TETRAÉDERESSÉG ÉS HIDROGÉNKÖTÉS: VIZSGÁLATOK A VÍZ SZÉLES ÁLLAPOTJELZŐ TARTOMÁNYÁBAN A BK3 MODELL FELHASZNÁLÁSÁVAL

Szakdolgozat
Kémia Alapszak

SZÉKELY ESZTER

Baranyai András DSc

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Fizikai Kémia Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
A védés helye: Fizikai Kémiai Tanszék
2016

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Baranyai Andrásnak, hogy munkám során végig útmutatást, segítséget nyújtott. Külön köszönöm Kiss Péter PhD hallgató segítségét is.

Köszönöm Fábián Attilának, hogy a szimulációkhoz használt ICE számítógép-klaszter rendszerének működését biztosította.

Szeretnék köszönetet mondani családtagjaimnak a támogatásért, dolgozatom átnézéséért. Külön köszönöm Kovács Áron Dánielnek munkám alapos átnézését.

Tartalomjegyzék 3

I. Használt rövidítések 4

II Bevezetés 4

III. A vizsgálati módszerek 6

III.1. A tetraéderesség paraméterei 7

III.2. A hidrogénkötés paraméterei 12

III.3. A $g(r)$ felbontásának számolása 15

III.4. Az LDA és a HDA fázisok előállítása 17

IV. Eredmények és diszkusszió 17

IV.1. A tetraéderesség vizsgálata 17

IV.2. A hidrogénkötések vizsgálata 19

IV.3. A tetraéderesség és a hidrogénkötések arányának viszonya 20

IV.4. A Widom-vonal környéke, keverék-modell 21

IV.5. A párkorrelációs függvény felbontásai 23

V. Tervek 26

Szakdolgozat összefoglaló 27

Summary 28

Irodalomjegyzék 29

I. Használt rövidítések

LDA (low density amorphous): alacsony sűrűségű üveg

HDA (high density amorphous): nagy sűrűségű üveg

II. Bevezetés

A víz egy közismert kémiai anyag, amellyel a hétköznapjainkban is rendszeresen találkozunk. Nem is gondolnánk arra, hogy a kicsiny és egyszerű vízmolekulákból felépülő tömbfázisok mennyi szokatlan tulajdonsággal rendelkeznek. Ha a metánnal, mint egy „rendesen" viselkedő analóg anyaggal hasonlítjuk össze, akkor több mint 60 tulajdonságáról mondhatjuk el, hogy anomális.[1] Ezek közül az átlagember számára is ismert, hogy a víz 4 °C-on a legsűrűbb, és a hétköznapi (hexagonális) jég 0 °C-on mért sűrűsége csak 0,917 g/cm^3.

Az anomáliák oka, hogy a víz egy szerkezettel rendelkező folyadék. A benne található hidrogénkötések biztosítják kondenzált fázisainak kohéziós energiáját. A vízmolekula geometriájának, illetve elektronszerkezetének következményeképpen egy vízmolekula négy hidrogénkötésben vehet részt, kettőben mint proton-donor, kettőben mint proton-akceptor. Ez a négyes, tetraéderes elrendeződés található a hexagonális jég elemi cellájában. A víz bár sűrűbb, mint a jég, energiatartalma kisebb, mivel a négyes koordináció itt nem tökéletes. (Az olvadási szabadentalpia 0 °C-on 6 kJ/mol.) A kötések a kovalens kötéseknél gyengébbek, az elektronfelhők kölcsönös polarizálhatóságából származó van der Waals-erőknél erősebbek, így szobahőmérsékleten felszakadhatnak és újraképződhetnek. Ennek ellenére a víz szerkezete érzékelhető, amit több tulajdonsága is mutat. Az egyik leglátványosabb ezek közül a viszkozitásnak nyomás hatására történő változása. Magas hőmérsékleteken a viszkozitás a monoton nő a nyomással, hasonlóan a „normális" folyadékokhoz. Alacsony hőmérsékleten azonban, ahol a víz szerkezete még megtartott, a nyomás növelése csökkenti a viszkozitást egy bizonyos értékig, majd a viszkozitás nőni kezd.[2]

A víz anomális viselkedésének egyik lehetséges magyarázatát 1992-ben számítógépes szimulációk alapján Poole és munkatársai vetették fel.[3] A kiindulópont az volt, hogy a nyolcvanas években kísérletek során kétféle amorf jeget tudtak előállítani. Ezek az ún. „low-density amorphous" (LDA, alacsony sűrűségű amorf), és a „high-density amorphous" (HDA, nagy sűrűségű amorf) fázisok voltak. Az előbbi sűrűsége ~0,94, az utóbbié ~1,17 g/cm^3. A számítógépes szimuláció azt valószínűsítette, hogy ez a két amorf fázis annak a jele, hogy alacsony hőmérsékleten két, egymással egyensúlyban lévő vízfázis létezik. A hipotézist kísérletileg eddig nem lehetett bizonyítani, mert a fázisegyensúly kritikus pontjának a helye

190 K táján található, a vizet azonban eddig még nem sikerült -50 °C alá hűteni. Amennyiben ez a hipotézis igaz lenne, akkor különféle módokon összhangba lehetne hozni a víz anomáliáit, amelyek elsődlegesen szélsőértéket mutató viselkedésekben nyilvánulnak meg. A szimulációk és kismértékben a mérések is lehetőséget nyújtanak arra, hogy trendek alapján extrapoláljanak magasabb hőmérsékletek irányába. Az ún. Widom-vonal a szuperkritikus tartományban a két üvegfázist elválasztó görbe kritikus ponton túli meghosszabbítása a folyadékfázis tartományában. Jellemzője, hogy bár itt szigorúan véve csak egy fázisról van szó, a keresztben számolt tulajdonságok görbéi (hőmérséklet - sűrűség, hőmérséklet - izoterm kompresszibilitás) inflexiót mutatnak. Ilyenformán mintegy a fázisegyensúlyi görbe folytatásának tekinthető.

A víz vizsgálatának ma már elengedhetetlen elemét képezik a számítógépes szimulációk. A legtöbb modellnek azonban vannak hiányosságai. Az SPC/E[4] és a TIP5P[5,6] elterjedt nem polarizálható vízmodellek. Az SPC/E[4] modell sűrűségmaximuma[7] 241 K-en van 1,012 g/cm^3 értékkel, fagyáspontja[8] 215 K, és a fázisdiagramja kvalitatívan sem helyes[9]. A TIP5P[5,6] modell sűrűségmaximuma 285 K-en van 0,989 g/cm^3 értékkel[10] és a jégfázisának sűrűsége 0,97-0,98 g/cm^3. Mindkét modell gázfázisbeli klaszterei hibásak[11], ez bizonyos mértékig a folyadékfázisban is megmarad.[12]

Munkám során a nemrég kifejlesztett BK3 vízmodellt használtam.[13] Ez egy polarizálható modell, amely a víz tulajdonságait pontosan vagy legalább kvalitatívan helyesen becsli az egész fázisdiagram tartományában. A sűrűségmaximuma 277 K hőmérsékleten jelentkezik 1,00 g/cm^3 sűrűséggel. A hexagonális jég sűrűsége 273 K-en 0,917 g/cm^3 . A fagyáspontja 250 K, ugyanúgy, mint a TIP4P/2005 modellnek[14]. Úgy tűnik, hogy az egyszerű elektrosztatikus modelleknek 0,2-0,3 kJ/mol kohéziós energia-hiányuk van a hexagonális jég esetében, amely ennek a problémának a megoldásához szükséges lenne. Alacsony hőmérsékleten a sűrűség és fázisstabilitás leírásában a BK3 ugyanolyan jó, mint a TIP4P/2005.[14] Nagyon nagy nyomások esetén (jég VII-re) a BK3 becslései jobbak és pontosan közelíti a relatív permittivitás sűrűségfüggését is. Ennek a két tulajdonságnak a jósága a BK3 polarizálhatóságából következik. Feltételezhető továbbá, hogy polarizálható természete a struktúra leírását is pontosítja, mivel a dipólusmomentuma nem konstans, hanem a környezet polarizáló hatásainak az eredőjeként jön létre.[13]

Szakdolgozatom előzménye egy előző évben Varga Imre Károllyal közösen írt tudományos diákköri dolgozatunk[15], amin alapuló cikkünket a *J. Chem. Phys.*-hez adtuk le. Erre szervesen épül mostani dolgozatom, így ennek lényeges részeit valamint a jelenleg folytatott kutatásom már közölhető eredményeit tartalmazza.

A dolgozatban a vízszerkezet vizsgálatának eredményeit fogom bemutatni. Sokan végeztek ilyen irányú kutatást, de többnyire a hétköznapi körülmények közötti vizen. Én alapvetően a túlhűtött, sokszor nagy nyomás alatti állapotokat vizsgálom, különös tekintettel a Widom-vonal két oldalára, valamint a szimulációval előállított LDA és HDA fázisok modelljeit is.[15] Számolom a tetraéderességet és viszonyítási alapként a hidrogénkötések arányát. E vizsgálatom abban tér el a korábbiaktól, hogy a tetraéderességet és a hidrogénkötéseket egymástól függetlenül számítom. Bár a tetraéderesség oka a hidrogénkötéses hálózat léte, definiálható azok nélkül, az oxigén-oxigén alrácsra vonatkozó geometriai kritériumok alapján. Hidrogénkötések természetesen szabályos tetraéderesség nélkül is létrejöhetnek, viszont a fordított helyzetben a tökéletes tetraéderes rend valószínűsíti a négy hidrogénkötést.

A következő fejezetben leírom azt a kétparaméteres módszert, amit a tetraéderesség meghatározására használok, és megadom azokat a geometriai határokat is, amelyeken belül a hidrogénkötéseket azonosítom. Ezenkívül számítottuk Varga Imre Károllyal az oxigén-oxigén alrács parciális párkorrelációs függvényét, amelyet felbontunk a mindenkori első, második, harmadik, stb. szomszédoktól származó járulékokra.[15-16] Ezt továbbfejlesztve jelen dolgozatomban a molekulák tetraéderessége valamint az ötödik szomszédjuk helyzete szerinti felbontásokat is közlöm. Ezzel a felbontással az a célom, hogy megvizsgáljam a víz finomabb szerkezetét, a tetraéderes molekulák körülötti struktúrát, valamint hogy létrejönnek-e benne sűrűsödések és ritkulások. A IV. fejezetben bemutatom a vizsgálataim eredményeit.

III. A vizsgálati módszerek

A molekuladinamikai szimulációkat a csoport által a BK3 modellre készített Fortran 90 nyelvű kóddal végeztem.[13] A hőmérsékletet Nosé-Hoover-termosztáttal[17], a nyomást Andersen-barosztáttal[18] szabályozza a program, míg a mozgásegyenleteket a Martyna és munkatársai által leírt explicit és reverzibilis integrátorral[19] oldja meg 2 fs-os időlépéssel. A kvaternionos formában írt kód a termosztált rotációs mozgásra a Rozmanov és Kusalik által közölt módszert használja[20], a Coulomb-kölcsönhatásra pedig Ewald-összegzést alkalmaz[21]. A levágási sugár a direkt részre 11 Å. A nem elektrosztatikus potenciáltagok hosszú távú járulékait a kód a szokásos módon kezeli. A rugós töltések helyzetét 3 lépéses iterációval számítja egy másodrendű prediktort alkalmazva.[22] A molekulák száma 432 illetve 500 a szimulációs dobozban. Az átlagok gyűjtésének időtartama 200 és 500 ns között változott. Az egyes állapotokat fokozatos hűtéssel és nyomásnöveléssel hoztam létre. A futások által

egyenletes időközönként kiírt állapotokat általam írt Fortran 90 programok segítségével dolgoztam fel.

III.1. A tetraéderesség paraméterei

A tetraéderesség vizsgálatakor az oxigén-oxigén alrács geometriájának szabályosságát vizsgálom. A tetraéderesség vizsgálatára a legkézenfekvőbb egy Euler-szöges megközelítés lenne, ekkor egy szabályos tetraéderhez viszonyítanám a molekulák geometriáját. A vizsgált molekula oxigénjét és ennek a tetraédernek a középpontját az origóba helyezve a molekula első négy szomszédja által alkotott tetraédert a szabályoshoz legjobban illeszkedő állapotba forgatnám, majd az egyes összepárosított csúcsok páronként vett távolságának négyzetösszegével jellemezném a tetraéderességet. Minél kisebb lenne ez az érték, annál tetraéderesebbnek számítana a központi molekula. A módszer előnye, hogy egy értékkel jellemezné a tetraéderesség mértékét. Számítási igénye azonban nagy lenne, mivel a beforgatáskor nagymennyiségű konfigurációt kellene végignézni molekulánként, ha kis szögekkel forgatva keresném a legközelibb állapotot. Ráadásul nagyon szabálytalan mintákra az egyértelműség kezelése is gondot okozna.

A leggyakrabban használt definíció a tetraéderesség mértékét a szomszédok pozíciójából számolt szöggel jellemzi:

$$\cos\theta_{ijk} = \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i||\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|}, \qquad (1)$$

ahol i a középponti, j *és* k a szomszédos atomok indexei és az r_O-k az oxigén-oxigén távolságok. A koszinusz függvény egy másik egyenlet[23-26] részeként könnyen használható a tökéletes illeszkedésre, ahol a tetraéderesség mértékét a

$$q_i \equiv 1 - \frac{3}{8}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=j+1}^{4}\left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3}\right)^2 \qquad (2)$$

egyenlet adja meg. Egy N részecskéből álló rendszerre a következő átlag értéke 0-tól 1-ig adja meg a jellemző tetraéderességet

$$q \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} q_i \ . \qquad (3)$$

Ezzel analóg formulát írt le Matsumoto is.[27]

Rendezetlen rendszerben alternatívaként gyakran számolják a gömbi harmonikusok invariánsait.[23,28-30] Itt az összes lehetséges invariáns jellemezné a szimmetriát, de a tetraéderes szimmetriánál a szerzők nagy része csak a 6-os tagot számolja. A módszer problémája, hogy az invariánsok értékét nem lehet kvantitatív módon a rendszer szerkezetéhez kötni. Egy lehetőség, amit McGreevy és munkatársai alkalmaztak, hogy kiszámolták az invariánsokat véletlenszerűen torzított elrendezésekre, majd összehasonlították ezeket a szimulációkkal számolt értékekkel.[31]

Egy paraméter használata helyett kettőt választottam.[32] Az általában használt szögfüggő paraméter egy variánsa

$$QA = \frac{3}{32}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=j+1}^{4}\left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3}\right)^2 \tag{4}$$

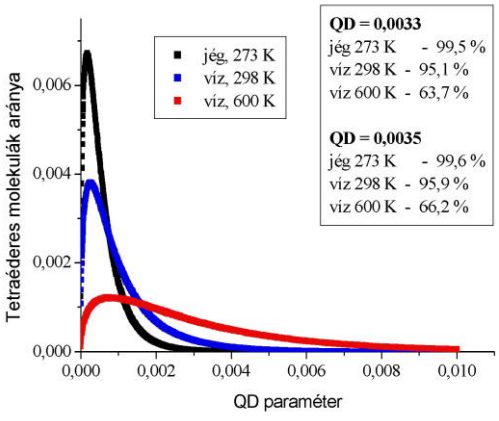
mellett használtam egy másik kifejezést is, amely a szomszédok középponti atomtól vett távolságának az egyformaságát vizsgálja

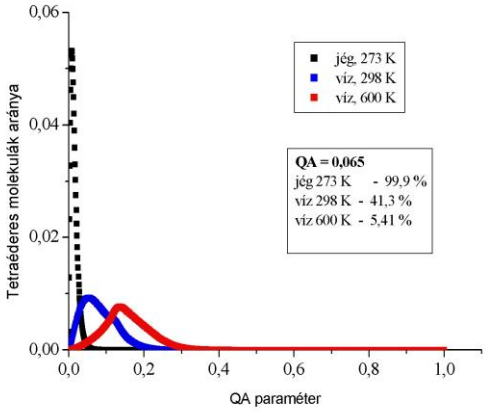
$$QD = \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{4}\frac{(\left|r_O^j - r_O^i\right| - \bar{r})^2}{4\bar{r}^2} \tag{5}$$

Az átlagos távolság klaszterenként változott:

$$\bar{r}_i = \frac{1}{4}\sum_{j=1}^{4}\left|r_O^j - r_O^i\right| . \tag{6}$$

Mivel a sűrűség változik a különböző állapotokra, a négyesével vett átlagos távolság választása előnyösebb, mint egy állandó átlag.





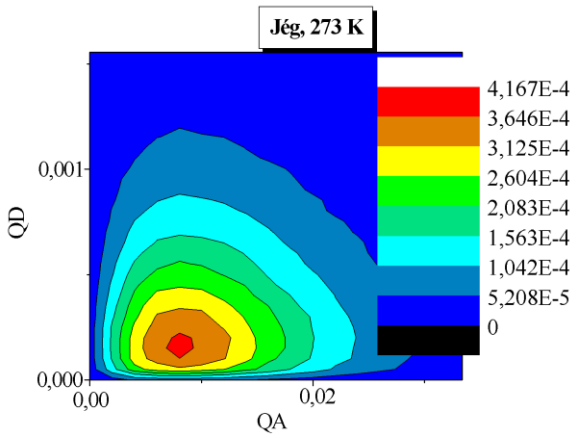
1-2. ábrák: Tetraéderes konfiguráció gyakorisága a QD és a QA értékek függvényében

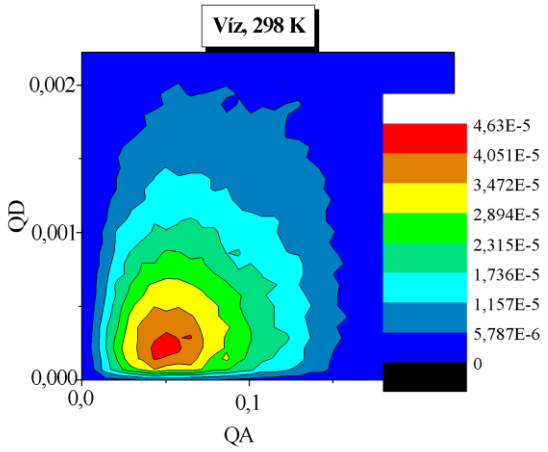
Az 1. és a 2. ábra a tetraéderes konfigurációk eloszlását mutatja. A diagramon feltüntettem, hogy adott paraméterértékek mellett a víz különböző állapotaiban milyen arányban találnánk tetraéderes elrendeződéseket.

A két számértéket visszaadó függvény eredményeiből egy kontúrdiagramot készítettem – ehhez ábrázoltam a két paraméter függvényében a tetraéderes molekulák számát (3-4. ábrák). Látható, hogy a tetraéderesség mértéke az ellipszisek mentén egyforma. A 270 K-es jégre (3. ábra) egy-egy szintvonalat külön ábrázolva (ahol a molekuláknak egy meghatározott hányada tetraéderes), ellipszist illesztettem a pontokra (mint az 5. ábrán); az így kapott ellipszisek egyik nagytengelyét ábrázolva a másik függvényében a pontokra lineáris függvény volt illeszthető:

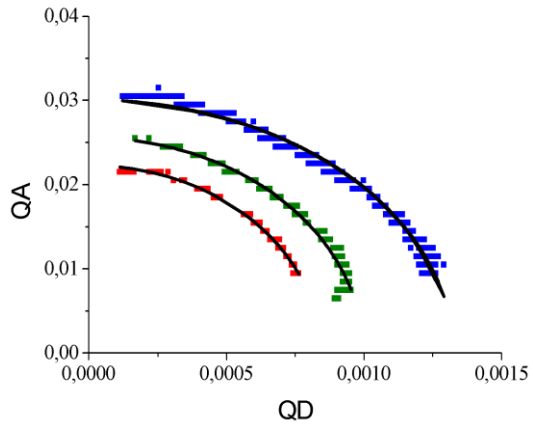
$$QA = 1{,}741347 \cdot 10^{1} \cdot QD + 7{,}53 \cdot 10^{-3}. \qquad (7)$$

Így egy kritérium egy értékkel jellemezhető, ami ugyanakkor mindkét paraméter értékét jelzi. Egy molekuláról a két paraméter összevonása alapján döntöm el, hogy tetraéderesnek tekintjük-e, a következő egyenlet teljesülése szerint: $\left(\frac{QA}{QA_{cut}}\right)^2 + \left(\frac{QD}{QD_{cut}}\right)^2 \leq 1$.

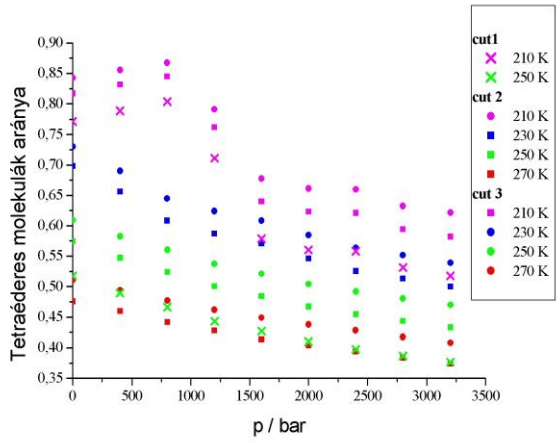




3-4. ábrák: A két paraméter függvényében ábrázolva a tetraéderesség 273 K hőmérsékletű jégre illetve 298 K hőmérsékletű vízre



5. ábra: Szintvonalak, ahol a molekulák egy bizonyos hányada tetraéderes a 270 K-es jég esetén



6. ábra: Tetraéderes molekulák arányának változása a nyomással különböző paraméterek mellett

A tetraéderességet többféle QD_{cut} kritériummal is vizsgáltam, mielőtt kiválasztottam volna a megfelelőt; a **cut1**: QD_{cut} = 0,0030, **cut2**: QD_{cut} = 0,0033 és a **cut3**: QD_{cut} = 0,0035 kritériumokkal ábrázolva a tetraéderes molekulák arányát, látható, hogy a trendek változásában nem okoz különbséget a paraméter változtatása, csak arányosan csökkenti a kapott értéket a szigorúbb paraméter. (Az ábrán a **cut1** kritériummal kapott eredményeket csak két hőmérsékleten tüntettem fel az áttekinthetőség kedvéért.) A dolgozat későbbi részei során a **cut2** paramétert fogom használni, amennyiben nem jelzek mást. Ez az Errington és munkatársai által használt egyenlet 0,74-es értékének felel meg.[25] Ez egy viszonylag laza kritérium, de a trendek változása nagyon hasonló a szigorúbb levágás esetén is. Így jobban tudom vizsgálni a klaszterek létrehozására való hajlamot. Egyes vizsgálatoknál bevezettem egy szigorúbb levágási kritériumot, hogy a finomabb változásokat is meg tudjam figyelni, ez a **cut4**: QD_{cut} = 0,0024 kritérium, külön jelzem, ahol ezt használtam.

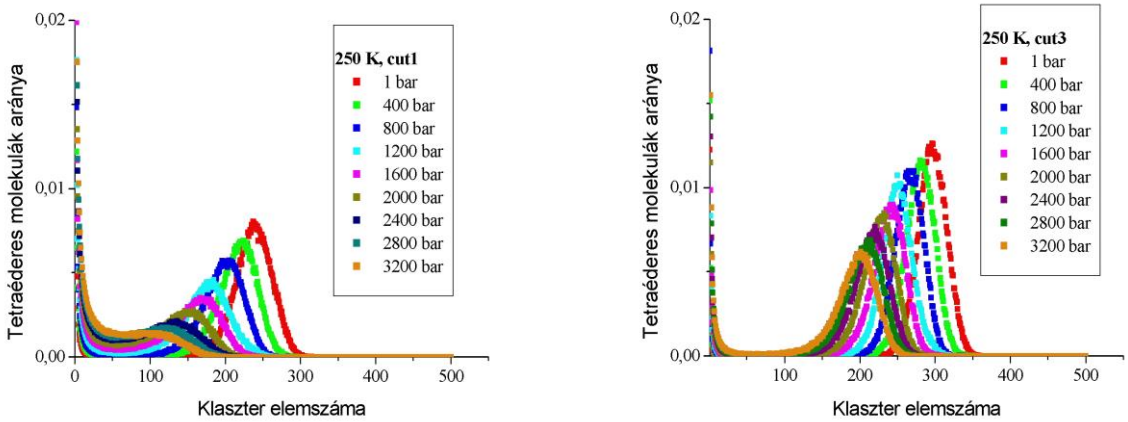
Érdekes azt is tudni a tetraéderes molekulákról, hogy kapcsolódnak-e egymáshoz, vagyis alkotnak-e összefüggő szabályosabb részeket a vízben, vagy inkább egyenletesen szétszóródva találhatóak meg. Ennek vizsgálatára írtam egy gráfkereső programot, ami a tetraéderes molekulákból felépülő klasztereket számolja össze, és megadja azt is, hogy mekkora méretű gráf milyen gyakori, illetve a molekulák hányad része található meg akkora gráfban.

Klaszter-eloszlást vizsgáltak korábban mások is. Errington és munkatársai a (2) egyenlet alapján gyűjtötték a tetraéderes elrendeződéseket.[25] A távolság szerinti szabályosságot azonban nem vizsgálták, pusztán az OO $g(r)$ első minimumánál távolabbi molekulákat nem vették figyelembe. Az ő klasztereik a közelebbi vizsgálatok alapján döntően lineáris objektumok voltak, és a klaszterek által lefedett térrészre kisebb sűrűséget kaptak. Az alak vizsgálatára először kiszámoltam a leghosszabb OO távolságokat a legalább 200 molekulát tartalmazó klasztereken belül, ennek a molekulák számához viszonyított arányából valószínűsíthető, hogy a BK3 modell klaszterei nem lineárisak, hanem szigetszerűek. Ezekre a nagyobb összefüggő tetraéderes doménekre megvizsgáltam a molekuláknak a klaszteren belüli szomszédaik száma szerinti eloszlását (1. táblázat). Lineáris objektumok esetén a kettő szomszéddal rendelkező molekuláknak kellene dominálniuk, de főleg alacsony hőmérsékleten ezek aránya igen kicsi: 210 K esetén több, mint a vizsgált molekulák felének négy tetraéderes szomszédja volt. A hőmérséklet növelésével fokozatosan nő az egy és a két szomszédos molekulák aránya, de még a természetes körülmények között is maradnak három-szomszédos molekulák számottevő arányban, így bár hosszúkásabbak ezek, mint az alacsonyabb hőmérsékletű klaszterek, még mindig maradnak szigetszerű részeik is. Tehát a BK3 modell klaszterei még szobahőmérsékleten is bizonyos mértékben szigetszerűek. A különböző eredmény oka lehet, hogy az Errington és munkatársai által vizsgált rendszer feleakkora volt, mint az általam vizsgált (256 molekula), és az általuk használt potenciál a nem polarizálható SPC/E modell volt.

Szomszédok száma	210 K	230 K	250 K	270 K	290 K	300 K
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,015	0,061	0,129	0,182	0,199	0,202
2	0,097	0,222	0,325	0,378	0,393	0,397
3	0,327	0,396	0,367	0,325	0,310	0,312
4	0,560	0,321	0,179	0,115	0,098	0,090

1. táblázat: A 200-nál nagyobb elemszámú klaszterekben a molekulák klaszteren belüli szomszédjainak száma szerinti eloszlása 1 bar nyomáson, különböző hőmérsékleteken

A tetraéderes molekulák csoportalkotását megnéztem a **cut1** és **cut3** kritériumokkal is, ahol azt a várható eredményt kaptam, hogy megengedőbb paraméterek mellett (ahol több a tetraéderes molekula) nagyobb a klaszterek elemszáma. A 250 K hőmérséklet mellett készült szimulációk eredményeit a 7-8. ábrákon szemléltetem.



7-8. ábrák: A tetraéderes molekulák által alkotott klaszterek változása a nyomással, különböző paraméterek esetén 500 molekulát tartalmazó rendszerekre

III.2. A hidrogénkötés paraméterei

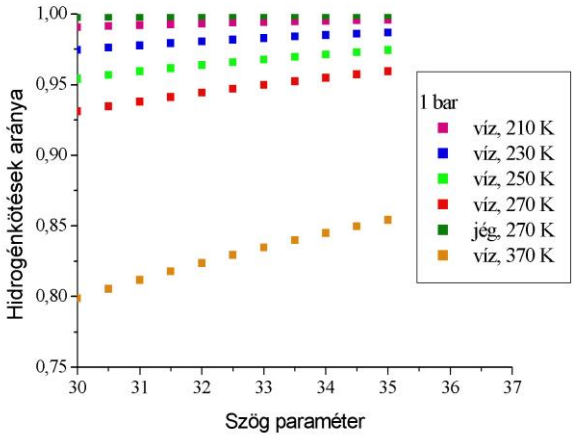
A hidrogénkötések létezésének elméletét először 1920-ban írták le.[33] A hidrogénkötés a IUPAC-definíció szerint egy vonzó kölcsönhatás egy hidrogénatom – amely egy molekula alkotóeleme vagy egy X-H fragmens része, ahol X egy H-nél elektronegatívabb atom, és egy atom vagy atomcsoport között (amely tartozhat ugyanehhez vagy egy másik molekulához), amikor látható a kötés formálódása.[34]

A hidrogénkötésekre számtalan definíciót leírtak, ezeket két főbb csoportba oszthatjuk. Lehet energiák alapján definiálni, de ezt nehéz pontosan meghatározni, mivel a

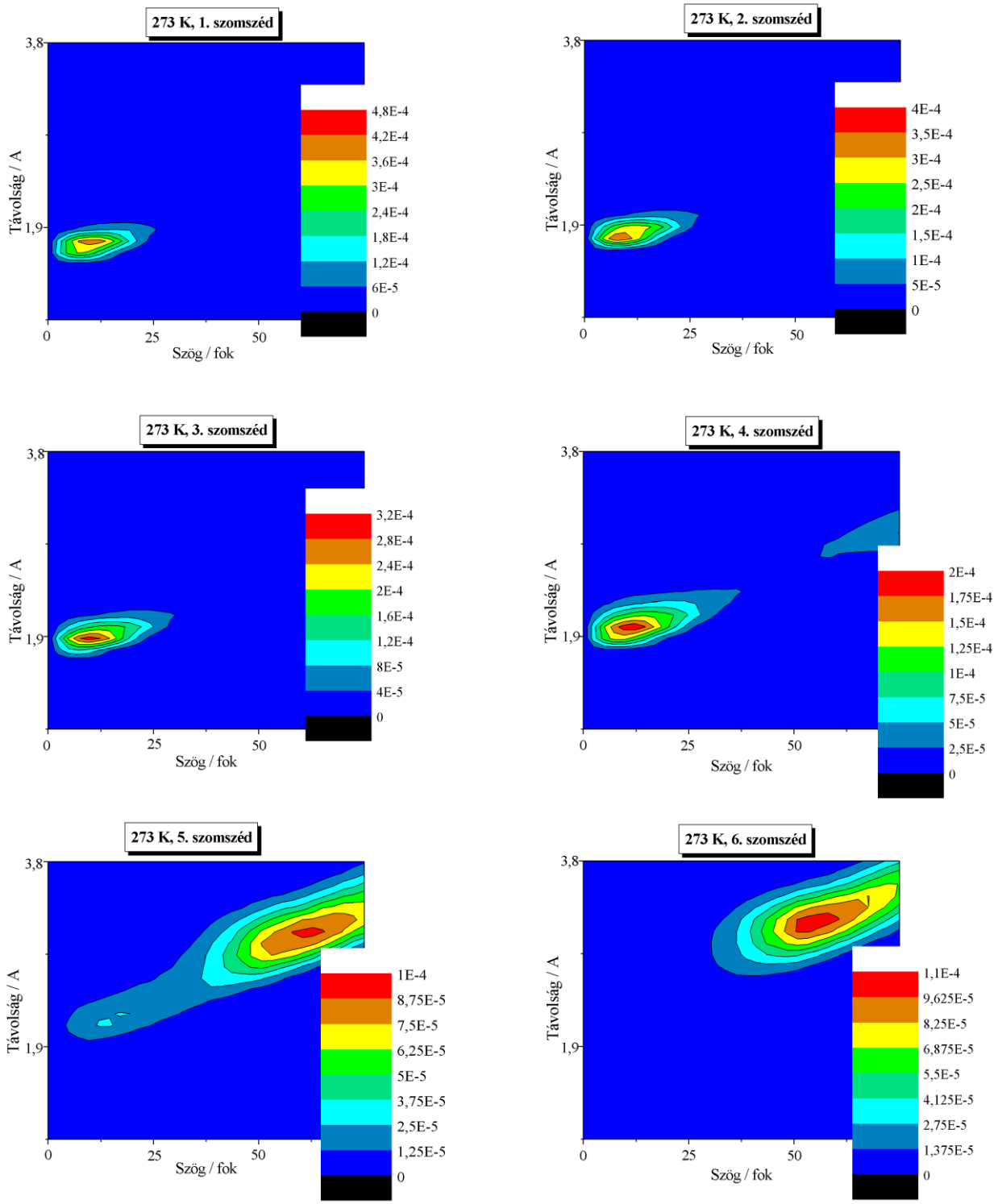
rendszer energiája sokféle kölcsönhatás összegződéseként keletkezik, illetve lehet topológiailag meghatározni, szög- és távolsághatárokat megadva. Az utóbbi módszert alkalmaztam. A megadott paraméterhatárok mesterségesek, míg a hidrogénkötés egy erősségében fokozatosan változó kölcsönhatás, így ezzel a módszerrel csak azt lehet meghatározni, hogy van-e vagy nincs adott erősségű hidrogénkötés a két molekula között.

Ebben a dolgozatban külön számolom a hidrogénkötések arányát és a tetraéderességet. A hidrogénkötések arányát úgy értem, hogy a molekula által alkotott kötések számát osztom az elvileg maximálisan létrehozható néggyel. A hidrogénkötések számolására egy széleskörűen alkalmazott definíciót használtam,[35] az első hat szomszédot vizsgálva. Az oxigén-oxigén távolság, r_{OO} < 3,5 Å, az akceptor oxigén – donált hidrogén távolság, r_{OH} < 2,525 Å, és az O-O és az O-H vektorok által bezárt szög, $\beta < 30$ ° feltételekkel definiálom a hidrogénkötést. Célom az arányok változásának, nem pedig a kötések pontos számának meghatározása volt. A vízmodell tulajdonságai és a Coulomb-erők folytonos természete egyébként is befolyásolják az eredményt.

A határfeltételek ellenőrzésekor feltételeztem továbbá, hogy a 270 K-en vizsgált jég és víz közül a jégben található több hidrogénkötés, hogy egy vízmolekula nem létesíthet négynél több hidrogénkötést, valamint hogy a jégben nagy a hidrogénkötések aránya. A távolságok adottak voltak, de a szögkritérium kérdésesnek tűnt, ezért megvizsgáltam a hidrogénkötések arányát ennek függvényében. Ennek változtatásával láttam, hogy a kisebb hőmérsékleteknél csak minimálisan módosul az arány (lineárisan), vagyis a megállapítható trendek nem fognak változni ezzel a kritériummal.



9. ábra: A hidrogénkötések arányának változása a β szög értékével



10-15. ábrák: A különböző szomszédmolekulák eloszlása az OO távolság (r_{OO}) és a vizsgált szög (β) függvényében

Korábban Kumar és munkatársai vizsgálták a hidrogénkötések paramétereit szintvonalas ábrákon kettő függvényében ábrázolva a molekulák eloszlását, a nyeregpontok alapján azonosítva a levágási határokat.[36] Az általam használt paraméterek vizsgálatára

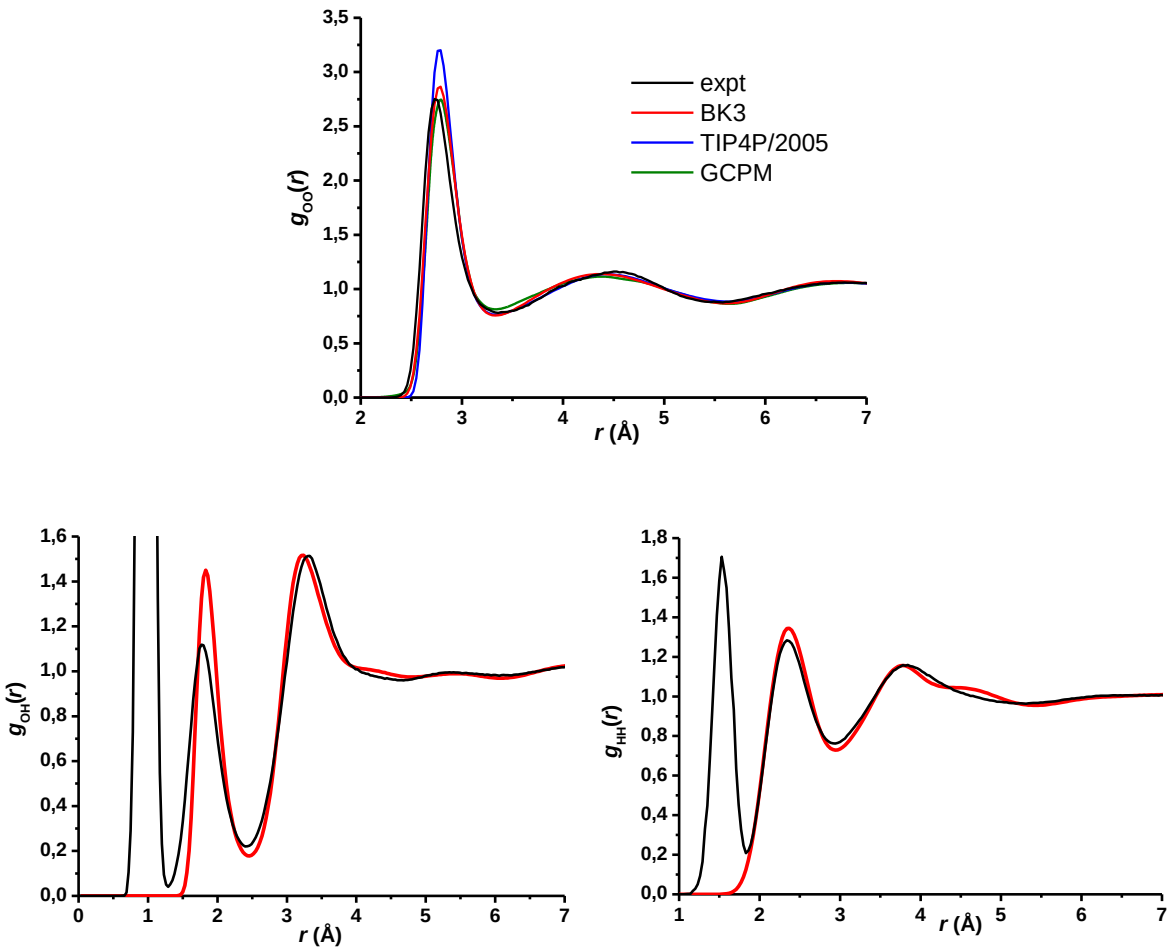
megnéztem az első hat szomszédmolekula eloszlását kettő szerint – az OO távolság és az O-O és az O-H vektorok által bezárt szög értéke szerint (10-15. ábrák). Megfigyelhető, hogy az ötödik szomszédok egy bizonyos hányada is megfelelhet a hidrogénkötés kritériumainak és ezek ábráján található egy inflexiós pont a levágási határ közelében. Látható, hogy néha ezek elhelyezkedése jobb a hidrogénkötések szempontjából, mint bizonyos esetekben a negyedikeké, ezért nem elég az első négy szomszédot vizsgálni.

III.3. A *g*(*r*) felbontásának számolása

A folyadékot alkotó molekulák nem rendelkeznek időben állandó pozíciókkal, azonban a pillanatnyi pozícióik között korrelációk vannak, így a statikus és dinamikai szerkezetet korrelációs függvényekkel lehet leírni.[37] A párkorrelációs függvény annak a valószínűségét adja meg, hogy egy kiválasztott referencia-részecskétől r távolságra mekkora valószínűséggel található részecske a rendszer átlag részecskesűrűségéhez viszonyítva. Az általános számítás során minden részecskére meghatározzák, hogy hány részecske tömegközéppontja található a tőle r távolságra lévő dr vastagságú gömbhéjban, majd az így kapott távolságokat minden részecskepárra kiszámolják, és egy hisztogramba rendezik.

A számolt párkorrelációs függvények röntgen-, illetve neutrondiffrakciós mérések eredményeivel vethetőek össze. Ezekből nyerhetőek az $S(q)$ -val jelölt szerkezeti függvények, amikből Fourier-transzformációval kaphatóak meg a parciális párkorrelációs függvények.

A párkorrelációs függvényekhez való illesztés korábban a szimulációs programok (SPC/E, TIP4P) optimalizálásának egyik fő szempontja volt.[38,39] Az általam használt BK3 modell több tulajdonságából adódóan is kiválóan alkalmas a párkorrelációs függvények vizsgálatára. Ennek egyik fő oka, hogy a szokásos r^{-12}-es taszítás helyett exponenciális taszítást használ, így az általa generált OO párkorrelációs függvény csúcsmagassága közelíti meg legpontosabban a kísérletiét a ma használt vízmodellek közül. A BK3 modell HH párkorrelációs függvénye is hibahatáron belül egyezik a mérések által meghatározottal. A kísérleti OH párkorrelációs függvény második csúcsa a hidrogénkötésekből származik, ahol a donor molekula OH kötésének megnyúlásával a hidrogén és az akceptor oxigén közötti távolság csökken. Ez a megnyúlás merev modellben nem következhet be, ezért kap a BK3 modell a valósnál nagyobb távolságnál kezdődő és magasabb csúcsot. Az OH párkorrelációs függvény többi része viszont jól illeszkedik a kísérletire.[40] A következő grafikonok a [40]-es referenciából származnak (16. ábra).



16. ábra: Párkorrelációs függvények vízben 298 K-en, 1 bar nyomáson[40] (A TIP4P/2005[14] a korábban említett nem polarizálható modell, a GCPM[41] egy gázfázisra kifejlesztett polarizálható modell.)

Vizsgálataim során a párkorrelációs függvényt szétválasztottam többféle szempont szerint is. Tudományos diákköri dolgozatunkban Varga Imre Károllyal szétbontottuk a mindenkori első, második, stb. szomszédok által adott járulékokra is, az első nyolc szomszédot vizsgálva.[15] Ilyen felbontást először McGreevy és munkatársai végeztek 1986-ban.[16] A továbbiakban szétbontottam a függvényeket a molekulák tetraéderessége valamint az ötödik szomszédjuk helyzete szerint is.

Az ötödik szomszéd pozíciója fontos a víz szerkezetének kialakulásában. Míg a jégnél nagyjából állandó távolságra található meg a központi molekulától, a víznél bekerül a közelebbi szomszédok közé is, az első és a második koordinációs szféra között mozog. A kialakuló szerkezetek vizsgálatára megkülönböztettem az ötödik molekulákat aszerint, hogy

az adott konfigurációban az adott központi molekulától közelebbi vagy távolabbi felébe tartoznak az ötödikeknek. A molekulákat szétválogattam aszerint, hogy az adott konfigurációban az ő ötödik szomszédjuk távolsága a közelebbiek közé tartozik-e, illetve az ötödik szomszédokat is megkülönböztettem aszerint, hogy hány másik molekulának közelebbi és távolabbi ötödik szomszédjai. A szerkezet vizsgálatához elegendő a $g(r)$ viselkedésének ismerete kisebb távolságokra (r < 5 Å), de a beütéseket egészen 15 illetve 30 Å-ig regisztráltam és a dr értékét 0,03 Å-nek vettem.

III.4. Az LDA és a HDA fázisok előállítása

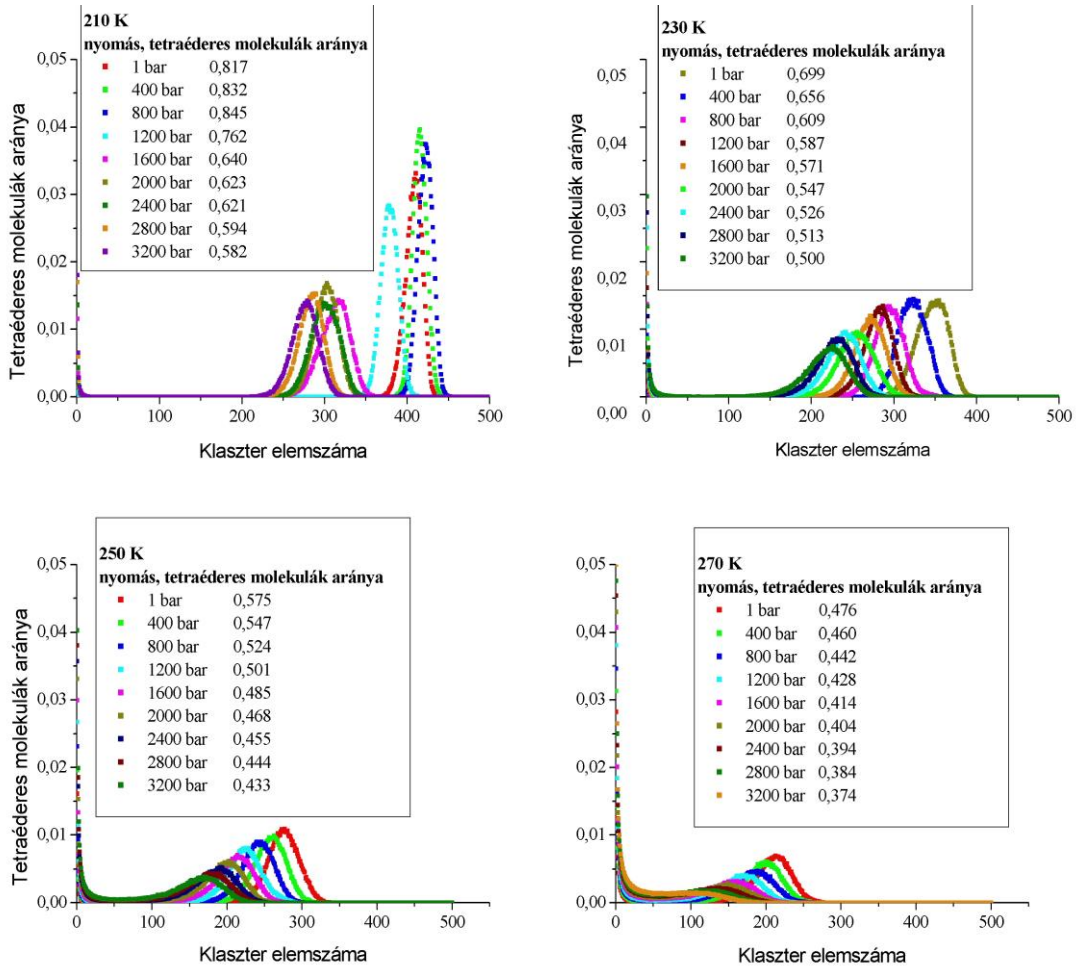
Célom volt a BK3 modellel előállított különböző amorf jegeket is megvizsgálni, ezeket Varga Imre Károly készítette el.[15] Az előállítás során mind a hőmérséklet, mind pedig a nyomás változtatása fokozatosan történt a 273 K-es 1 bar nyomású vízből kiindulva. Az üvegállapotok elfogadásakor fontos kritérium volt, hogy a kapott üveg állapotjelzői (mint a hőmérséklet, a nyomás és a sűrűség) jó közelítéssel visszaadják a kísérleti értékeket.[1] Az üvegállapot elérését az jelezte, hogy a diffúziós állandó legalább 2 nagyságrenddel a kiindulási állapoté alá esett.

Az alacsony sűrűségű üveg elérése a hőmérséklet 5 K-enkénti csökkentésével történt a kiindulási nyomáson. Ezzel a módszerrel sikerült egy 0,94 g/cm^3 sűrűségű üveget előállítani 198 K-en, 1 bar nyomáson. A nagysűrűségű fázis létrehozása során a hőmérséklet nagymértékű megemelése után lett a folyadék összenyomva majd visszahűtve a kívánt sűrűség elérése érdekében. Így az 1,17 g/cm^3-es üveg 220 K-en 4500 bar nyomáson jött létre.

IV. Eredmények és diszkusszió

IV.1. A tetraéderesség vizsgálata

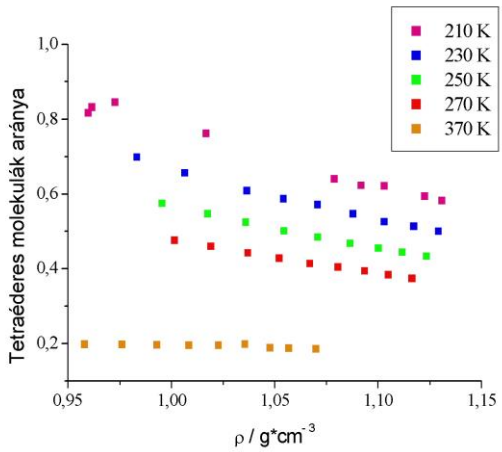
A klaszterek méretének függvényében ábrázolva a tetraéderesség arányát látható, hogy a tetraéderes molekulák számával a leggyakoribb méretű csoportok elemszáma is nő, ami egy természetesnek látszó eredmény (17-20. ábrák). Az egy-kettő elemszámú klaszterekből minden hőmérsékleten van, vagyis a tetraéderes molekulák külön-külön is előfordulnak, nem feltétlenül alkotnak hálózatot egymással.



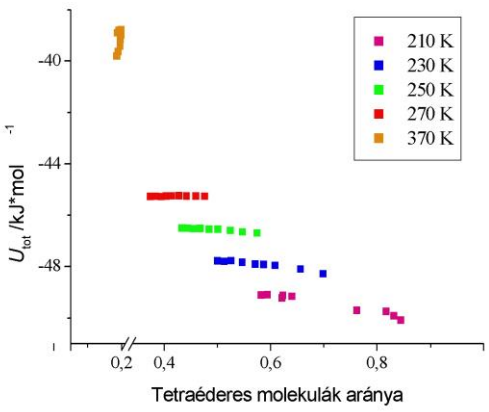
17-20. ábrák: A tetraéderes molekulák klasztereinek eloszlása

A tetraéderesség a sűrűség növelésével csökken. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyobb sűrűségnél nincs lehetőség a szabályosabb szerkezet kialakulására, az összenyomás „összetöri” a szerkezetet – a 21. ábrán a nyomás 1 bar-tól 3200 bar-ig változik, 400 bar különbségekkel növelve.

A tetraéderesség függvényében ábrázolva a belső energiát (22. ábra) látható, hogy egy adott hőmérsékleten a nyomást csökkentve a belső energia közel állandó marad, míg a tetraéderesség aránya nő – a nyomásértékek itt is 3200 bar és 1 bar között változnak, 400 bar különbségekkel csökkenve.



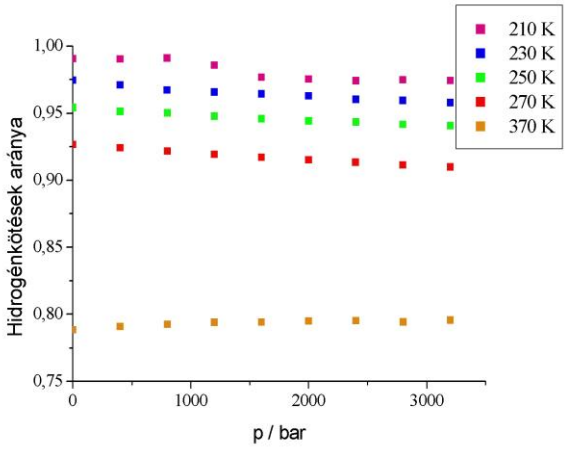
21. ábra: A tetraéderesség a sűrűség függvényében



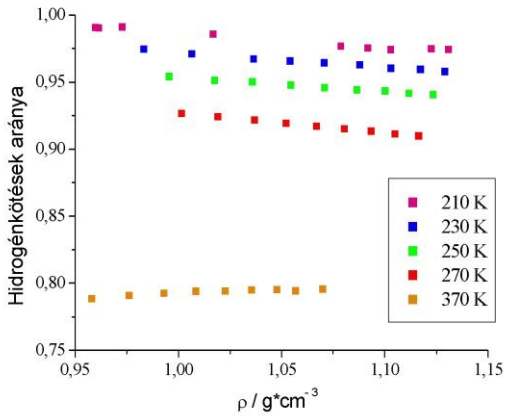
22. ábra: A belső energia a tetraéderesség függvényében

IV.2. A hidrogénkötések vizsgálata

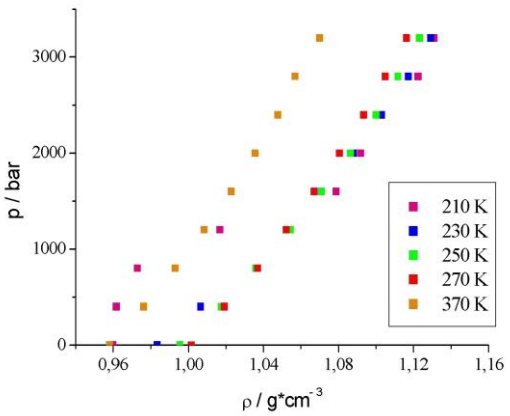
A hidrogénkötések aránya a nyomás függvényében csak igen kismértékben csökken, a csökkenés azzal magyarázható, hogy a nyomás növelése összetöri a víz rendezettebb szerkezetét (23. ábra). Ezután nem meglepő, hogy a sűrűséggel se változott nagymértékben (24. ábra), mivel megfigyelhető, hogy a sűrűség a nyomás függvényében közel lineárisan változik ebben a tartományban (25. ábra). (A sűrűség és a nyomás lineáris kapcsolata csak a 210 K-es trajektóriák esetén nem látszott szépen, ez azért lehet, mert ezek a trajektóriák már közel vannak a jegesedéshez; illetve lehet, hogy itt az alacsony hőmérsékleten tapasztalható anomália jelenik meg a függvényben.) Állandó hőmérsékleten a hidrogénkötések arányának a nyomásnövelés hatására történő kismértékű változására nem módosult a belső energia (26. ábra), mivel a hidrogénkötések számának a kismértékű csökkenését ellensúlyozza a nagyobb sűrűségekből következő erőteljesebb kohézió.



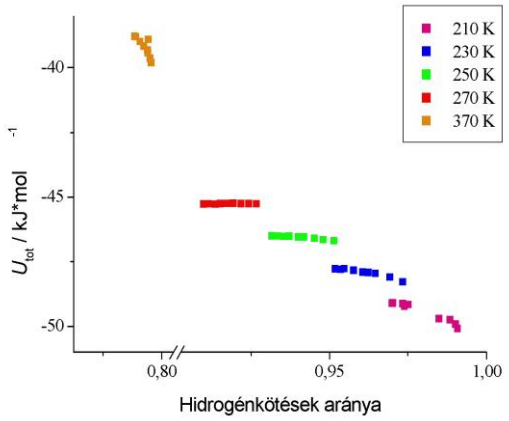
23. ábra: A hidrogénkötések változása a nyomással



24. ábra: A hidrogénkötések változása a sűrűséggel



25. ábra: A nyomás és a sűrűség kapcsolata

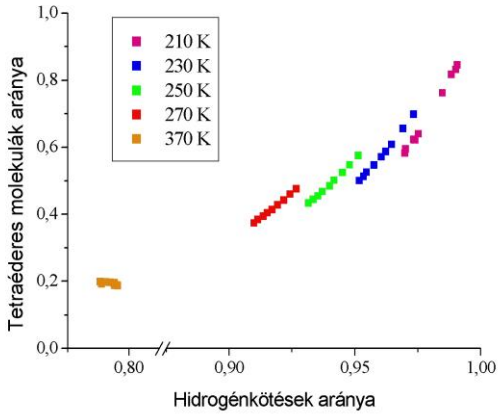


26. ábra: A belső energia és a hidrogénkötések viszonya

IV.3. A tetraéderesség és a hidrogénkötések arányának viszonya

Vizsgáltam a tetraéderesség és a hidrogénkötések arányának a kapcsolatát is. A korábbi grafikonokon jól látható (21. és 24. ábrák), hogy míg a tetraéderesség szignifikánsan változik a nyomással vagy sűrűséggel, a hidrogénkötések arányára ezek sokkal kisebb hatással vannak. A tetraéderességet a hidrogénkötések arányának függvényében ábrázolva csökkenő nyomásértékek mentén (3200 bar-tól 400 bar különbségekkel 1 bar-ig) az izotermák lineárisokat adnak, amelyek meredeksége a hőmérséklet csökkenésével nő.

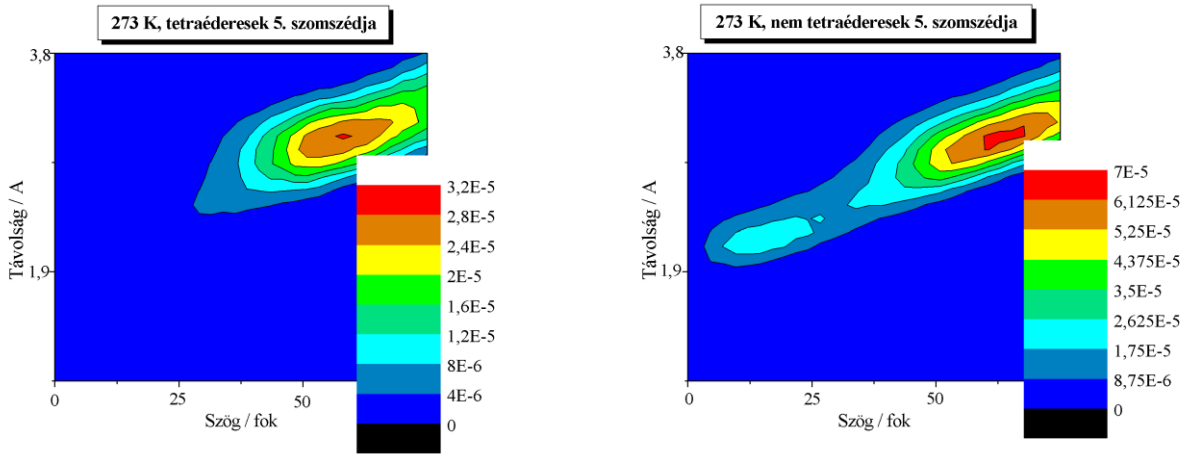
Észrevehető, hogy a skálák nagyon különböznek. Míg a tetraéderesség 15-20 %-ot is változik egy-egy izoterma végpontjai között, a hidrogénkötések mindössze 2-3 %-ot. A kiválasztási kritériumok ésszerű határokon belüli megváltoztatása nem fogja módosítani ezt a viselkedést, azaz az oxigén-oxigén alrács tetraéderessége sokkal érzékenyebb tulajdonság, mint a hidrogénkötések száma.



27. ábra: A hidrogén kötések és a tetraéderesség viszonya

A 14. ábrán az ötödik szomszédok távolság-szög kontúrdiagramján megállapítható két jól elkülönülő rész, ezért megvizsgáltam ezt a változást a központi molekula tetraéderessége szerint is. Itt a tetraéderességet a szigorúbb **cut4**: QD_{cut} = 0,0024 kritériummal néztem, hogy a változások szignifikánsabbak legyenek. Ezzel számolva ebben az állapotban a molekuláknak

közel a harmada, 0,296-ed része tetraéderes. Látható, hogy a tetraéderes molekulák ötödik szomszédja nem kerül bele a közelebbi részbe, ez a rész csak a nem tetraéderesekéből származik. Az ötödik szomszéd közelebb kerülésével a hidrogénkötés kialakulása miatt energiát nyer a molekula, viszont így a szabályos tetraéderes rendet megbontja.

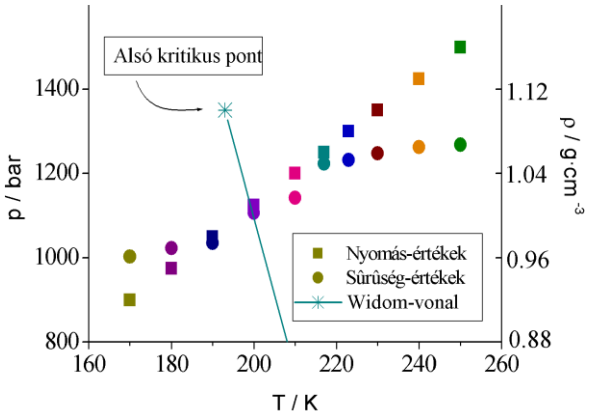


28-29. ábrák: A tetraéderes és a nem tetraéderes központi molekulák ötödik szomszédmolekuláinak eloszlása az OO távolság és a vizsgált szög függvényében

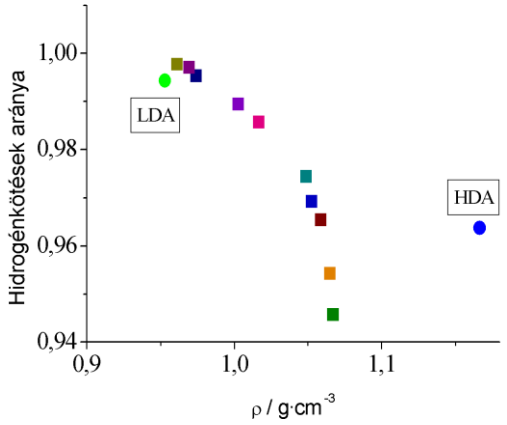
IV.4. A Widom-vonal környéke, keverék-modell

A vizsgálati pontjaimat a Widom-vonalon keresztül választottam (30. ábra), ami a fázisegyensúlyi görbe kritikus ponton túli meghosszabbításaként értelmezhető. A víz második, alacsony hőmérsékletű kritikus pontjának létezése egy hipotézis, kísérletileg nem igazolható. A hipotézis alapja, hogy a víz túlhűtve egy sűrűbb (HDA) és egy hígabb (LDA) üveges fázist képez. Számítógépes szimulációval az alsó kritikus pont meghatározható, kihasználva hogy a Widom-vonal a kritikus pont felett (a szuperkritikus állapotban) azoknak a pontoknak a helye, ahol a második deriváltak (izoterm kompresszibilitás, izobár hőtágulás) szélsőértéket vesznek fel.[42] Ahol ez a szélsőérték-viselkedés megszűnik, ott van a kritikus pont. Mivel ez a meghatározás rendkívül számításigényes, a TIP4P/2005 model Widom-vonalát[42] használtam fel arra, hogy a túlhűtött tartományban valamilyen szisztéma szerint válasszam ki a vizsgált pontokat. Korábbi eredmények alapján feltételeztem, hogy ebben a tartományban a TIP4P/2005 és a BK3 modell tulajdonságai nem nagyon különböznek.[14] Ilyenformán a választott pontokat a Vega és munkatársai által meghatározott Widom-vonal *p*-*T* diagramján keresztül definiáltam (30. ábra).

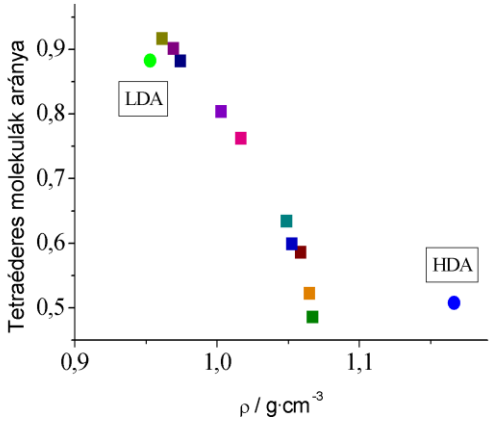
A Widom-vonal jelenlétére a sűrűség hőmérsékletfüggésében (30. ábra), valamint a tetraéderesség és a hidrogénkötések sűrűségfüggésében (31-32. ábrák) bekövetkező kismértékű trendváltozások utalnak. A gyenge törések lehetnek a Widom-vonal létének jelei, azonban mivel igen kicsi változásról van szó, ennyiből nem lehet eldönteni; további vizsgálatok lennének szükségesek különböző Widom-vonalon keresztbe vett állapotsorozatokkal, viszont ennyi állapot létrehozása a használt modell polarizálhatósága miatt nagy számításigényt jelentene.



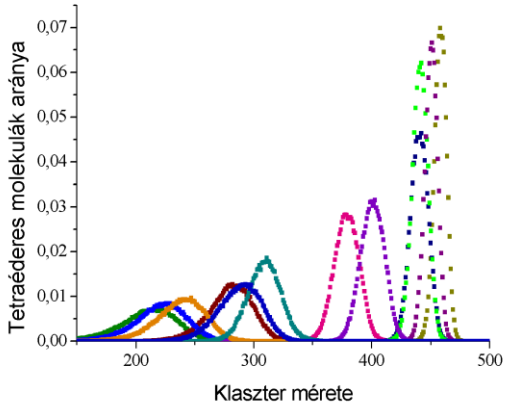
30. ábra: A vizsgált víz-rendszerek a nyomása (négyzetek) és sűrűsége (körök) a hőmérséklet függvényében



31. ábra: A hidrogénkötések a sűrűség függvényében – a színek a 30. ábráéival egyeznek meg a vizek esetén, a körök a jelölt üveg-állapotokat jelzik



32. ábra: A tetraéderesség a sűrűség függvényében – a színek a 30. ábráéival egyeznek meg a vizek esetén, a körök a jelölt üveg-állapotokat jelzik

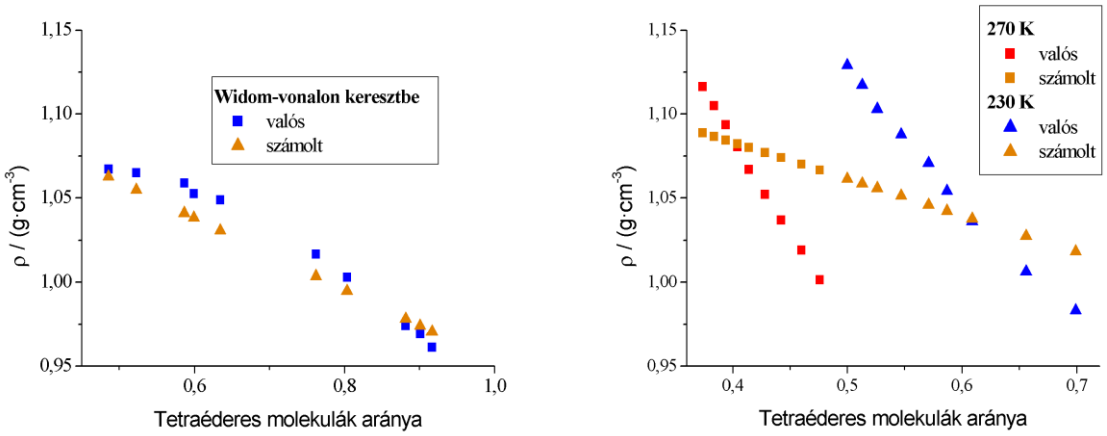


33. ábra: A tetraéderes klaszterek eloszlása – a színek a 30-32. ábrákéival megegyezően jelölik az egyes állapotokat

Sokszor feltételezték, hogy a víz sűrűbb és hígabb vagy rendezetlenebb és rendezettebb tartományok keveréke lenne.[3,43] A víz sűrűségéhez képest egy kisebb és egy

nagyobb sűrűségű állapot szükséges ahhoz, hogy ezt a hipotézist megvizsgálhassuk. Erre alkalmasak az LDA és a HDA fázisok. Előbbiben túlnyomóan tetraédereshez közeli az elrendeződés, utóbbi egy összenyomott folyadék vagy egy nagyon torz jég III kristály szerkezeteként jelenik meg. A meghatározott tetraéderes elrendeződések számának arányában véve az LDA sűrűséget és a nem-tetraéderes elrendeződések arányában a HDA sűrűséget kiszámolható egy sűrűségérték, ami összevethető a folyadékfázis szimulációbeli sűrűségével. Azt kaptam, hogy általában nem volt egyezés, kivéve a Widom-vonalon keresztben felvett állapotokat. Ezt a tulajdonságot tervezem más tetraéderességi levágási paraméterekkel is megvizsgálni.

Matsumoto is vizsgálta a hidrogénkötések jellegét abból a szempontból, hogy tekinthetjük-e a vizet LDA és HDA csoportok keverékének.[27] Ő arra a következtetésre jutott, hogy nem, mert a változások folytonosak, nincs drasztikus trendváltás és inhomogenitás sem a rendszerben.



34-35. ábrák: A számolt és a valós sűrűség a tetraéderesség függvényében a Widom-vonalon keresztbe vett fentebb vizsgált állapotokra illetve a 230 K és 270 K hőmérsékletű nyomássorozatokra (3200 bar-tól 400 bar-onként csökkentve 1 bar-ig)

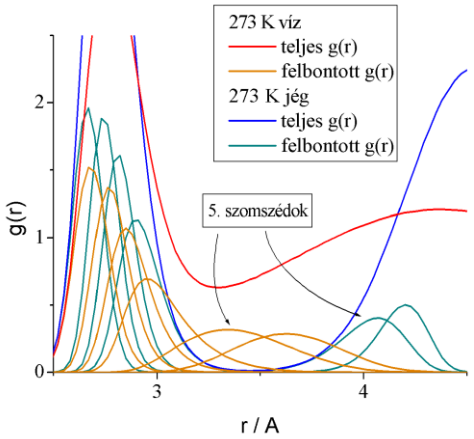
IV.5. A párkorrelációs függvény felbontásai

Tudományos diákköri dolgozatunkban Varga Imre Károllyal elkészítettük a párkorrelációs függvény felbontását az első, második, stb. szomszédok szerinti járulékokra.[15] Ez adta a kiindulási pontot ahhoz, hogy elkészítsem többféle felbontását is a függvénynek. Előző dolgozatunkban elsősorban az OO párkorrelációs függvényeken az első és a második maximum közötti részre, az ötödik szomszéd helyzetére voltunk kíváncsiak. Az ötödik

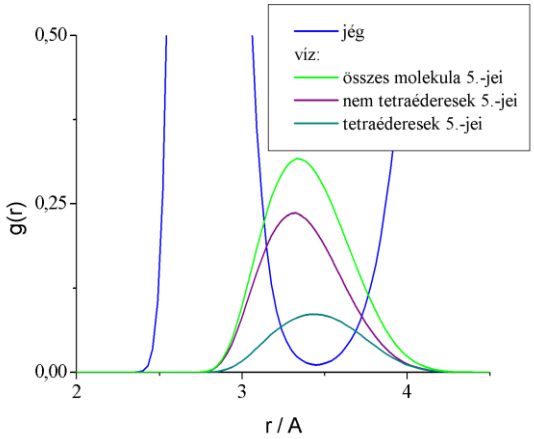
szomszéd kulcsszerepét a sűrűség anomáliában már régen felismerték.[44,45] A diákköri dolgozatunkban megmutattuk, hogy míg az ötödik szomszéd a jégben teljes egészében a második maximumhoz ad járulékot, a víz esetében köztes helyet foglal el.[15]

A 36. ábrán összehasonlítom a 273 K hőmérsékletű víz és jég párkorrelációs függvényét szomszédok sorrendje szerint felbontva. A grafikonon látható a két teljes függvény is, ami a szomszédok járulékainak az összege. A jég első csúcsa által meghatározott első koordinációs szférában a vízmolekulák 39 %-ának csak három, 50 %-nak négy, 7 %-nak öt és 4 %-nak hat szomszédja található meg. Látható, hogy a víz ötödik és hatodik szomszédja a jég függvényének minimuma körül tartózkodik legvalószínűbben. Az ötödik szomszéd esetén ez a víz minimumát is jelenti, vagyis az első és a második koordinációs szféra között mozogva az első és a második maximumhoz is ad hozzájárulást. Ennek vizsgálatára szétbontottam az ötödik szomszédokat a központi molekula tetraéderessége valamint az attól vett távolságuk szerint.

A központi molekula tetraéderessége alapján szétbontva a párkorrelációs függvényt (37. ábra), ismét azt kaptam, hogy a tetraéderes molekuláknak az ötödik szomszédja inkább a párkorrelációs függvény második maximumához ad hozzájárulást, a közelebbi részt nagyrészt a nem tetraéderes molekulák ötödik szomszédjai adják. Látható, hogy a tetraéderes molekulák ötödik szomszédjának várható értéke távolabb esik, mint a nem tetraédereseké. A tetraéderességet itt is a szigorúbb **cut4**: QD_{cut} = 0,0024 kritériummal definiáltam.



36. ábra: A 273 K, 1bar állapotú víz és jég szomszédok szerint felbontott parciális párkorrelációs függvénye

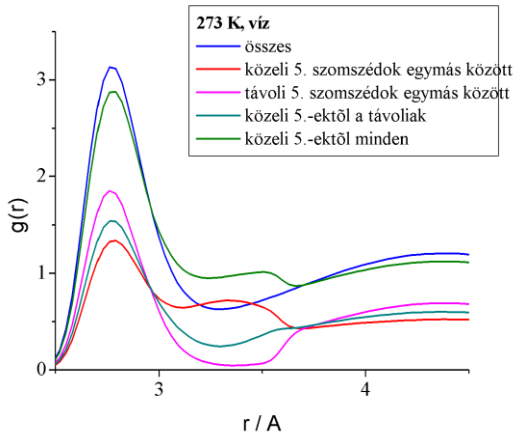


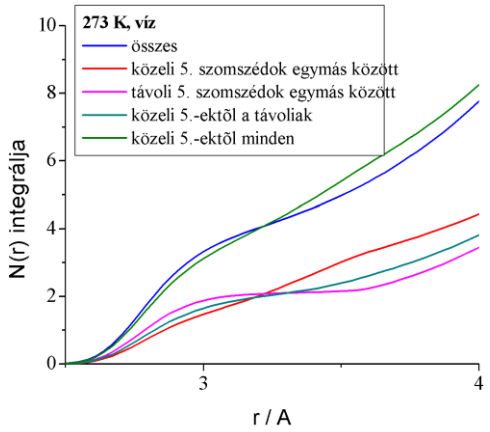
37. ábra: A 273 K, 1 bar állapotú víz parciális párkorrelációs függvényének ötödik szomszéd által adott hozzájárulásának felbontása a központi molekula tetraéderessége szerint

Az ötödik szomszéd helyzetének vizsgálatára a központi molekulától való távolsága szerint szétválasztottam a molekulákat. Egy ötödik szomszédot akkor nevezek közelebbinek, ha az adott konfigurációban a központi molekula – ötödik szomszéd távolságok növekvő sorba rendezésével az első felébe esik. Megkülönböztettem ez alapján közelebbi és távolabbi ötödik szomszéddal rendelkező molekulákat valamint közelebbi és távolabbi ötödik szomszédokat. (Ezeket szétválaszthatjuk aszerint is, hogy hány molekulának közelebbi illetve távolabbi ötödik szomszédjai, ezt ebben a dolgozatban nem tárgyalom.) Ez az önkényes csoportosítás a víz szerkezetének mélyebb megértését szolgálja.

A 38. ábrán láthatóak a különbözőképpen felbontott párkorrelációs függvények, a 39. ábrán pedig a részecskesűrűségek integrálva az adott távolságig. A közeli ötödik szomszédokat (piros) ábrázolva látható, hogy általában ezek között van egy a közeli ötödik szomszéd távolságának megfelelő helyen. A távoliakat ábrázolva (rózsaszín) pedig az állapítható meg, hogy ezeknek van ugyanilyen fajta szomszédjuk a távolabbi ötödikek távolságának megfelelő helyen. Ez abból eredhet, hogy az ötödik szomszédok a jellemző távolság miatt kölcsönösen egymás ötödik szomszédjai lennének. Érdekes, hogy a közeli ötödikek $g(r)$-jének legközelebbi csúcsát kicsivel több távoli ötödik alkotja, mint közeli, azonban mindkettő értékénél több távolabbi ötödik alkotja a távolabbi ötödikek első csúcsát. A távoli ötödikeknek egymás között szinte nincs szomszédja az ötödikek átlagos helyénél, csak a távolabbi részénél.

A közeli ötödikeknek a teljes $g(r)$-jét mutatva (sötétzöld) érdekes, hogy azok első maximuma valamivel alacsonyabb az összes molekula teljes $g(r)$-jénél, a minimum helyett pedig egy plató jelenik meg. Ennek oka lehet, hogy a közelebbi ötödik létrehozott egy „sűrűsödést” a központi molekulája környezetében, de ez csak lokális, ekörül már egy kisebb „ritkulása” jelenik meg a víznek, így nem alakulnak ki jellemzően különböző sűrűségű részek.





38-39. ábrák: Az ötödik szomszédok helyzete szerint felbontott párkorrelációs függvények illetve integrált részecskesűrűségek

V. Tervek

A jövőben tervezem megvizsgálni az ötödik szomszédok geometriáját alaposabban. Céljaim között szerepel a közeli ötödik szomszédok jellemző elhelyezkedésének megállapítása, különösen a hidrogénkötésben résztvevők esetén. Megvizsgálnám, hogy a közeli ötödikek alkotnak-e valamilyen hálózatot, klasztereket, vagy szétszórva találhatóak meg. Terveim között szerepel még a szomszédok időfejlődésének kiszámítása, az első négy szomszéd helyhez kötöttségének és az ötödik szomszédok eltérő mozgékonyságának vizsgálata.

Szakdolgozat összefoglaló

Tetraéderesség és hidrogénkötés: vizsgálatok a víz széles állapotjelző tartományában a BK3 modell felhasználásával

Székely Eszter, kémia alapszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Baranyai András DSc**
ELTE TTK Fizikai Kémiai Tanszék

A BK3 vízmodellt[1] használva tanulmányoztam a víz szerkezetét. A tetraéderességet és a hidrogénkötéseket külön vizsgálva megállapítottam, hogy az oxigén-oxigén alrács tetraéderessége sokkal érzékenyebb a külső állapotjelzők változására, mint a hidrogénkötés. Bár mindkét szerkezeti jellemző számítása önkényes meghatározásokon alapul, a trendeket ezeknek a kritériumoknak az ésszerű határokon belüli változtatása nem befolyásolja. Egyértelműnek látszik, hogy a hőmérséklet csökkenése a sűrűséget is csökkenti, ami kedvez a tetraéderesség kialakulásának, ahogy a szabályos hexagonális jégben is a víznél kisebb sűrűség az optimális. A hőmérséklet és a nyomás növelése viszont növeli a fázisok sűrűségét azáltal, hogy az ötödik szomszéd molekulák egy része bemozdul az első koordinációs szférába. Ez a bemozdulás viszont torzítja a tetraéderes koordinációt, de a hidrogénkötések számát nem csökkenti számottevően.

A Widom-vonalon áthaladva csak igen kismértékű változást figyeltem meg a tetraéderes molekulák, illetve a hidrogénkötések arányában. Ez alapján nem tudom biztosan eldönteni, hogy ez a jellegzetes határ létezik-e, mivel lehet, hogy csak a számítógépes szimuláció nem tudja bemutatni a kismértékű változásokat eléggé. A döntéshez szükség lenne további vizsgálatokra, például több állapotsorozatot nézni a feltételezett Widom-vonalon keresztül, ez azonban nagy mennyiségű számítást igényelne, ami a BK3 modell polarizálható jellege miatt igen időigényes. A keverékmodell hipotézis vizsgálatára megpróbáltam a víz sűrűségét előállítani az LDA és a HDA fázisok sűrűségének keverékeként, az LDA-ét a tetraéderesség arányában véve. A Widom-vonalon keresztül vett állapotokra egyezett a valós sűrűségértékekkel a számításom eredménye, de máshol nem. Valószínűsítem, hogy a túlhűtött víz nem heterogén fázisok keveréke, a jellemzők fokozatosan változnak, de tervezem még más tetraéderességi paraméterekkel is megvizsgálni ezt a feltételezést.

Bemutattam néhány eredményt az ötödik szomszédok helyzetét vizsgáló jelenlegi tanulmányomból is. Megmutattam, hogy a tetraéderes molekulák esetén távolabb helyezkedik el, mint a nem tetraéderes koordinációjúak esetén. Megállapítottam, hogy egyes esetekben a távolságban ötödik szomszédmolekula adja az egyik hidrogénkötést. Vizsgáltam továbbá az ötödik szomszédok távolsága alapján szétbontott parciális párkorrelációs függvényeket is.

[1] Kiss, P. T., Baranyai, A., *J. Chem. Phys.*, **138**, 204507 (2013)

Summary

Tetrahedrality and hydogen bonds: studies in a wide range of water's state phase using the BK3 model

Ms. Eszter Székely, BSc student in Chemistry

Place of diploma work: Physical Chemistry Department, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Place of defence: Physical Chemistry Department

Supervisor(s): **Mr. András Baranyai**, professor
Physical Chemistry Department, Eötvös University

I examined the structure of water using the BK3 water model[1]. I studied the tetrahedrality separately from the hydrogen bonds and I found that the tetrahedrality is much more sensitive to the changes in the state variables than the number of the hydrogen bonds. Although the criteria for both characteristics are arbitrary, the trends would not change if we modified the criteria within a sensible range. It is clear that by lowering the temperature the density gets smaller, too, which helps to increase tetrahedrality. In the other way, by increasing the temperature or the pressure the density grows as one part of the fifth neighbour molecules moves to the first coordination zone. Also, this movement of the fifth neighbours triggers the decrease of the tetrahedrality but it does not really affect the number of hydrogen bonds.

I found little change in the tetrahedrality and in the portion of the hydrogen bonds crossing the Widom line. The existence of the Widom line cannot be decided from this as it is possible that only the computer simulation cannot show the subtle changes. In order to draw such a conclusion, more trajectories crossing the Widom line should be studied but it would require too much computer simulation time as the BK3 model is polarizable. I also tested the water as a „mixture" of the LDA and HDA phases. I tried to reproduce the density of the phases by multiplying the fraction of tetrahedral molecules with the LDA density and multiplying the non-tetrahedral part with the HDA density. I got no match with the exception of the state points crossing the Widom line. In all probability, there is no heterogeneity in water. Properties are changing continuously. I plan to study this hypothesis with other cutoff parameters in tetrahedrality.

I showed some results of my ongoing research on the arrangements of the different fifth neighbours. By studying the position of the fifth neighbours I found that the tetrahedral molecules have their fifth neighbours further than their nontetrahedral counterparts. I showed that in some cases the fifth neighbours have better parameters for the hydrogen bond's criteria than the fourth ones and they can even produce one of the hydrogen bonds. I also studied the partial paircorrelation functions and decomposed it as the contributionsof different types of fifth neighbors.

[1] Kiss, P. T., Baranyai, A., *J. Chem. Phys.*, **138**, 204507 (2013)

Irodalomjegyzék

[1] M. Chaplin, http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html
[2] P. T. Kiss and A.Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **140**,154505 (2014)
[3] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature*, **360**, 324 (1992)
[4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Srtaatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**,6269 (1987).
[5] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000)
[6] S. W. Rick, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6085 (2004)
[7] T. Bryk and A. D. J. Haymet, *Mol. Simul.*, **30**, 131 (2004)
[8] C. Vega, M. Martin-Conde, and A. Patrykiejew, *Mol. Phys.*, **104**, 3583 (2006)
[9] C. Vega and J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Phys.*, **13**, 19663 (2011)
[10] M. Lísal, J. Kolafa, and I. Nezbeda, *J. Chem. Phys.*, **117**, 8892 (2002)
[11] P. T. Kiss and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 204310 (2009)
[12] P. T. Kiss and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054106 (2011)
[13] P. T. Kiss, A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **138**, 204507 (2013)
[14] J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234505 (2005)
[15] E. Székely, I. K. Varga, Tetraéderesség és hidrogénkötések – a víz szerkezetének vizsgálata a BK3 modell felhasználásával (2015)
[16] R. L. McGreevy, A. Baranyai, and I. Ruff, *Phys.Chem.Liquids*, **16**, 47 (1986)
[17] S. Nosé, Mol. *Phys.*, **52**, 255 (1984)
[18] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384
[19] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **87**, 1117 (1996)
[20] D. Rozmanov and P.G. Kusalik, *Phys. Rev. E*, **81**, 56706 (2010)
[21] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (University Press, Oxford, 1987)
[22] P. T. Kiss, P. Bertsyk, and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.*, **137**, 194102 (2012)
[23] Z. Yan, S.V. Buldishev, P. Kumar, N. Giovanbattista, P.G. Debenedetti, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E*, **76**, 051201 (2007)
[24] J. R. Errington and P.G. Debenedetti, *Nature*, **409**, 318 (2001);
[25] J. R. Errington, P.G. Debenedetti, and S. Torquato, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 215503 (2002)
[26] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5750 (1998)
[27] M. Matsumoto, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 017801 (2009)
[28] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys.Rev. B*, **28**, 784 (1983)
[29] A. Baranyai and I. Ruff, *J. Chem. Phys.*, **85**, 365 (1986)
[30] A. Baranyai ,A. Geiger, P. R. Gartrell-Mills, K. Heinzinger, R.L. McGreevy, G.Pálinkás, and I. Ruff, *JCS Faraday Trans. II*, **83**, 135 (1987)
[31] .R. L. McGreevy, A. Baranyai and I. Ruff, *Acta Chim.Hung.*,**125**, 717 (1988).
[32] .N. Musolino and B. L. Trout, *J. Chem. Phys.*, **138**, 134707 (2013)
[33] W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920) 1419-1433
[34] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond, (IUPAC Recommendations, 2011) http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8308x1637.pdf
[35] D. Laage and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 14230 (2008)
[36] R. Kumar, J. R. Schmidt and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.*, **126**, 204107 (2007)
[37] J. P. Hansen and I. R McDonald, *Theory of simple liquids*, (Academic Press, 1986, London)
[38] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Srtaatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987)

[39] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983)
[40] Kiss Péter: Transzferábilis vízpotenciál szisztematikus fejlesztése molekuláris szimulációkhoz, 101. oldal, (Budapest, 2014)
[41] P. Paricaud, M. Predota, A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244511 (2005)
[42] J.L.F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **133**, 234502 (2010)
[43] W.K. Röntgen, Ann. Phys., **281**, 91 (1982); H.Whiting, *A Theory of Cohesion*, (Harvard University Press, Cambridge,1884)
[44] A.H. Narten and H. A Levy, *Science*, **165**, 447 (1969)
[45] F.Sciortino, A. Geiger, and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3452 (1990)