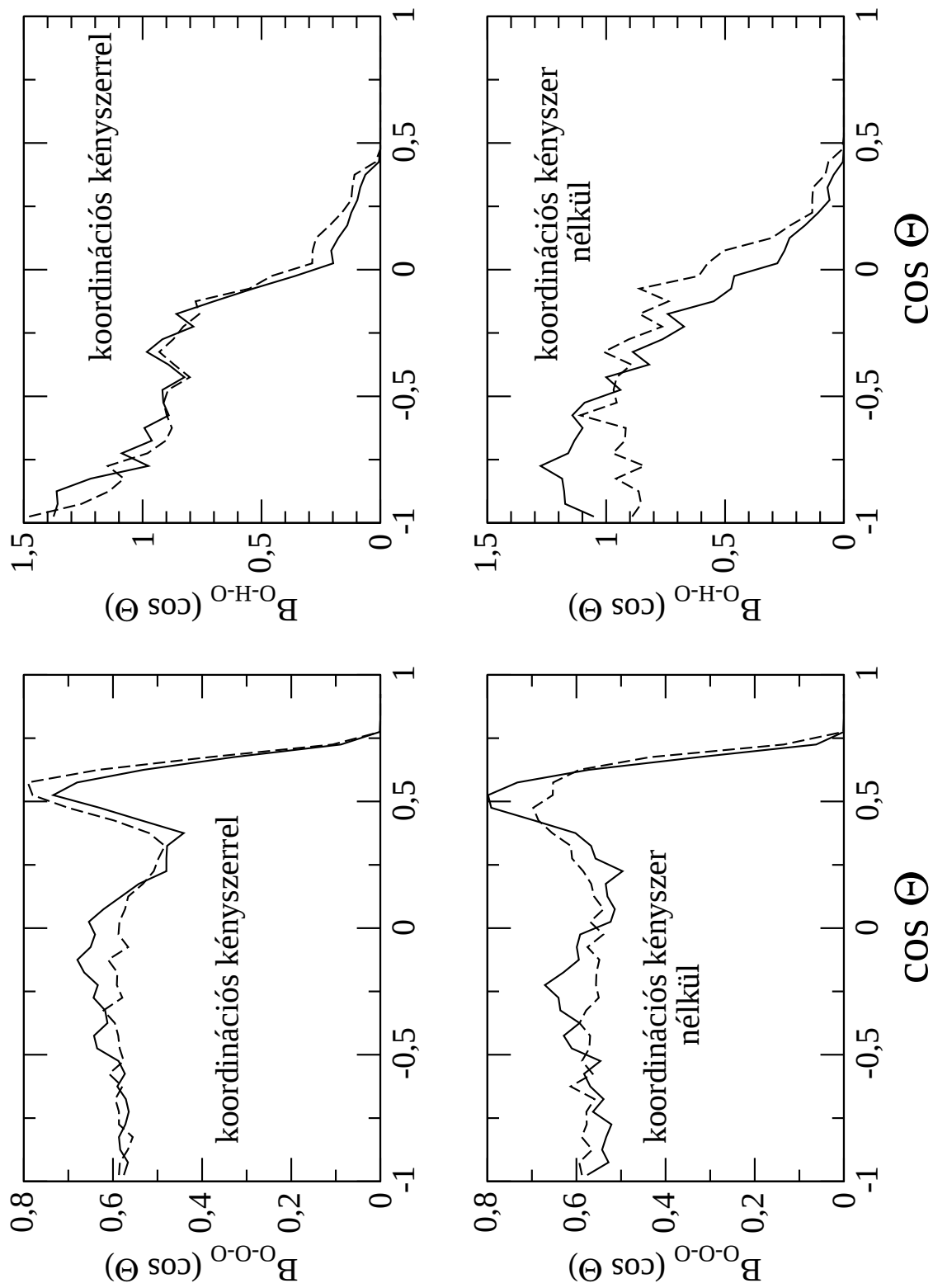
Bár a cím második felében a kötésszögek eloszlása szerepel, ebben az alfejezetben a fogalmat kicsit tágabban értelmezem, nevezetesen három atom (XYZ) által bezárt szög (Y -nál található belső szög) koszinuszának eloszlását értem rajta, ahol az XY és az YZ távolságok kisebbek az adott típushoz tartozó első koordinációs héj felső határánál. Ezt másképp megfogalmazva az (1.12)-ben bemutatott háromtest-korrelációs függvény parciális változatát $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ és $|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|$ változóknak integráljuk a parciálisoknak megfelelő első koordinációs héj felső határáig.

Ebben az alfejezetben az első koordinációs héj felső határait $O-H$ atomok között 2,2 Å-nek, $O-O$ atomok között pedig 3,2 Å-nek választottam, amik a megfelelnek a parciális párkorrelációs függvények első intermolekuláris csúcsát követő minimumok távolságának.

Elsőként az $O-O-O$ kötésszög-eloszlását vizsgáltam (3.5. ábra). A kényszermentes — ahol a koordinációs héj felső határának kijelölése az $O-O$ parciális párkorrelációs függvénynél tárgyalt bizonytalanságot hordozza magában — szimuláció esetében megjelenik ugyan a tetraéderes szöghöz tartozó csúcs, de nem túl nagy intenzitású. A koordinációs kényszer alkalmazásával ennek a csúcsnak az intenzitása nem nőtt, a merevgömbi eredményben pedig nem jelent meg. Látható viszont az, hogy a szerkezet inkább rendezetlennek tekinthető, amint azt a 60° -nál található csúcsok jelezik.

A következő — egyben utolsó — fontos kötésszög-eloszlás az $O-H \cdots O^5$. A kényszermentes esetben 180° körüli szögeknél találhatjuk meg az eloszlás (széles) maximumát, hasonlóan a merevgömbi szimuláció eredményéhez. Amint a koordinációs kényszer alkalmazuk, a 180° -nál már egy csúcsot találunk, s az RMC és a merevgömbi szimuláció útján kapott eloszlások közelítik egymást. Ez az eredmény megegyezik mind Soper ([78]), mindpedig Pusztai ([24]) eredményével is.

⁵A — az intra, $\cdots$ az intermolekuláris kötést jelöli.



3.5. ábra. A víz néhány kötőszög-eloszlása. RMC: folytonos vonal; merevgömbi MC: szaggatott vonal.

4. fejezet

Összefoglaló

4.1. Lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása

A lineáris molekulákból álló folyadékok szerkezetét vizsgáltam röntgen- és neutrondiffrakciós mérési eredmények alapján RMC-szimuláció segítségével. A szimulációk eredményeképpen létrejött — a kísérleti adattal konzisztens — konfigurációkat elemeztem atomi, majd egy saját fejlesztésű program segítségével molekuláris szinten. A kapott eredményeket egy referencia-rendszer jellemzőivel vetettem össze. A szerkezetvizsgálat során megpróbáltam választ adni azokra a kérdésekre, lehetséges modellek igazolására (vagy cáfolatára), amelyek az irodalomban is kérdésként merültek fel.

Ebben a témakörben szimmetrikus molekulák közül a nagy nyomáson mért folyékony N_2 és O_2 , valamint a folyékony, szuperkritikus fluid és gáz állapotú CO_2 szerkezetét vizsgáltam. Az aszimmetrikus molekulák közül a folyékony CO és NO szerkezetvizsgálatára került sor.

Mielőtt rátérnék az egyes molekuláris folyadékok eredményeinek ismertetésére, pár általános összefüggést szeretnék bemutatni. A lineáris molekulák esetében, ha az orientációs korrelációkat kiválasztott relatív orientációk segítségével írjuk fel, akkor a párhuzamos és merőleges molekulapárok súlyozott korrelációs függvényei a szignifikancia-határtól kezdve hasonlóak, első maximumuk a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumánál kisebb távolságon helyezkedik el. Az orientációs korrelációk általában az első koordinációs héjon belül fedezhetők fel — a nagy sűrűségű folyadékok esetében azonban ez kiterjedhet további héjakra is.

A nagy nyomású folyékony N_2 és O_2 szerkezetvizsgálata esetében sikerült kimutatni, hogy nincsen az alkalmazott nyomástartományon és hőmérsékleten folyadék-folyadék fázisátalakulás. Az MD-szimulációval ([37, 38]) kapott eredményt — a párhuzamos elrendeződés preferáltságát — megerősítettem, a többi kiemelt iránykorrelációra jelzett véletlenszerűséget nem igazoltam. A nagy sűrűség miatt a rendezettség a folyadékokhoz képest hosszú távú volt és a szerkezet bizonyos elemeit molekuláris szinten le lehetett írni 40 %-osnál nagyobb (irreálisan nagy) térkitöltési arányú merevgömbi flexibilis molekulákkal. Az így definiált modell jól adta vissza az orientációs korrelációkat és a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényt is. Az orientációs korrelációk esetében a párhuzamos és merőleges elrendeződések preferenciája ellenütemben változott a lánc-elrendeződésével a tömegközépponti távolság függvényében. Növekvő távolságok esetében az előbbiek preferenciáját a molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvény minimumát követő maximuma, utóbbit pedig a maximumát követő minimuma között találhatjuk meg. A T-elrendeződés a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumának távolságánál preferált.

Rátérve a kétatomos aszimmetrikus molekulákra a folyékony CO szerkezetvizsgálatában a legfontosabb kérdés, hogy az aszimmetria megnyilvánul-e a kiválasztott relatív orientációk preferenciájában. A kérdésre egy a hármaspont-hoz és egy a kritikus pont-hoz közeli állapotú mérési eredményre elvégzett szimuláció alapján kerestem a választ. A szimuláció végeredményeként az atomi parciális párkorrelációs függvények azonosak voltak, azonban a molekulacentrumok párkorrelációs függvénye már a folyadékok esetében hosszú távúnak nevezhető rendet mutatott. Ez utóbbit az alkalmazott merevgömbi szimuláció korrelációs függvénye nem tudta leírni. Az orientációs korrelációk vizsgálatát elvégezve az aszimmetria nem jelentkezett a kiválasztott relatív orientációk súlyozott párkorrelációs függvényében, így a folya-

dék molekulái azon orientációs korrelációkban, ahol csak molekulapárok vesznek részt, szimmetrikus molekulaként kezelhetők. Az orientációs korrelációk közül megtalálható volt a párhuzamos és merőleges korrelációk első maximuma és a T-elrendeződés minimuma a centrum-centrum párkorrelációs függvények első maximuma előtt, a lánc-elrendeződések preferenciája pedig az első és második koordinációs héj között. A sűrűbb rendszer esetében meg lehetett figyelni az orientációs korrelációk hatását a második koordinációs héjon belül is.

A folyékony NO szerkezetvizsgálata esetében sikerült igazolni, hogy a folyadék több mint 90 %-ban dimerekből áll (összhangban [32] eredményével). A párkorrelációs függvényben fellelhető, fizikailag nehezen értelmezhető csúcsok miatt a jelenleg egyetlen rendelkezésre álló neutrontdiffrakciós mérési eredmény ([30]) nem használható fel annak eldöntésére, hogy a „cisz-planár” dimer-modell ([51]) helyesen írja-e le a folyékony NO szerkezetét. A szimuláció során koordinációs kényszert alkalmaztam az intradimer $N - N$ távolságra, aminek alapján sikerült egyrészt kimutatni a fentebbieket, másrészt megerősíteni, hogy az orientációs korrelációk hatása már nem jelentkezik a második koordinációs héjon belül (összhangban [30] eredményével).

A folyékony, szuperkritikus fluid és gáz állapotú CO_2 szerkezetvizsgálatában a kérdés az volt, hogy a szerkezet a különböző termodinamikai állapotokban hogyan változik.

A hármasonthoz közeli folyadék, a nagy nyomású szuperkritikus állapotú CO_2 molekulák tömegközépponti párkorrelációs függvénye leírható, a kritikus ponthoz közeli szuperkritikus, valamint gáz állapotú CO_2 függvénye pedig nem írható le a merevgömbi szimulációk eredményeként kapott korrelációs függvénnyel. 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 (összhangban [59] eredményével).

A molekulapárok orientációs korrelációit tekintve a gáz állapot teljesen rendezetlenné tekinthető. A többi állapotban a párhuzamos és merőleges elrendeződések mindegyikben jelen vannak: a tömegközépponti párkorrelációs függvény első maximumáig preferált ez az elrendeződés — a súlyozott korrelációs függvényének 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.

A sűrűségfluktuációkat vizsgálva a hármasonthoz közeli folyadék, valamint a tanulmányozott szuperkritikus, nagynyomású fluid állapotokban a részecskék közel átlagos sűrűséggel töltik ki a teret. Ezzel szemben a kritikus ponthoz közeli szuperkritikus fluid és gáz állapotok esetében a sűrűségfluktuációk nagyok, és klaszterek alakultak ki a szimulációs konfigurációkban. A kritikus ponthoz közeledve a korrelált tartományok növekedését kvalitatívan lehetett megfigyelni.

4.2. A víz (H_2O) szerkezetvizsgálata polarizált neutronokkal

A víz szerkezetvizsgálatában a legnagyobb kihívás a H-kötések rendszerének pontos leírása.

A szerkezet meghatározásában lényeges, hogy megfelelő kontraszt álljon rendelkezésre a parciális szerkezeti függvények felbontásához. Éppen ezért szükség van nagyobb H_2O/D_2O arányú minták mérésére is, azonban az inkohérens háttér miatt a koherens szórás járulékának elválasztása diffrakciós kísérleteknél nehézségekbe ütközik. Emiatt végeztük el a víz polarizált neutronokkal történő szerkezetvizsgálatát, ahol e két járulékot külön lehetett választani.

Négy darab, különböző H_2O/D_2O arányú minta koherens szórási függvényére végeztem RMC-szimulációt. A mért szórási függvények esetében egy korlátozott Q -tartomány állt rendelkezésre, ami nem volt elegendő ahhoz, hogy az $O - H$ parciális párkorrelációs függvényben a H-kötéshez tartozó csúcsot megjelenítse. Emiatt koordinációs kényszert alkalmaztunk, a mért szórási függvényekre történő egyidejű illesztés mellett. A szimuláció alapján kijelenthető, hogy az olyan oxigén atomok aránya, melyek csak 2 H-kötésben vesznek részt donorként, 10...80 % a vízben. E tartomány szűkítése a Q -tartomány kiterjesztésével, illetve a más mérési eredményekkel való együttes illesztéssel lenne lehetséges. A H-kötés távolságát 1,95 Å-nek találtam, ami megegyezik a korábbi RMC-szimuláció eredményével ([24]), azonban eltér a jelenleg leginkább elfogadott ([77]) eredménytől. Ez a távolság a koordinációs kényszerrel elindított merevgömbi szimuláció esetében is létrejön. Ennek eredményei

közelítik a koordinációs és kísérleti kényszerrel rendelkező RMC-szimuláció eredményeit, ami azt jelzi, hogy már ilyen egyszerű geometriai kényszerekkel is le lehet írni a víz legalapvetőbb sajátosságát, a H-kötést.

Irodalomjegyzék

- [1] MCGREEVY, R. L., PUSZTAI, L., *Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures*, 1988, *Mol. Sim.*, **1**, 359–367.
- [2] EGELSTAFF, P. A., *An Introduction to the liquid state*, No. 7 in Oxford series on neutron scattering in condensed matter, Clarendon Press, Oxford, 1994, 2. kiadás.
- [3] PUSZTAI, L., *Rendezetlen szerkezetek vizsgálata fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval*, 1991. Kandidátusi Értekezés.
- [4] LOVESEY, S. W., *Theory of neutron scattering from condensed matter*, No. 72 in International series of monographs on physics, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [5] NIELD, V. M., KEEN, D. A., *Diffuse neutron scattering from crystalline materials*, No. 14 in Oxford series on neutron scattering in condensed matter, Clarendon Press, Oxford, 2001.
- [6] PRICE, D. L., SKÖLD, K., *Neutron scattering*, volume 23. of *Methods of experimental physics*, Academic Press, 1986.
- [7] VAN HOVE, L., *Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles*, 1954, *Phys. Rev.*, **95**, 249–262.
- [8] BRONSTEJN, J. N., SZEMENGYAJEV, K. A., MUSIOL, G., MÜHLIG, H., *Matematikai kézikönyv*, TypoTEX Kiadó, Budapest, 2000, 7. kiadás.
- [9] SQUIRES, G. L., *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications Inc., Mineola, 1978.
- [10] 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.
- [11] RICHTER, D., *Neutron Scattering – Lectures of the Laboratory course held at the Forschungszentrum Jülich*, volume 15 of *Matter and materials*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2003, 2.1–2.21.
- [12] ALEXANDROV, Y. A., *Fundamental properties of the neutron*, No. 6 in Oxford series on neutron scattering in condensed matter, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [13] WARREN, B. E., *X-ray diffraction*, Dover Publications, Inc, 1990.
- [14] LANDAU, L. D., LIFSHIC, E. M., *Kvantummechanika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.
- [15] SCHWEIKA, W., *Neutron Scattering – Lectures of the Laboratory course held at the Forschungszentrum Jülich*, volume 15 of *Matter and materials*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2003, 4.1–4.25.
- [16] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, 1954.
- [17] WAASMAIER, D., KIRFEL, A., *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*, 1995, *Acta Cryst.*, **A51**, 416–431.

- [18] HOWE, M. A., MCGREEVY, R. L., HOWELLS, W. S., *The analysis of liquid structure data from time-of-flight neutron diffractometry*, 1989, *J. Phys.: Condensed Matter*, **1**, 3433–3451.
- [19] PAALMAN, H. H., PINGS, C. J., *Numerical evaluation of x-ray absorption factors for cylindrical samples and annular sample cells*, 1962, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2635–2639.
- [20] SOPER, A. K., EGELSTAFF, P. A., *Multiple scattering and attenuation of neutrons in concentric cylinders: I. Isotropic first scattering*, 1980, *Nuc. Instr. and Methods*, **178**, 415–425.
- [21] BLECH, I. A., AVERBACH, B. L., *Multiple scattering of neutrons in vanadium and copper*, 1965, *Phys. Rev.*, **137**, A1113–A1116.
- [22] PLACZEK, G., *The scattering of neutrons by systems of heavy nuclei*, 1952, *Phys. Rev.*, **86**, 377–388.
- [23] SCHÄRPF, O., *Polarized neutron scattering – Lectures of the 1st Summer School held at the Forschungszentrum Jülich from 10 to 14 September 2002.*, volume 12. of *Matter and Materials*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2002, 31–97.
- [24] PUSZTAI, L., *Partial pair correlation functions of liquid water*, 1999, *Phys. Rev. B*, **60**, 11851–11854.
- [25] 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.
- [26] PUSZTAI, L., MCGREEVY, R. L., *The structure of liquid CCl₄*, 1997, *Mol. Phys.*, **90**, 533–539.
- [27] *Reverse Monte Carlo — RMCA*, <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC/rmca.htm>.
- [28] EVRARD, G., *RMCA++*, <http://www.szfk.hu/~nphys/rmc++/opening.html>.
- [29] Shinji Kohara személyes közlése, 2005.
- [30] 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*, 1989, *Mol. Phys.*, **66**, 847–858.
- [31] BELLISSENT-FUNEL, M.-C., BUONTEMPO, U., PETRILLO, C., RICCI, F. P., *Orientational correlations in liquid CO: neutron-diffraction measurements*, 1990, *Mol. Phys.*, **71**, 239–251.
- [32] TURNER, C. H., JOHNSON, J. K., GUBBINS, K. E., *Effect of confinement on chemical reaction equilibria: The reactions $2NO \rightleftharpoons (NO)_2$ and $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ in carbon micropores*, 2001, *J. Chem. Phys.*, **114**, 1851–1859.
- [33] *Wolfram MathWorld*, <http://mathworld.wolfram.com/EulerAngles.html>.
- [34] CLARKE, J. H., DORE, J. C., EGGER, H., *The structure factor for liquid nitrogen and liquid oxygen by neutron scattering, III. Measurements for liquid nitrogen using short wavelength neutrons from a reactor*, 1980, *Mol. Phys.*, **39**, 533–548.
- [35] CLARKE, J. H., DORE, J. C., SINCLAIR, R. N., *Neutron scattering by liquid nitrogen and liquid oxygen, II. Molecular structure measurements using a pulsed neutron source*, 1975, *Mol. Phys.*, **29**, 581–591.
- [36] LEWIS, G. N., *The magnetism of oxygen and the molecule O₄*, 1924, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2027–2032.
- [37] ODA, T., PASQUARELLO, A., *Ab initio molecular dynamics investigation of the structure and noncollinear magnetism in liquid oxygen: occurrence of O₄ molecular units*, 2002, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 197204.

- [38] ODA, T., PASQUARELLO, A., *Noncollinear magnetism in liquid oxygen: a first-principles molecular dynamics study*, 2004, *Phys. Rev. B*, **70**, 134402.
- [39] AKAHAMA, Y., KAWAMURA, H., *High-pressure UV spectroscopy on oxygen up to 1.5 GPa*, 2004, *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 476–479.
- [40] AKAHAMA, Y., KAWAMURA, H., *Raman spectroscopy on high-pressure fluids of molecular oxygen and nitrogen*, 2004, *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 326–330.
- [41] KATAYAMA, Y., MIZUTANI, T., UTSUMI, W., SHIMOMURA, O., YAMAKATA, M., FUNAKOSHI, K.-I., *A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus*, 2003, *Nature*, **403**, 170–173.
- [42] KOHARA, S., SUZUYA, K., KASHIHARA, Y., MATSUMOTO, N., UMESAKI, N., SAKAI, I., *A horizontal two-axis diffractometer for high-energy x-ray diffraction using synchrotron radiation on bending magnet beamline BL04B2 at SPring-8*, 2001, *Nuclear Instr. and Meth. A*, **467-468**, 1030–1033.
- [43] <http://www.webelements.com>.
- [44] HARP, G. D., BERNE, B. J., *Time-correlation functions, memory functions, and molecular dynamics*, 1970, *Phys. Rev. A*, **2**, 975–996.
- [45] FRACASSI, P. F., CARDINI, G., O'SHEA, S., IMPEY, R. W., KLEIN, M. L., *Solid and liquid carbon monoxide studied with the use of constant-pressure molecular dynamics*, 1986, *Phys. Rev. B*, **33**, 3441–3447.
- [46] FUKUSHIMA, E., GIBSON, A. A. V., SCOTT, T. A., *Carbon-13 NMR of carbon monoxide. II. Molecular diffusion and spin-rotation interaction in liquid CO*, 1979, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1531–1536.
- [47] BELLISSENT-FUNEL, M.-C., BUONTEMPO, U., PETRILLO, C., RICCI, F. P., *Structure factor measurements of liquid Cl₂ at high temperatures*, 1991, *Mol. Phys.*, **74**, 1209–1220.
- [48] *Neutron scattering lengths*, <http://www.ati.ac.at/~neutropt/scattering/table.html>.
- [49] SMITH, A. L., KELLER, W. E., JOHNSTON, H. L., *The infrared and Raman spectra of condensed nitric oxide*, 1951, *J. Chem. Phys.*, **19**, 189–192.
- [50] DULMAGE, W. J., MEYERS, E. A., LIPSCOMB, W. N., *On the crystal and molecular structure of N₂O₂*, 1953, *Acta Cryst.*, **6**, 760–764.
- [51] LIPSCOMB, W. N., WANG, E. F., MAY, W. R., LIPPERT, E. L., *Comments on the structures of 1,2-dichloroethane and of N₂O₂*, 1961, *Acta Cryst.*, **14**, 1100–1101.
- [52] ANDERSON, A., LASSIER-GOVERS, B., *Infrared and Raman spectra of crystalline nitric oxide*, 1977, *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 124–128.
- [53] STIRLING, A., PÁPAI, I., MINK, J., *Density functional study of nitrogen oxides*, 1994, *J. Chem. Phys.*, **100**, 2910–2923.
- [54] VAN TRICHT, J. B., FREDERIKZE, H., VAN DER LAAN, J., *Neutron diffraction study of liquid carbon dioxide at two thermodynamic states*, 1984, *Mol. Phys.*, **52**, 115–127.
- [55] ADYA, A. K., WORMALD, C. J., *First direct observation of orientationally correlated molecules in CO₂(l) by neutron diffraction*, 1991, *Mol. Phys.*, **74**, 735–746.
- [56] BAUSENWEIN, T., BERTAGNOLLI, H., GUTWERK, D., TÖDHEIDE, K., CHIEUX, P., *The structure of fluid carbon dioxide by neutron diffraction at high pressure and by RISM calculations*, 1992, *Mol. Phys.*, **76**, 127–141.

- [57] ADYA, A. K., WORMALD, C. J., *Intra and intermolecular structure in the condensed phases of ethylene, ethane and carbon dioxide by neutron diffraction*, 1992, *Mol. Phys.*, **77**, 1217–1246.
- [58] NISHIKAWA, K., TAKEMATSU, M., *X-ray scattering study of carbon dioxide at supercritical states*, 1994, *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 359–363.
- [59] ISHII, R., OKAZAKI, S., ODAWARA, O., OKADA, I., *Structural study of supercritical carbon dioxide by neutron diffraction*, 1995, *Fluid Phase Equil.*, **104**, 291–304.
- [60] ISHII, R., OKAZAKI, S., OKADA, I., FURUSAKA, M., WATANABE, N., MISAWA, M., FUKUNAGA, T., *A neutron scattering study of the structure of supercritical carbon dioxide*, 1995, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 84–88.
- [61] CHIAPPINI, S., NARDONE, M., RICCI, F. P., BELLISSENT-FUNEL, M. C., *Neutron diffraction measurements on high pressure supercritical CO₂*, 1996, *Mol. Phys.*, **89**, 975–987.
- [62] ISHII, R., OKAZAKI, S., OKADA, I., FURUSAKA, M., WATANABE, N., MISAWA, M., FUKUNAGA, T., *Density dependence of structure of supercritical carbon dioxide along an isotherm*, 1996, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7011–7021.
- [63] MORITA, T., NISHIKAWA, K., TAKEMATSU, M., IIDA, H., FURUTAKA, S., *Structure study of supercritical CO₂ near higher-order phase transition line by x-ray diffraction*, 1997, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7158–7162.
- [64] CIPRIANI, P., NARDONE, M., RICCI, F. P., RICCI, M. A., *Orientational correlations in liquid and supercritical CO₂ : neutron diffraction experiments and molecular dynamics simulations*, 2001, *Mol. Phys.*, **99**, 301–308.
- [65] http://www.chemicallogic.com/download/co2_phase_diagram.pdf.
- [66] GRAHAM, C., PIERRUS, J., RAAB, R. E., *Measurement of the electric quadrupole moments of CO₂, CO and N₂*, 1989, *Mol. Phys.*, **67**, 939–955.
- [67] ISHII, R., OKAZAKI, S., OKADA, I., FURUSAKA, M., WATANABE, N., MISAWA, M., FUKUNAGA, T., *A structural study of supercritical Xe, CO₂, and CF₃Cl by neutron scattering measurements*, 1998, *Mol. Phys.*, **95**, 43–49.
- [68] NISHIKAWA, K., TANAKA, I., AMEMIYA, Y., *Small-angle x-ray scattering study of supercritical carbon dioxide*, 1996, *J. Phys. Chem.*, **100**, 418–421.
- [69] CIPRIANI, P., NARDONE, M., RICCI, F. P., *Neutron diffraction measurements on CO₂ in both undercritical and supercritical states*, 1998, *Physica B*, **241–243**, 940–946.
- [70] SAHARAY, M., BALASUBRAMANIAN, S., *Ab initio molecular-dynamics study of supercritical carbon dioxide*, 2004, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9694–9702.
- [71] ZHANG, Z., DUAN, Z., *An optimized molecular potential for carbon dioxide*, 2005, *J. Chem. Phys.*, **122**, 214507.
- [72] BERTAGNOLLI, H., GLANIA, C., ZWEIER, H., *Structure modelling of fluid carbon dioxide using ab initio Monte Carlo-simulation*, 1993, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 1130–1135.
- [73] Robert McGreevy személyes közlése, 2006.
- [74] NARTEN, A. H., LEVY, H. A., *Liquid water: molecular correlation functions from x-ray diffraction*, 1971, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2263–2269.
- [75] THIESSEN, W. E., NARTEN, A. H., *Neutron diffraction study of light and heavy water mixtures at 25 °C*, 1982, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2656–2662.

- [76] KÁLMÁN, E., PÁLINKÁS, G., KOVÁCS, P., *Liquid water. I. Electron-scattering*, 1977, *Mol. Phys.*, **34**, 505–524.
- [77] 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*, 1997, *J. Chem. Phys.*, **106**, 247–254.
- [78] SOPER, A. K., *Orientational correlation function for molecular liquids: The case of liquid water*, 1994, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6888–6901.
- [79] JEDLOVSZKY, P., VALLAURI, R., *Reverse Monte Carlo analysis of neutron diffraction results: Water around its critical point*, 1996, *J. Chem. Phys.*, **105**, 2391–2398.
- [80] SCHWEIKA, W., BÖNI, P., *The instrument DNS: polarization analysis for diffuse neutron scattering*, 2001, *Physica B*, **297**, 155–159.
- [81] PUSZTAI, L., GEREBEN, O., BARANYAI, A., *Some remarks on the measured structure factor*, 1995, *Physica Scripta*, **T57**, 69–71.

Saját közlemények

- [S1] TEMLEITNER, L., *Kétatomos molekulákból álló folyadékok szerkezetének meghatározása Fordított Monte Carlo módszer segítségével*, TDK dolgozat, 2002.
- [S2] TEMLEITNER, L., *Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata neutrontdiffrakcióval és számítógépes szimulációval*, Diplomamunka BME, 2003.
- [S3] TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., *Orientational ordering in liquids of diatomic molecules*, 2004, *Acta Cryst.*, **A60**, s259.
- [S4] TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., *Orientational correlations in liquid carbon monoxide and nitric oxide*, 2005, *J. Phys.: Condensed Matter*, **17**, S47–S57.
- [S5] 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*, 2005, *Acta Cryst.*, **A61**, C87–C88.
- [S6] TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., *Orientational correlations in liquid, supercritical fluid and gaseous carbon dioxide*, 2007, *J. Phys.: Condensed Matter*, (elfogadva).
- [S7] TEMLEITNER, L., PUSZTAI, L., SCHWEIKA, W., *The structure of liquid water by polarised neutron diffraction and Reverse Monte Carlo modelling*, 2006, *J. Phys.: Condensed Matter*, (beküldve).

Táblázatok jegyzéke

2.1. Aszimmetrikus lineáris molekulákból álló molekulapárok kiválasztott relatív orientációi.	17
2.2. A folyékony N_2 , illetve O_2 esetében alkalmazott merevgömbi szimulációk térkitöltési arányai.	28
2.3. A folyékony CO különböző termodinamikai állapotokban elvégzett neutrontdiffrakciós mérései.	30
2.4. Az NO molekulához tartozó koeficiensek izotóphelyettesítéses neutrontdiffrakciós kísérleteknél.	39
2.5. A folyékony CO_2 olyan neutron- és röntgendiffrakciós mérési eredményei, amik közlik a szórási függvényt, vagy a mérési eredményüket olyan formában adják közre, amiből azt egyértelműen ki lehet számítani.	43
3.1. A parciális függvények súlyai a H_2O neutrontdiffrakciós szerkezetvizsgálatakor.	60

Ábrák jegyzéke

1.1. Az F_2 molekulából álló folyadék atomi párkorrelációs függvénye.	6
1.2. A mag és a neutron kölcsönhatása	8
1.3. Az RMC módszer ciklusának sematikus folyamatábrája	14
2.1. Két lineáris molekula relatív elrendeződéseinek leírása.	17
2.2. A folyékony N_2 (300 K, 2,5 GPa) röntgendiffrakcióval mért, és az RMC-módszerrel szimulált szerkezeti függvény illeszkedése.	20
2.3. A folyékony O_2 röntgendiffrakcióval mért, és az RMC-módszerrel szimulált szerkezeti függvény illeszkedése különböző termodinamikai állapotokban.	20
2.4. A folyékony N_2 merevgömbi MC és RMC-szimulált párkorrelációs függvényei különböző termodinamikai állapotokban.	21
2.5. A folyékony O_2 RMC-szimulált párkorrelációs függvényei különböző termodinamikai állapotokban.	22
2.6. Az N_2 folyadék molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényei különböző termodinamikai állapotokban, valamint a hozzájuk tartozó merevgömbi párkorrelációs függvények.	23
2.7. Az O_2 folyadék molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényei különböző termodinamikai állapotokban, valamint a hozzájuk tartozó merevgömbi szimulációkból származó tömegközépponti párkorrelációs függvények.	24
2.8. A folyékony N_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi.	25
2.9. A folyékony O_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi.	27
2.10. A folyékony CO különböző (korrigált) neutrontdiffrakciós mérések és az RMC-módszerrel szimulált szórási függvényeinek illeszkedése különböző termodinamikai állapotokban.	31
2.11. A folyékony CO RMC-szimulált $C - C$ parciális párkorrelációs függvényei különböző állapotok mérési eredményeire elvégzett szimulációkból.	31
2.12. A folyékony CO atomi parciális párkorrelációs függvényei.	32
2.13. A folyékony CO molekulacentrumainak párkorrelációs függvényei.	33
2.14. A folyékony CO molekulapárjainak orientációs korrelációi.	34
2.15. Az $(NO)_2$ dimer „cisz-planár” modellje.	36
2.16. A folyékony NO különböző izotóphelyettesített neutrontdiffrakciós méréseinek és RMC-módszerrel szimulált szórási függvényeinek illeszkedése.	37
2.17. A folyékony NO RMC-illesztett parciális párkorrelációs függvényei.	38
2.18. A folyékony NO molekulacentrumainak párkorrelációs függvényei kényszeres és kényszermentes illesztésnél.	40
2.19. A folyékony NO molekulapárjainak orientációs korrelációi.	41
2.20. A folyadék, szuperkritikus fluid, illetve gáz állapotú CO_2 -re sikeres RMC-szimulációihoz tartozó mérések nyomás-hőmérséklet diagramja.	44
2.21. A folyadék, szuperkritikus fluid, illetve gáz állapotú CO_2 mért, és szimulált szórási függvényeinek illeszkedése.	46
2.22. A CO_2 molekulák OCO szögének eloszlása.	48
2.23. A folyadék és szuperkritikus fluid CO_2 RMC-szimulált $O - O$ parciális párkorrelációs függvényei.	49
2.24. A folyadék és szuperkritikus fluid CO_2 RMC-szimulált $C - O$ parciális párkorrelációs függvényei.	50

2.25. A folyadék és szuperkritikus fluid CO_2 RMC-szimulált $C - C$ parciális párkorrelációs függvényei — egyben molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényei.	51
2.26. A gáz állapotú (303 K, 60 bar) CO_2 RMC-szimulált parciális párkorrelációs függvényei.	52
2.27. A szimulált, hármaspontához közeli folyadék állapotú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi.	54
2.28. A szimulált, kritikus ponthoz közeli szuperkritikus fluid állapotú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi.	55
2.29. A szimulált, szuperkritikus magas nyomású, valamint a kritikus ponthoz közeli gáz fázisú CO_2 molekulapárjainak orientációs korrelációi.	56
2.30. Sűrűségfluktuációk a szuperkritikus fluid és gáz állapotú CO_2 -ben.	58
3.1. A folyékony H_2O polarizációs analízissel kapott korrigált szórási függvényei, valamint az RMC-módszerrel szimulált szórási függvényeinek illeszkedése a minta különböző H_2O tartalmainál.	62
3.2. A folyékony H_2O RMC-szimulációval kapott parciális szerkezeti függvényei a koordinációs kényszerrel alkalmazott modell esetében.	64
3.3. A folyékony H_2O polarizációs analízissel kapott korrigált, és a D_2O neutrondiffrakcióval mért szórási függvényei, valamint az RMC-módszerrel szimulált szórási függvényeinek illeszkedése a minta különböző H_2O tartalmainál.	64
3.4. A víz parciális párkorrelációs függvényei.	66
3.5. A víz $O - O - O$ és $O - H - O$ kötőszög-eloszlása.	68

Neutron diffraction and computer simulation studies of structural disorder

Abstract

Molecular liquids are the most simple systems where orientational correlations between molecules can be studied easily. This work focuses on this property and its changes as a function of thermodynamical conditions. Structural investigations of simple linear molecular liquids (N_2 , O_2 , CO , NO and CO_2) and H_2O have been carried out applying neutron and x-ray diffraction results and Reverse Monte Carlo modelling. The main questions were the followings: How does the structure of liquid N_2 and O_2 change at high ($\sim GPa$) pressure? Does the asymmetric shape of the CO molecule appear in its orientational correlations? Is the suggested dimer model of liquid NO valid? How does the structure (and orientational correlations) of CO_2 change under different thermodynamical conditions? What is the H-bonding distance in H_2O if we use neutron diffraction with polarisation analysis? I have tried to find the answer to these questions in my PhD thesis.

Neutron diffraction and computer simulation studies of structural disorder

Summary of PhD thesis

Understanding the structure of biologically interesting systems is one of the most important challenges of our times. These are disordered, multicomponent macromolecular systems, often *in liquid phase*, where the orientation of molecular groups and hydrogen bonds play an important role in determining connections between large molecules. In most cases water is present as solvent, so knowledge of the static structure of water is necessary to deal with the liquid phase of macromolecular systems. Still, we do not actually know the detailed structure of even simple *molecular liquids* where orientational correlations are relatively easy to study. Experimental methods such as x-ray and neutron diffraction (which provide direct information about the microscopic structure) have a dominant role in their structural studies.

Atoms in a liquid do not have steady positions; instead, correlations between their positions are looked at. Static and dynamic structure can be described by correlation functions. Direct Fourier-transformation of the diffraction pattern (if it is possible in the case of multicomponent samples) provides limited information about two-particle correlations only; the study of orientational correlations of molecules may be carried out only indirectly. In contrast, the "*Reverse Monte Carlo*" (RMC) method is a procedure which, apart from diffraction data, uses information (from non-diffraction sources) in real space and provide (sets of) 3 dimensional particle configurations which are consistent with the diffraction result(s). I have also performed hard sphere MC simulation (which contains only real space information) and used them as reference systems.

I examined the structure of liquid N_2 and O_2 under high pressure, where the research was initiated by the possibility of the (hypothetical) existence of a liquid-liquid phase transition in this regime. However, I have not found such a transition. I have confirmed the preference of the parallel-shaped molecular arrangement but not of (the somewhat random-like) other arrangements which had been published for O_2 liquid by MD-simulation. The molecular centre-centre pair correlation function and orientational correlations of both liquids could be described by a higher than 40 % (unrealistically large) packing fraction of hard sphere flexible molecules at high pressure.

In the case of liquid CO I have shown that, from the point of view of pair orientational correlations, these molecules can be treated as symmetric, although the shape of the molecule is asymmetric. Its molecular centre-centre pair correlation function exhibits a longer range order (if we compare it with other liquids), which could not be described by hard sphere models. It is a novel finding that this liquid does possess orientational correlations between its molecular pairs.

The NO molecular liquid was thought to consist of dimers, so the main goal was to prove the existence of dimers and to study its orientational correlations. I have shown that the liquid consists of more than 90 % of dimers; on the other hand, however the validity of the "cis-planar" model is still an open question.

In the case of CO_2 it was possible to study its structure in liquid, supercritical fluid and gaseous states. I have shown that in denser states the molecular centre-centre pair correlation function is approximated well by the hard spheres simulation result, but in the case of near critical states this is not true. The presence of attractive forces has been proven for the near critical states. From the point of view of orientational correlations between pairs of molecules the gaseous phase is random. In the other states the parallel and perpendicular arrangements of molecular pairs are present — these arrangements are preferred up to the first maximum distance of molecular centre-centre correlation function and the intensity of their weighted orientational correlation functions decrease while approaching the critical point. The preference of T-shaped arrangement could be found only near the triple point in the liquid phase. Investigations of density fluctuations showed that particles fill space evenly in denser states. In contrast, near the critical point in the supercritical fluid and gaseous states density fluctuation occur; approaching the critical point the increasing size of correlated domains could be observed qualitatively.

The most challenging part of the structure determination of liquid water is an accurate description of the hydrogen bond. For its precise determination reliable neutron diffraction data on pure 1H_2O is needed, but in its diffraction pattern a large inelastic, incoherent scattering contribution appears whose handling is unsolved at present. Avoiding this problem is possible by neutron diffraction with polarization analysis. The proportion of oxygen atoms which take part in two hydrogen bonds as donor may be between 10...80 % in the liquid state; these estimates are based on RMC modelling studies described in my work. The H-bond distance was found to be at 1.95 Å which agrees well with previously published RMC simulation results, but differs from the nowadays generally accepted value. This distance is produced by a coordination constrained hard sphere Monte Carlo simulation, as well, which suggests that the description of H-bond is possible by using simple geometrical constraints.

Szerkezeti rendezetlenség vizsgálata neutrondiffrakcióval és számítógépes szimulációval

című PhD értekezés összefoglalója

A biológiailag fontos rendszerek statikus szerkezetének vizsgálata korunk egyik nagy kihívása. Ezek általában többkomponensű, makromolekulákból álló, *folyadék fázisban* lévő rendszerek, ahol a különböző molekulák közötti kötések kialakulásában a molekulacsoportok orientációja, és a hidrogén-hídkötések (a továbbiakban H-kötés) fontos szerepet játszanak. Ennek ellenére jelenleg még a kevés komponensből álló *molekuláris folyadékok* szerkezetét sem ismerjük kellő részletességgel, ahol a molekulák orientációja a legkönnyebben vizsgálható. Tanulmányozásukban fontos szerepet játszanak a kísérleti módszerek, így a mikroszkopikus szerkezetről direkt információt szolgáltató (röntgen, neutron) diffrakció.

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. Azonban pusztán a diffrakciós kép Fourier-transzformálása (ha ez többkomponensű minták esetében lehetséges) csak korlátozott információkat szolgáltat, s az orientációs korrelációkat csak közvetve lehet tanulmányozni. A „*Reverse (Fordított) Monte Carlo*” (a továbbiakban RMC) módszer ezzel ellentétben egy olyan potenciálfüggetlen eljárás, aminek eredményeként a valós térbeli információkat is felhasználva olyan 3 dimenziós részecske-konfigurációkat kapunk, amelyek konzisztensek a diffrakciós kísérlet eredményével. A szimulációk során referencia-rendszerként merevgömbi MC szimulációkat (melyek csak a valós térbeli kényszereket tartalmazzák) is végeztem.

A nagy nyomású N_2 és O_2 folyadékok szerkezetének vizsgálatát a nagy nyomású fázis megismerése ösztönözte, valamint annak eldöntése, hogy találunk-e folyadék-folyadék fázisátalakulást. Ilyet a szimulációk elvégzése után az alkalmazott nyomástartományon és hőmérsékleten nem találtam. Az O_2 folyadékokra egy korábban közölt MD-szimuláció eredményét — a párhuzamos elrendeződés preferáltságát — megerősítettem, a többi orientációra jelzett véletlenszerűséget nem igazoltam. A molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényüket, valamint az orientációs korrelációikat nagy nyomáson jól le lehetett írni 40 %-nál nagyobb (irreálisan nagy) térkitöltési arányú merevgömbi flexibilis molekulákkal.

A folyékony CO esetében kimutattam, hogy a folyadék molekulái azon orientációs korrelációkban, ahol molekulapárok vesznek részt, szimmetrikus molekulaként kezelhetőek — annak ellenére, hogy a molekula aszimmetrikus. A molekulacentrumok párkorrelációs függvénye a folyadékok esetében hosszú távúnak nevezhető rendet mutatott, amit az alkalmazott merevgömbi szimuláció korrelációs függvénye nem tudott leírni. A folyadékkal kapcsolatos további újdonság, hogy orientációs korrelációkkal rendelkezik.

Az NO molekulákból álló folyadék dimerekből áll, a kutatás célja egy dimer-modell igazolása — vagy cáfolása, valamint az aszimmetrikus molekula orientációs korrelációinak tanulmányozása volt. Sikertelenül igazolni, hogy a folyadék több mint 90 %-ban dimerekből áll, azt viszont hogy a szerkezetet a „cisz-planár” modell írja le sem megerősíteni, sem elvetni nem sikerült.

A CO_2 molekulákból álló folyadékok esetében lehetőség nyílt a szerkezet vizsgálatára a folyadék, a szupercritikus fluid és a gáz fázisban is. Kimutattam, hogy a nagyobb sűrűséggel rendelkező állapotokban molekula tömegközépponti párkorrelációs függvény leírható, a kritikus ponthoz közeli állapotok függvénye pedig nem írható le a merevgömbi szimulációk eredményeként kapott korrelációs függvénnyel. Igazoltam, hogy a kritikus ponthoz közeli állapotoknál vonzó kölcsönhatás alakul ki a molekulák között. Az orientációs korrelációk 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, súlyozott korrelációs függvényeik intenzitása a kritikus ponthoz közeledve csökken. Egyedül a hármasponthoz közeli állapotokban lehetett kimutatni a T-elrendeződés preferenciáját. A sűrűségfluktuációkat vizsgálva a nagyobb sűrűségű állapotokban a részecskék közel átlagos sűrűséggel töltik ki a teret. Ezzel szemben a kritikus ponthoz közeli állapotok esetében a sűrűségfluktuációk nagyok, a korrelált tartományok növekedését kvalitatívan lehetett megfigyelni a részecske-konfigurációkban.

A víz szerkezetvizsgálatánál a hidrogénkötés minél jobb 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, inkohere ns szórás járuléka is megjelenik, aminek kezelése jelenleg megoldatlan. Ennek a problémának a megkerülése neutrondiffrakcióval, polarizációs analízis alkalmazásával lehetséges. Munkám alapján az olyan oxigén atomok aránya, amelyek 2 hidrogén-kötésben vesznek részt donorként, 10...80 % közötti tartományban található a folyadékban. A vízben a H-kötés távolságát 1,95 Å-nek találtam, ami megegyezik a korábbi RMC-szimuláció eredményével, azonban eltér az általánosan elfogadott értéktől. 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.