

Szerkezeti rendezetlenség vizsgálata neutroondiffrakcióval és számítógépes szimulációval

című PhD értekezés összefoglalója

A biológiai fontos rendszerek statikus szerkezetének vizsgálata korunk egyik nagy kihívása. Ezek általában többkomponensű, makromolekulákból álló, *olvadék 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 olvadékok* 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 olvadékot 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, 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 olvadékok szerkezetének vizsgálatát a nagy nyomású fázis megismerése ösztönözte, valamint annak eldöntése, hogy találunk-e olvadék-olvadék fázisátalakulást. Ilyet a szimulációk elvégzése után az alkalmazott nyomástartományon és hőmérsékleten nem találtam. Az O_2 olvadékokra egy korábban közölt MD-szimuláció eredményét — a párhuzamos elrendeződés preferáltságát — megerősítettem, a többi orientációra jelzett véletlenszerűséget nem igazoltam. A molekula-tömegközépponti párkorrelációs függvényeket, valamint az orientációs korrelációkat nagy nyomáson jól le lehetett írni 40 %-nál nagyobb (irreálisan nagy) térkitöltési arányú merevgömbi flexibilis molekulákkal.

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

Az NO molekulákból álló olvadék dimerekből áll, a kutatás célja egy dimer-modell igazolása — vagy cáfolása, valamint az aszimmetrikus molekula orientációs korrelációinak tanulmányozása volt. Sikertelenül igazolni, hogy a olvadék 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 olvadékok esetében lehetőség nyílt a szerkezet vizsgálatára a olvadék, 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 neutroondiffrakciós 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 neutroondiffrakcióval, polarizációs analízis alkalmazásával lehetséges. Munkám alapján az olyan oxigén atomok aránya, amelyek 2 hidrogén-kötésben vesznek részt donorként, 10...80 % közötti tartományban található a olvadékban. 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.