

A KUTATÁSI TÉMA SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉSE

Témavezető neve: Pusztai László (MTA Wigner FK)
A kutatás időtartama: 2011.02.01. - 2015.12.31.
Publikációk száma: 54 (ebből 49-ben említődik a pályázat azonosítója)
Összesített impakt faktor: 185.27

A kutatómunka általános menete

Molekuláris folyadékok mikroszkópikus szerkezetét tanulmányoztuk diffrakciós kísérleti módszerekkel, illetve az azokat követő molekuláris dinamikai (MD) és Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes modellezési eljárásokkal. Az amorf szilárd rendszerek (kovalens és fémüvegek) vizsgálata során törekedtünk a diffrakciós adatok mellé EXAFS kísérleteket is végezni, amelyek eredményeit a diffrakciós eredményekkel együtt modelleztük az RMC algoritmus továbbfejlesztett változatának segítségével. Az RMC-vel (illetve néhány esetben már az MD-vel is) kapott részecske-konfigurációkat (atomi koordináták halmazait) további elemzésnek vetettük alá: eredményként a lokális szerkezet részletes leírását (szögeloszlások, hidrogénkötések, molekula-konformációk, stb. formájában) kaptuk.

Az elért eredmények

A: A folyadékok szerkezete terén

(1) Lítium-klorid vizes oldatainak szerkezetét vizsgáltuk neutron- (ND) és röntgendiffrakciós (XRD) kísérleti módszerekkel, valamint molekuláris dinamikai (MD) és Reverse Monte Carlo (RMC) számítógépes szimulációval. Megmutattuk, hogy az új kísérleti adatok megbízhatóak az irodalomban található korábbi eredményeknél. MD és RMC modellezés kombinációjával felfedtük, hogy a LiCl oldatokban az oxigén-oxigén parciális párkorrelációk szimulációs leírása a legproblematisabb; ugyanakkor az ion-víz korrelációkra vonatkozó szimulációs eredmények meglepően nagy mértékben konzisztensek a diffrakciós kísérletekkel. A Li-O parciális koordinációs számra ismét igen kicsi, 2 és 4 között változó értékeket kaptunk (a koncentrációs függvényében).

(2) Részletesen analizáltuk a legkisebb szénatomszámú alkoholokban, azaz a metanol, az etanol és az 1-propanol folyadékfázisaiban megjelenő molekula-aggregátumokat. A vizsgálódás alapját olyan MD, MC és RMC konfigurációk képezték, amelyek konzisztensek ND és XRD kísérleti adatokkal. (Az XRD méréseket magunk hajtottuk végre a tanulmányhoz.) Az aggregátumok analíziséhez a klaszterek osztályozásának újszerű módját vezettük be: megkülönböztettünk elágazó gyűrűs, elágazó láncszerű, lineáris, izolált gyűrűs, valamint izolált kompozit-gyűrűs szerkezeteket. Az MD/(MC) és RMC eredetű részecske-konfigurációk közötti legmarkánsabb különbség az egy molekulára eső hidrogénkötések számnak eloszlásában volt: az intermolekuláris potenciálok alapján működő MD/MC szimulációk igen erősen preferálják a kétszeresen H-kötött molekulákat, míg a kísérleti adatokkal jobban egyező RMC konfigurációkban az egyszeresen és kétszeresen H-kötött molekulák száma kiegyensúlyozott. A gyűrűket (is) tartalmazó aggregátumok jelentős számban előfordulnak minden szerkezeti modellben: az ilyenekben résztvevő monomerek száma 10 és 33 % között mozgott, függően a szimulációs módszertől, a H-kötések definíciójától illetve az alkohol-molekula méretétől.

(3) C_{3v} szimmetriával bíró molekulákból álló folyadékokban, kloroformban (CHCl₃), bromoformban (CHBr₃) és metil-jodidban (CH₃I) vizsgáltuk a molekulák közötti orientációs korrelációkat. A vizsgálat

tárgyát képező, a röntgen- és neutrodiffrakciós adatokkal teljes mértékben konzisztens részecske-konfigurációkat Reverse Monte Carlo modellezés útján nyertük. Kimutattuk, hogy ahogy a molekulák közötti távolság növekszik, a molekulák egymáshoz viszonyított elhelyezkedése a lap-lap típusútól az él-él típusúba hajlik, a lap-él orientáción keresztül. A vizsgált anyagok közül a metil-jodid szerkezetét lehetséges a csatlakozó merevgömb-szerű modellel (azaz akár diffrakciós adatok híján is) legjobban közelíteni.

(4) Az MD szimulációs trajektóriákból számolt dielektromos állandó értékének függését vizsgáltuk a számítás különböző paramétereitől. Megmutattuk, hogy a fluktuációk miatt a pontos érték meghatározásához a víz SPCE potenciálmodellje esetében legalább 5 nanoszekundum hosszúságú szimulációra van szükség; az irodalomban ezzel szemben legfeljebb ezen időtartam harmadáig számoltak. Megállapítottuk, hogy a dielektromos állandó számértéke függ a rendszer méretétől, sőt, az MD során alkalmazott termosztáttól is.

(5) Az MD szimulációk eredményeiből származtatható statikus szerkezeti függvény és öndiffúziós koefficiens értékeinek rendszerméret, illetve trajektória-hossz függését vizsgáltuk a víz SPCE nevű potenciálmodelljére (ami egyébként a leggyakrabban használt párpotenciál). Úgy találtuk, hogy a molekulák átlagos elmozdulás négyzetéből (MSD) számított diffúziós állandó jóval kevésbé érzékeny a rendszerméretre, mint a sebesség-autokorrelációs függvényből (VACF) származó. Mindkét számítási módszerhez legalább 500 ps (0.5 nanoszekundum) hosszúságú trajektória szükséges. A szerkezeti paraméterek, mint a statikus szerkezeti függvény vagy a radiális eloszlásfüggvény, lényegesen kevésbé befolyásoltak a szimulációs paraméterek által; ennek megfelelően azt indítványoztuk, hogy az MD szimulációkban alkalmazott párpotenciálok jóságának megállapításához gyakrabban alkalmazzák a szerkezeti függvényt.

(6) Az RMC modellezés egyik legújabb fejlesztését, az ún. 'INVERT+RMC' algoritmust terjesztettük ki úgy, hogy a radiális eloszlásfüggvény helyett a közvetlen kísérleti információt, a szerkezeti függvényt lehessen használni. Két új számítási módszert javasoltunk és teszteltünk, amelyek közül az ún. 'távolság-alapú helyi invariancia' számítás (LIC-RMC) bizonyult hatékonyabbnak. Az új algoritmus segítségével modelleztük a folyékony argon, az amorf szilícium és az amorf foszfor szerkezetét. Megmutattuk, hogy az amorf szilíciumban koordinációs kényszerek alkalmazása nélkül tudjuk a négyzeresen koordinált Si atomok számát maximálni. Az amorf foszfor új RMC modelljéből sikerült a 60 fokos kötőszögeket eliminálni.

(7) A tömény LiCl oldatokra kapott új diffrakciós eredményekhez (ld. (1) pont) klasszikus MD számítógépes szimulációkat végeztünk 3 különböző vízmodell (SPC/E, TIP4P-2005, SWM4-DP) alkalmazásával. Megmutattuk, hogy a kísérletek eredményeképpen kapott 'teljes szórásból származó szerkezeti függvények'-et (TSSF) -- meglepetésre -- az SPC/E vízpotenciállal készült MD számítások közelítik meg leginkább. Az MD szimulációk után 'szerkezeti finomításként' végzett RMC számítások segítségével olyan, több ezer atomot tartalmazó részecske-konfigurációk készültek, amelyek konzisztensek voltak a mért TSSF-ekkel és az MD-ből származó parciális párkorrelációs függvények (PPCF) többségével is. A tömény vizes LiCl oldatok szerkezetét illetően talán a legérdekesebb megállapításunk az, hogy a kationokat oktaéderes lokális szimmetriára jellemző szögeloszlások szerint együttesen veszik körbe a szomszédos vízmolekulák oxigén atomjai és a legközelebbi ellenionok.

(8) Az (1) és (7) pontokban vázolt protokollt (röntgen- és neutrodiffrakciós mérések; MD szimulációk több vízmodellel; MD eredményekből induló RMC szerkezeti finomítás) alkalmaztuk tömény cézium-fluorid és cézium-jodid vizes oldatokra. (Érdekességgéppen érdemes megjegyezni, hogy a CsF legtöményebb oldatában egy ionpárra mindössze 2 vízmolekula jut!) A leginkább sikeres vízmodell ebben az esetben az SWM4-DP volt. A legérdekesebb (bár nem teljesen váratlan) fejleménynek azt találtuk, hogy a 32 mol %-os CsF oldatban hiányzik az O-H PPCF karakterisztikus első intermolekuláris csúcsa, ami a víz-víz hidrogénkötések 'elfogyását' jelzi.

(8) Kéntartalmú, az élelmiszeriparban ízesítő-adalékként felhasznált molekuláris folyadékok, úgymint dimetil-szulfid, dimetil-diszulfid, dimetil-triszulfid, dietil-szulfid és bisz(metiltio)-metán szerkezetét vizsgáltuk röntgendiffrakcióval, MD szimulációkkal majd az ezt követő RMC modellezéssel. Feltűnő volt, hogy ezen, a legegyszerűbbeknél bonyolultabb molekulák által alkotott halmazokra a mért röntgendiffrakciós adat elsősorban az intramolekuláris szerkezetre érzékeny, míg a molekulák közötti (gyenge) korrelációkra kevésbé. Ezen észrevétel folyamánként diffrakciós adatokon alapuló konformációs analízist hajtottunk végre a dietil-szulfid és bisz(metiltio)-metán folyadékokban található molekulákon; ennek eredményeképpen sikerült a konformációk gyakoriságát meghatározni.

(9) A tetraklór-etilén folyadékszerkezetét vizsgáltuk neutron- és röntgendiffrakciós kísérletekkel meghatározott, ún. teljes szórás szerkezeti függvények alapján MD szimulációk és RMC számítógépes modellezés segítségével. Mivel az irodalomban nem állt rendelkezésre az anyagra pontosan illő kölcsönhatási potenciál készlet, a legközelebb álló (ún. 'OPLS all atom') paramétereket továbbfejlesztettük gázelektron-diffrakcióból származó egyensúlyi kötéstávolságok és kötésszögek alapján. Az MD-ből származó szerkezetet tovább finomítottuk az RMC algoritmus kölcsönhatási potenciálokat is alkalmazni képes verziójával (RMC_POT; ezt az algoritmust már a jelen OTKA pályázat támogatásával fejlesztettük ki). Az MD és RMC(_POT) modellekből a molekulák tengelyeinek és síkjainak kölcsönös elhelyezkedését leíró korrelációs függvényeket számoltunk ki, amelyek egyértelművé tették, hogy az egymáshoz legközelebb található molekulák szinte kizárólag párhuzamos orientációt vesznek fel.

(10) Deuterizált foszforsav (D_3PO_4) és nehézvíz (D_2O) 1:1 és 1:3 arányú elegyeinek szerkezetét vizsgáltuk neutron- és röntgendiffrakcióval, majd a kísérletileg nyert szerkezeti függvényeket modelleztük az RMC eljárás segítségével. Érdekes módon már a pusztán szerkezeti adatok alapján, azaz geometriai kényszerek alkalmazása nélkül, kiderült, hogy a savasság mértéke (azaz a szabad protonok aránya) nő a csökkenő foszforsav koncentráció hatására. A Reverse Monte Carlo modellezés során alkalmazott kényszerek, illetve azok teljesülési aránya alapján kijelenthető, hogy a telített foszforsav oldatban a savas protonok aránya nem lehet több, mint 20 %.

(11) A víz koherens statikus szerkezeti függvényét határoztuk meg több H_2O/D_2O arány mellett a polarizált neutrodiffrakció módszerével. A polarizációs analízis lehetővé teszi, hogy a jelentős inkoherens háttérrel elválaszthatjuk az adatoknak a szerkezeti információkat hordozó részétől.

(12) Szinkrotronos röntgendiffrakcióval és RMC modellezéssel meghatároztuk a PCl_3 , PBr_3 és PI_3 molekuláris folyadékok szerkezetét. A brómtartalmú folyadékokban váratlanul erős orientációs korrelációkat észleltünk, míg a folyadékcsalád másik két tagjának szerkezete erősen emlékeztetett az analóg merevgömbi rendszerekére.

(13) A szén-tetrajodid (CI_4) szobahőmérsékletű (monoklin) kristályos fázisáról neutrodiffrakcióval mérhető diffúz szórásértelmezést az RMCPOW ('Reverse Monte Carlo for POWder diffraction data') algoritmus segítségével. A pordiffrakciós adatokkal konzisztens részecske-konfigurációk (azaz sok tízezer atomi koordináta) részletes geometriai analízise során megmutattuk, hogy a szomszédos molekulák egymáshoz képest döntően '(tetraéder) csúcs -- (tetraéder) lap' orientációt vesznek fel. Emellett még az 'él -- él' típusú elrendeződés aránya jelentős.

B: Az amorf szilárd anyagok szerkezete terén

(1) Röntgendiffrakcióval és anomális röntgenszórással vizsgáltuk a 'GST' (vagy '225') rövidítés alatt ismert $Ge_2Sb_2Te_5$ kalkogén ötvözet amorf és kristályos fázisait. (E két fázis közötti reverzibilis átmenet a DVD-technológia alapja.) A mérések értelmezésének céljából RMC modellezési számításokat hajtottunk végre (RMC++ kód az amorf fázisra; RMCPOW kód a kristályos fázisra). Az amorf és kristályos szerkezetek összevetésével sikerült egy mindkét fázisban jelenlévő Ge-Te hálózatot

(2) Bár Ge-As-Se üvegeket évtizedek óta alkalmaznak az infravörös optika legkülönbözőbb területein (például éjjellátó készülékekben vagy hullámvezetőként), az összetevők hasonló mérete és szórási tulajdonságai miatt a szerkezetükről eddig nem készült részletesebb tanulmány. Vizsgálatainkhoz a mintákat egy ausztrál kutatócsoport biztosította (Barry Luther-Davies és munkatársai, ANU Canberra). Nagyenergiás röntgendiffrakciós és EXAFS mérések egyidejű illesztésével sikerült szétválasztani a Ge-As-Se ötvözetek hat parciális párkorrelációs függvényét, ami lehetővé tette a koordinációs számok és a kötéshosszak meghatározását is. Megállapítottuk, hogy ezen üvegeket nagyfokú kémiai rendezetlenség jellemzi. Míg a Ge-Se és As-Se üvegekben a homonukleáris (Ge-Ge, As-As, Se-Se) kötések száma viszonylag alacsony (kémiai rendezettség), addig a háromkomponensű üvegekben jelentős ezen párok száma. A kísérleti adatok Reverse Monte Carlo szimulációjával nyert koordinációs számok a módszer bizonytalanságán belül megegyeznek az ideális random hálózatéval, ahol a koordinációs számok átlagértéke csak az adott komponensek találkozási valószínűségétől függ.

(3) Folytattuk a tellúr-alapú üvegek szerkezetvizsgálatát. Megállapítottuk, hogy a párologtatással előállított amorf Ge-Te ötvözetekben mind a Ge, mind a Te kielégíti az oktett szabályt, azaz a germániumnak 4, míg a tellúrnak 2 szomszédja van. A röntgendiffrakciós és röntgenabszorpciós mérések illesztésével nyert modellek alapján alacsony (24 %-nál kisebb) Ge tartalom esetén kis fokú kémiai rendezettség (azaz az első szomszédok eloszlásának a véletlenszerűtől való eltérése) tételezhető fel, míg nagyobb Ge koncentrációnál a kémiai rend teljes hiányát találtuk.

(4) Megállapítottuk, hogy a kristályos szerkezethez hasonlóan a GeCu_2Te_3 üvegben az összes komponens átlagos koordinációs száma 4 körül van, azaz a germánium kielégíti, a tellúr és a réz viszont megsérti az oktett szabályt. Fontos különbség a kristályos és az amorf szerkezet között, hogy míg az előbbiben nincsenek azonos atomok közötti kötések, addig az utóbbiban nagy számú Ge-Ge, Cu-Cu és Te-Te kötés található.

(5) A $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ és a $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ fémüvegek összehasonlító vizsgálata során megállapítottuk, hogy az előbbi rendszerben a kémiai rendezettség erősebb, viszont a rövidtávú rend igen hasonló egyes kristályos Ni-Zr ötvözetekéhez, ami elősegítheti az amorf-kristályos átmenetet. Ezzel szemben a $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ fémüvegben nagyfokú a kémiai rendezetlenség, az amorf szerkezet rövidtávú rendje pedig jelentősen eltér a közeli összetételű kristályos Cu-Zr ötvözetekétől (pl. $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$), összhangban a Cu-Zr rendszer erősebb üvegeképző hajlamával.

(6) Meghatároztuk a Te-gazdag (75-80 at.% Te) és Te-szegény (40 at.% Te) Ge-As-Te üvegek szerkezetét diffrakcióval és röntgenabszorpcióval (EXAFS). A Te-szegény mintákban kémiai rendeződést tapasztaltunk: Te-Te kötések nem nem találtunk, továbbá a Ge atomok előnyben részesítik a Te szomszédokat (az As-nal szemben).

(7) A $\text{Ge}_x\text{As}_{10}\text{Se}_{90-x}$ ($x=10, 17.5, 22.5, 27.5, 30, 35$), valamint az IR optikában kiterjedten alkalmazott néhány egyéb Ge-As-Se összetételű amorf anyag, mint pl. a GASIR® ($\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$) és az AMTIR-1 ($\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$), szerkezetét is tisztáztuk az előbbi esethez hasonló kísérletek, valamint a fordított Monte Carlo (RMC) modellezés kombinációjával. Ezen Ge-As-Se üvegekre preferenciális kötések nem jellemzők, azaz véletlenszerű kovalens hálózatoknak tekinthetők: pl. Se-Se kötések nem találunk még az erősen Se-hiányos mintákban is.

(8) Röntgen-, neutron-, elektrondiffrakciós valamint Zr, Cu és Al EXAFS mérések segítségével vizsgáltuk a $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ tömbi fémüveg szerkezetét. A mérések közös modellel történő megillesztése lehetővé tette a parciális párkorrelációs függvények szétválasztását. Megmutattuk az erős Al-Zr kötések létrejöttét, amelyek hozzájárulhatnak a viszkozitás növekedéséhez és így a túlhűtött folyadék/üveg állapotok stabilitásához. Az üveg rövidtávú rendjét összehasonlítottuk a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr_2 és CuZr kristályos fázisokéival, és megállapítottuk, hogy az eltérő Cu/Zr arány ellenére a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$

rövidtávú rendje áll legközelebb az üvegéhez, összhangban azzal, hogy melegítés hatására először ez a kristályos fázis jelenik meg.

C: Az RMC módszerfejlesztés terén

A 2012. év folyamán elkészült az új RMC szoftver, az RMC_POT. A számítógépes program újszerűsége csak kisebb részben köszönhető az RMC++ kód 'generáljavításának': a legfontosabb új elem a tetszőleges bonyolultságú (klasszikus) intra- és intermolekuláris kölcsönhatási potenciálfüggvények alkalmazhatósága. Amint azt a dimetil-triszulfid molekulákból álló folyadék (mint tesztrendszer) kapcsán megmutattuk, ezen a módon tetszőleges bonyolultságú flexibilis molekulát lehetséges (a jelenlegi ismereteink szerinti leginkább) optimális geometriában tartani az RMC modellezés alatt. Az új szoftver a 'GROMACS' molekuláris dinamikai programcsomag konvencióit alkalmazza; ezáltal lehetőségessé vált az MD és RMC szimulációk közötti (tetszőlegesen gyakori) váltás. Végül megemlítenéd, hogy az RMC_POT eljárásból kapott részecske-eloszlások immár energetikai szempontból is optimálisak.

Dátum: 2016. január 30.

Pusztai László (s.k.)
MTA Wigner FK SZFI
Komplex Folyadékok Osztály