

Pálinkás Gábor

az MTA levelező tagja

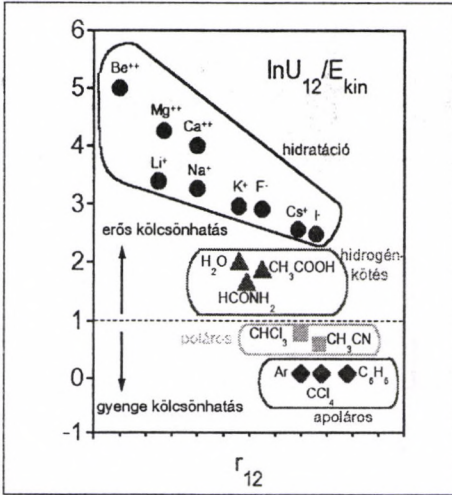
MOLEKULÁRIS OLDATKÉMIA

A rácsmodellektől a molekuladinamikai
konfigurációkig

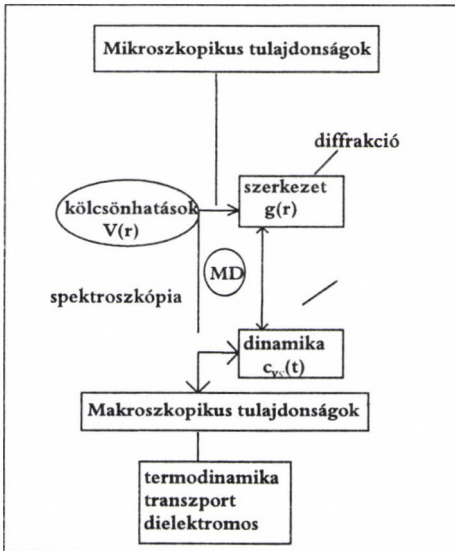
Elhangzott 1996. március 19-én

Amikor egy oldószerben sót oldunk, a jelenségek egy széles tárát figyelhetjük meg. Megváltoznak az oldószer tulajdonságai, és az oldatot jellemző új tulajdonságok is megjelennek. A változás megfigyelhető mikroszkopikus molekuláris méretekben – megváltozik az oldószer szerkezete –, fellép a solvatáció jelensége – az oldott anyag koordinálja és orientálja környezetében az oldószer-molekulákat –, és megváltozik az oldószer-molekulák dinamikája is. De megfigyelhető a változás makroszkopikus szinten a termokémiai vagy transzporttulajdonságok változásában, a többlettulajdonságok megjelenésében is.

A változás oka, tudjuk, az oldott anyag molekuláinak kölcsönhatása az oldószer-molekulákkal és tömény oldatok esetében saját molekuláival is. Egy folyadék szerkezetét és dinamikáját két hatás, a molekulák kölcsönhatása és a hőmozgás versengése alakítja ki. Az 1. ábrán e két hatás átlagos energiájának hányadosát tüntettem fel logaritmikus skálán, különböző molekulapárok esetében, egy kivételével szobahőmérsékleten, közelítőleg a párok kontakt távolságának a függvényében. Minél nagyobb ez a hányados egynél, annál nagyobb lokális rendeződés várható az adott folyadékban. Az ábra felső részében ion-víz kölcsönhatások, lejjebb a hidrogénhidás oldószerek, víz, alkoholok, amidok,



1. ábra



2. ábra

végül poláros és apoláros folyadékok molekulapárjainak energiaviszonyai láthatók. Az ábra alapján megérthető, hogy folyadékállapotban a molekulák lokális rendezettségének mértéke széles skálán mozoghat, kezdve a molekulák alakjától, a tisztítóerők által meghatározott véletlenszerű illeszkedéstől, egészen az erős vonzó kölcsönhatások hatására létrejövő hosszú élettartamú, együtt mozgó molekulahalmazokig, asszociátumokig.

Az oldódáskor fellépő jelenségekkel és azok molekuláris értelmezésével foglalkozó tudományterület az oldatkémia. Ez az a tudományterület, amelynek kérdései az elmúlt több mint negyedszázad alatt foglalkoztatottak. Ez alatt az idő alatt számos oldószer és oldat szerkezetét tanulmányoztuk munkatársaimmal kísérleti úton, és modelleztük szerkezetét és dinamikáját elméleti úton. A pályám kezdetétől fogva izgattak az oldatkémia olyan fundamentális fogalmai, mint a hidrogénhidás oldószerek és elegyek szerkezete, az ionhidratáció és -szolvatáció, az ionok szerkezet-építő és -romboló hatása és a hidrofób hidratáció.

A molekuláris oldatkémia az oldatok szerkezetét, dinamikáját és makroszkopikus tulajdonságait a molekulák kölcsönhatása alapján vezeti le

(2. ábra). A kölcsönhatásokat a kvantumkémiai módszerekkel számíthatjuk, kísérleti evidenciákkal a molekulautköztetési kísérletek szolgálhatnak, mind a szerkezet, mind a dinamika az anyag és sugárzás kölcsönhatásának analízisével tanulmányozható.

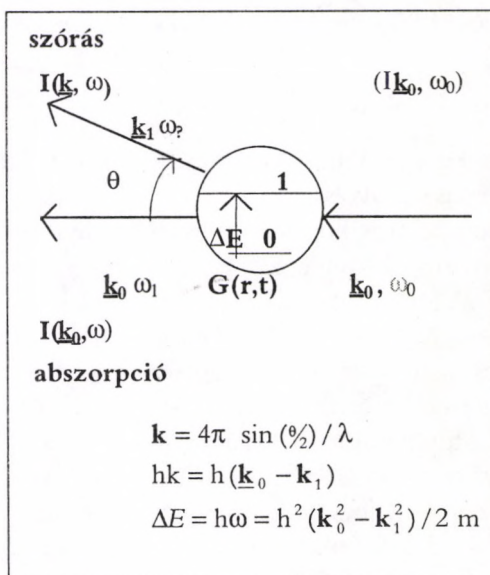
Az oldatok szerkezetéről a diffrakciós kísérletekből nyerhetünk információt, a molekulák mozgásformáiról, korlátozott translációs és rotációs szabadsági fokokról, az intermolekuláris kölcsönhatások miatt perturbált rezgéseikről, a mozgásformák karakterisztikus idejéről a különböző spektroszkópai módszerek, az optikai, az NMR, az ultrahang- és dielektromos spektroszkópia szolgáltat kísérleti adatokat. A makroszkopikus tulajdonságokról termokémiai, transzport és elektromos mérésekkel szerezhetünk információt.

A molekuláris szinten a molekulák kölcsönhatási energiái a centrális mennyiségek. A folyadékok szerkezete valószínűségi sűrűség-függvényekkel, páreloszlásfüggvényekkel jellemezhető; egy páreloszlásfüggvény $g(r)$ annak a valószínűségével arányos, hogy egy kiválasztott részecskétől adott távolságban találunk egy másikat. A molekulák mozgása időkorrelációs függvényekkel írható le. A kölcsönhatás-szerkezet-dinamika kapcsolatok felderítésének a módszere a modellezés.

Az 1960-as években folyadékdiffrakciós vizsgálatok csak néhány kutatócsoportban, az Egyesült Államokban, Olaszországban, Angliában, Hollandiában és Ukrajnában folytak. Számos metodikai kérdés megoldása állt előttünk a munkánk kezdetén. A folyadék röntgendiffrakciós kísérleti technika Lengyel Sándorral és Hajdú Ferencsel történt meghonosítása után atomok, ionok koherens és Compton-szórásai függvényeit kellett kiszámítanunk, kísérleti korrekciós függvényeket kellett kidolgoznunk, pontosítani kellett a folyadékok szerkezetét jellemző páreloszlásfüggvények és a röntgendiffrakciós kísérleti szórásfüggvények kapcsolatát megadó elméletet is.

Az utóbbi feladatok valamivel később megismétlődtek a folyadék-elektrodiffrakció esetében is, amelynek kísérleti megoldását intézetünkben Kálmán Erika és munkatársai valósították meg a világon egyedülállóan az 1973–1975 közötti években.

A 3. ábrán az anyag és sugárzás kölcsönhatásakor fellépő jelenségeket láthatjuk. Ha \mathbf{k}_0 hullámvektorú és ω_0 energiájú monokroma-



3. ábra

tikus sugárzással bombázzuk az anyagot, akkor a kölcsönhatás következtében rugalmas és rugalmatlan folyamatok is lejátszódnak. Fellép az abszorpció és szórás jelensége is. A jelenségeket a folyadék molekuláinak energiaállapotai és molekuláinak tér- és időfüggő páreloszlásfüggvényei határozzák meg. A $G(r,t)$ ún. Van Hoff-korrelációs függvény statisztikus rendszerek esetében olyan centrális jelentőségű, mint a kvantumrendszerek esetében a hullámfüggvény. A rugalmas szórás a szerkezet jellemzőitől függ, a rugalmatlan szórást vagy abszorpciót a rendszer dinamikája határozza meg. Mind a diffrakciós, mind a spektroszkópia-jelenségeket a $G(r,t)$ korrelációs függvény Fourier-transzformáltja, a rendszer dinamikus formfaktora határozza meg.

$$I(k, \omega) \sim S(k, \omega) = \int e^{i(kr - \omega t)} G(r, t) dr dt$$

	R / c	$\Delta E / E$
röntgen	$< \tau_v$	$\ll 1$
elektron	$< \tau_v$	< 1
neutron	$\sim \tau_v$	~ 1
$S(k) \rightarrow$	$G(r, 0) =$	$g(r)$
$\alpha, \beta \rightarrow$	$g_{\alpha, \beta}$	(r)
$S(k) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{k} \sum_{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \sin(kr) dk$		

4. ábra

merev, statikus állapotban észlelik, ellentétben a neutronsugárzással, amely a rendszer távolság- és energiaspektrumát is méri. Ezen alapszik a korszerű neutronspektroszkópia, amellyel ma már a molekulák vibrációs rezgései is tanulmányozhatók kondenzált fázisban.

A fentiek alapján a röntgen- és elektronszórás a folyadékok szerkezetére jellemző statikus strukturfaktort méri, és a korábban említett páreloszlás-függvények meghatározására alkalmas. Természetesen ha a rendszer több komponensű, mint molekuláris oldószerek és oldatok esetében, akkor a strukturfaktor a különböző párkölcsönhatások súlyozott összegét méri, amelyben a súlyokat az atomi szóráscentrumok szórási amplitúdóinak szorzatai képezik. Meg kell jegyezni, hogy az összeg felbontása általában nehézséget jelent a folyadékdiffrakciós adatok interpretálásában.

A modellezés megszokott volt pályám elején is. A modelleket számosságuk mellett az jellemezte, hogy a jelenségeknek csak egy szűk körét írták le. Létez-

A különböző sugárzásokat megkülönbözteti terjedési sebességük és energiacseréjük is az anyag molekuláival (4. ábra). A röntgenfotonok és elektronok egy 0,3 nm-es tartományon a molekulák vibrációs karakterisztikus idejénél nagyságrendekkel rövidebb idő alatt haladnak át, és energiájuk jóval nagyobb a rendszer energiaátmeneteinél. Ezért ezek a sugárzások a vizsgált rendszert

tek kölcsönhatási modellek, szerkezeti modellek, a molekulák mozgásállapotát folyadékfázisban leíró dinamikus modellek. Ezek a modellek egymástól elkülönültek, nem képeztek egységes egészet, a jelenségeknek csak egy szűk körét tudták magyarázni.

Ebben az időben uralkodó volt az az elképzelés, amely azt a tételt, hogy a folyadékok szerkezetét rövid távú rendezettség és hosszú távú rendezetlenség jellemzi, úgy értelmezte, hogy a folyadékok molekulái 10–100 molekulaátmérőjű, kissé relaxált rácsszerkezetű, rendezett halmazokba, klaszterekbe szerveződnek. A hosszú távú rendezetlenséget a halmazok felületén elhelyezkedő és a halmazok közötti monomer molekulák jelenlétével magyarázták. A folyadékok diffrakciós gyűrűinek diffúz jellege magyarázható volt a szerkezet mikrokristályos jellegével.

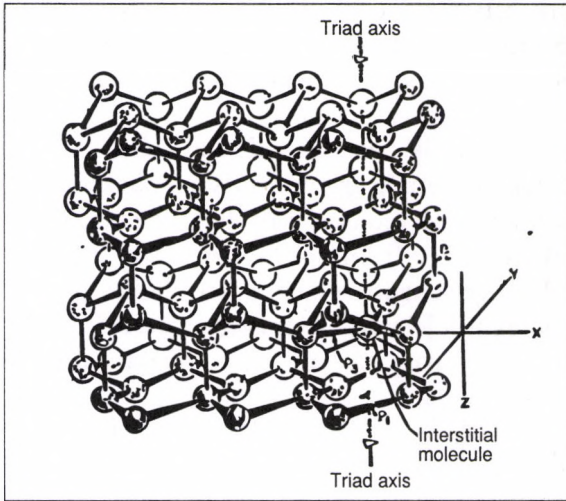
Az 1960-as években az oldatkémia egyik központi kérdése volt a víz szerkezetének a kérdése. Bár mindenki számára világos volt, hogy általában a folyadékállapotot rövid távú rendezettség és hosszú távú rendezetlenség uralja, a víz anomális tulajdonságai olyan konfliktust okoztak, amelyek akadályozták a két jellemző közti, a rövid távú rend és a hosszú távú rendezetlenség közti átmenet megértését.

Az egyik ilyen anomális tulajdonság a víz olvadáskor lejátszódó sűrűségnövekedés. Különös az is, hogy a folyadékállapot kiterjedt hőmérséklet-tartományon létezik. Ez hosszú távú erők jelenlétét sugallta. Igen kicsi a jég olvadáshője, ez csupán 15%-a a párolgáshőnek. Figyelemre méltó a víz kis kompresszibilitása is. A kompresszibilitás a repulzív erők mértéke. Talán a víz leganomálisabb tulajdonsága a nagy hőkapacitása, amely mintegy felére csökken mind olvadáskor, mind forráskor.

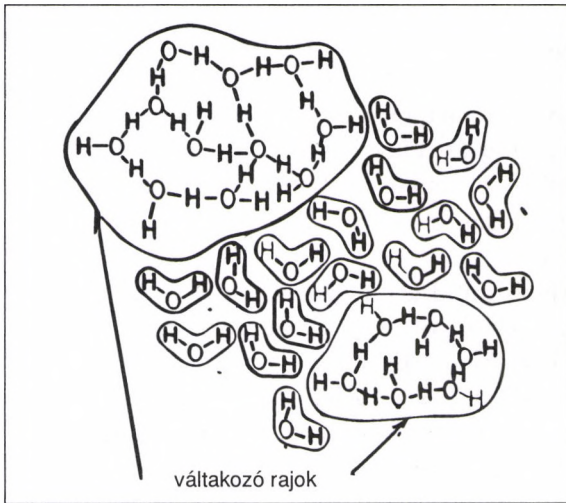
Ezek az anomális tulajdonságok mind azt sugallták, hogy a víz hosszabb távú rendezettséget örökölt a szilárdfázistól, mint a többi folyadék. Ezt a gondolatot tükrözte az 1960-as években kidolgozott nagyszámú szerkezeti modell mindegyike. A modellek egy részletes összefoglalója található Erdey Grúz Tibor 1971-ben megjelent könyvében. A számosságuk ellenére az akkori szerkezeti modelleknek volt néhány közös eleme.

Az egyik ilyen vonás volt az, hogy rövid távon, de néhány száz szomszédra kiterjedően, kisebb vagy nagyobb mértékben megőrzik a jég valamely módosulatának rendezett tetraédes szimmetriájú szerkezetét, és a rendezetlenséget a jól rendezett térfogatrészek, klaszterek közötti elszakadt hidrogénkötésekkel képelték el.

Ilyen volt az 5. ábrán látható a folyadék egész térfogatára kiterjedő rácsmo-
dell. A rácsból kiszakadt és a jégrács csatornáiban elhelyezkedő vízmolekulák, az ún. rácsközi vízmolekulák és a hibahelyek jelentették a rendezetlenség meg-



5. ábra



6. ábra

jelenését a modellben. Ilyenek voltak a klasztermodellek is, amelyekben a végső méretű, néhány száz molekulára kiterjedő, a jég valamely módosulatának szimmetriáját mutató, klaszterek közötti, elszakadt hidrogénkötések és a klaszterek felületéhez közel elhelyezkedő molekulák csökkenő, hosszú távú rendezettsége jelentette a rendezetlenség megjelenését a vízben.

Említésre érdemes még Némethy és Scherraga váltakozórajok-modellje magyar vonatkozása miatt, de azért is, mert talán ez a modell áll legközelebb a jelenleg általánosan elfogadott modellekhez (6. ábra). Ebben a klasztermodellben a vízmolekulák közvetlen környezetére a tetraédres szimmetria nem volt jellemző. Bár a klaszterekben domináns volt a molekulák négy hidrogénkötése, 3, illetve 2 hidrogénkötésű molekulák is előfordultak a klaszterek belsejében. A váltakozó méretű rajok a monomerek tengerében

úsztak. Erre a modellre is jellemző volt a kétállapotú vízmolekula, a kötött és szabad vízmolekulák előfordulása.

Bár elképzelésünk a víz szerkezetéről az elmúlt negyedszázad alatt megváltoztak, a rácsmodellek tudományos jelentőségét nem szabad lebecsülnünk. Kísérleti tényekre épültek, és egy-egy anomális tulajdonságot kvantitatív

magyarázni lehetett segítségével. Az elszakadt hidrogénkötés fogalma is kísérleti spektroszkópiai tényre épült.

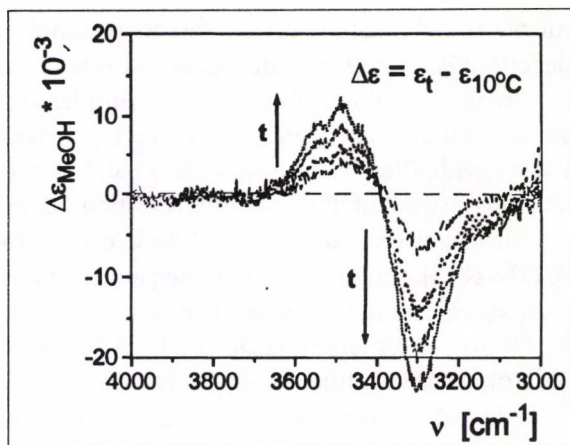
Az 7. ábrán a víz infravörös OH-nyújtási sávjának differenciaspektrumát láthatjuk a hőmérséklet függvényében a 10 °C hőmérsékleten felvett sávhoz viszonyítva. A jégben a rezgés sávja 3200 cm⁻¹-nél jelenik meg, a gőzfázisú molekula sávja 3755 cm⁻¹

hullámszámnál jelentkezik. A molekula nyújtási rezgéseinek sávjában gőz–folyadék fázisátmenetkor előálló vöröseltolódás jellemzője a hidrogénhidas folyadékoknak. Folyadékállapotban, alacsony hőmérsékleten a sáv helye 3300 cm⁻¹, de nagyfrekvenciás oldalán egy váll figyelhető meg. A hőmérséklet növelésével a nagyfrekvenciás járulékok intenzitása nő, a kisfrekvenciásé csökken. Ennek a ténynek a magyarázatára épült számos kétállapotú vízmodell, és épült az elszakadt hidrogénkötések fogalma. Itt kell megemlítenem, hogy az oldószer említett sávjai nemcsak a hőmérséklet hatására tolódnak el, de megfigyelhető a jelenség oldott anyagok hatására is, amely effektus alapozott meg olyan fogalmakat, mint az ionok szerkezetépítő és romboló hatása.

A spektrum intenzitásváltozásának analízisével egyszerű becslés volt tehető az elszakadt hidrogénkötések számára, a szabad vízmolekulák molarányára. Ezen becslés szerint a szabad molekulák száma növekszik a hőmérséklet növekedésével, 0–100 °C fok között, azonban az ilyen molekulák száma még a víz forráspontján sem haladja meg a molekulák 20%-át.

Elektrolitoldatok korai modelljeire az volt jellemző, hogy az oldószert kontinuumként kezelték. Ilyen volt a hidratáció Born-féle modellje vagy az elektrolitoldatok Debye–Hückel-modellje vagy az oldatok olyan rácsmodelljei, amelyekben az ionok oldatban, egy köbös relaxált rács pontjaiban helyezkedtek el a kontinuum oldószereben.

Ez idő tájt foglalkozta intenzíven az irodalmat az ionok osztályozása pozitívan-negatívan hidratálókra vagy szerkezetromboló és szerkezetépítő ionokra, aszerint, hogy az oldószere valamely tulajdonsága a nagyobb vagy az alacsonyabb hőmérsékleteken felvett értéke felé tolódott el az ionok hatására. Értel-



7. ábra

mezve az effektust azzal, hogy bizonyos ionok rendezettebbé, más ionok rendezetlenebbé teszik az oldószer szerkezetét a tiszta oldószerhez képest. Ezek a fogalmak rosszul definiáltak voltak, mindegyik szerző mást értett a fogalmak alatt. Ma már világos, hogy a nevezett fogalmak ellentmondásosak, és mindkét hatás egyidejűleg lejátszódik a vizes elektrolitoldatokban.

Változást jelentettek a modellezésben az 1960-as évek végén megindult számítógépes szimulációk a Monte-Carlo- és molekuladinamikai számítások. A '60-as évek végén és a '70-es évek elején Rahman és Stillinger megjelentette a víz szerkezetének és dinamikájának első molekuladinamikai számításait, és K. Heinzinger Németországban 1973-ban elkezdte tömény vizes elektrolitoldatok molekuladinamikai számításait.

1975 volt az az év, amikor magam is bekapcsolódtam az elektrolitoldatok molekuladinamikai modellezésébe K. Heinzinger meghívására, amely meghívást azért kaptam, hogy a diffrakciós kísérleti adataink alapján pontosítsuk a molekuladinamikai számításokat.

A számítógépes szimulációs módszerek elterjedése, a determinisztikus molekuladinamikai és a sztochasztikus Monte-Carlo-számítások eredményei, továbbá a folyadékdiffrakciós módszerek fejlődése szemléletváltozást hoztak létre a modellezésben. Úgy gondolom, hogy a két területen végzett munkánk eredményei hozzájárultak az említett szemléletváltozáshoz.

E szemléletváltozásnak két fontos eleme van. Az egyik annak a meggyőződésnek a megerősödése, hogy nincs elvi különbség az intermolekuláris és a kémiai kötést létrehozó erők között, a másik pedig az, hogy a folyadékokban a rendezetlenség lokálisan, már a molekulák közvetlen környezetében megjelenik, az intermolekuláris kötés geometriája torzult. Az intermolekuláris erők forrása is lényegében a molekulák, illetve fragmenseiknek Coulomb-kölcsönhatása. Az intermolekuláris kölcsönhatások három fontos típusa – a Van der Waals-kohézió, a hidrogénkötés, az elektronpár donor-akceptor kötés – közül talán a két utóbbi specifikus kölcsönhatás jellemzői között ismerhető fel legjobban a kémiai kötés két markáns attribútuma, az irányítottság és a sztöchiometrikus jelleg. A munkánk egyik fontos tárgyát képező hidrogénhid-kölcsönhatás egy rövid távú molekulafragmensekre lokalizált kohéziós erő, amely perturbálja a partnerek kémiai kötését. A hidrogénkötés a donor protonja és az akceptor magános elektronpárja közötti kölcsönhatás. Az erősségét a donor pillératomjának elektronegativitása, irányítottságát az elektronpár molekulapályája, sztöchiometriáját az akceptor magános elektronpárjainak száma határozza meg. A hidrogénkötés energiája ($10\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$) nagyságrendben a kémiai kötés energiája (H_2 436 kJ mol^{-1}) és a Van der Waals-kohéziós energiák ($1\text{--}2\text{ kJ mol}^{-1}$) között áll. Az A–H...B hidrogénkötésben a proton és a B akceptor távolsága Van der Waals-

sugaraik összegénél rövidebb, az A–H kémiai kötés megnyúlik, rezgési frekvenciája vöröseltolódást szenved a perturbáció hatására.

A modern felfogás szerint a kémiai és intermolekuláris kötés minőségi hasonlósága alapján beszélhetünk az intermolekuláris kötés geometriájáról, átlagos kötéstávolságról, kötésszögről és rezgési amplitúdóról vagy a kötés élettartamáról. A kötés rezgési amplitúdója (0,01–0,04 nm) és élettartama (0,1 ps–2 ns) azok a jellemzők, amelyeknek nagysága megkülönbözteti az intermolekuláris kötést a kémiai kötéstől. A folyadékok intermolekuláris kötéseit által szerveződő molekulahalmazok egészének átlagos geometriája azonban már nem értelmezhető a halmaz elemeinek hőmozgás okozta nagy amplitúdójú torziós mozgásai miatt. A szupramolekuláris szerveződésnek, a szupramolekuláknak geometriai leírását a molekulahalmazok egyidejű kötéseit által kifeszített hálók átlagos topológiai jellemzése helyettesíti. A kötéhálókat változékonyság jellemzi, méretük fluktuál, elemeik cserélődnek. A folyadékszerkezet geometriai modelljeit statisztikus modellek váltották fel.

Az oldószerek és oldatok molekuladinamikai modelljei minőségileg eltérnek a korábbi oldatkémiai modellektől abban, hogy a kölcsönhatásokat, a szerkezetet és a dinamikát egységesen modellezik, dinamikus modellek. A modell alapjaiban a molekulák kölcsönhatása áll, és ebből levezeti a rendszer összes tulajdonságát. Ez a levezetés a mai napig folyik, és az oldatok újabb és újabb tulajdonságai, egyensúlyi és nem egyensúlyi válnak számíthatóvá a kölcsönhatási energiákra alapozva. A molekuladinamika egy igen nagyszerű vonása, hogy a molekulák trajektóriáinak mozgásállapotának mindenkor ismeretében a jelenségek összefüggése szemléletessé, a molekulák láthatóvá tehető a számítógép segítségével, amint erre később példát is fogunk látni.

Néhány szót magáról a molekuladinamikai módszerről.

A molekuladinamikai szimulációk lényege elvileg igen egyszerű: a folyadék kiválasztott térfogatrészében a sűrűsége által meghatározott számú molekulát kölcsönhatási energiafüggvényekkel látunk el, és megoldjuk minden molekula klasszikus mozgásegyenleteit a többi által létrehozott potenciáltérben egy kis dt időre előre (8. ábra). A dt értékét úgy kell megválasztanunk, hogy ez kisebb legyen a rendszerben előforduló és tanulmányozni kívánt leggyorsabb mozgás karakterisztikus idejénél, és amely alatt feltételezhető, hogy a többi részecske potenciáltere állandónak tekinthető. Általában a dt időlépés femtosecundum nagyságrendű vagy ennél kisebb, ha flexibilis belső erőkkal rezgésre készített molekulamodellekkel dolgozunk. Így előáll a rendszer dt időközönkénti konfigurációinak sokasága. Számuk 50 000 és a több millió között lehet. Ezen a sokaságon a statisztikus fizika módszereivel a tulajdonságok különböző tér- és időátlagát vagy időfüggését is meghatározhatjuk.

$$m_i \frac{d^2 r_j(t)}{dt^2} = F_j(t)$$

$$F_i = - \frac{d}{dr_i} \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r)$$

$$I \frac{d\varpi_j(t)}{dt} = M_i$$

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = v_i(t)$$

$$\varpi_i = g(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$$

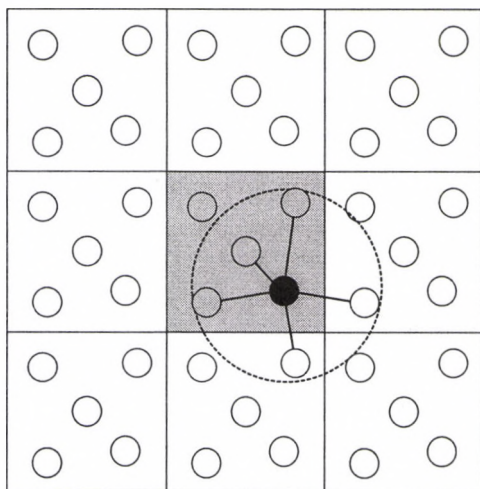
8. ábra

A határfeltételek megválasztásával a vizsgált rendszer modellezésének alapjául a molekulák különböző statisztikus sokaságát választhatjuk.

Különböző szellemes számítástechnikai módszerek léteznek a határfeltételek megvalósítására. Végezhetjük a szimulációt állandó összes energia, térfogat és részecskeszám mellett, biztosíthatjuk az állandó hőmérsékletet, nyomást vagy kémiai potenciált is.

Felvetődik a kérdés: mekkora legyen a kiválasztott térfogatrész, hány molekula trajektóriáját határozzuk meg? A modell molekuláinak számát felülről minden esetben a számítástechnikai lehetőségek korlátozzák. Mindenestre úgy kell megválasztanunk a modellrendszer méretét és a trajektóriák időbeli kiterjedtségét, hogy azok nagyobbak legyenek a részecskék korrelációs hosszánál, illetve a vizsgálni kívánt mozgás karakterisztikus idejénél.

A modellek részecskeszáma jelenleg 200–1000 között mozog, ami megfelel 2-3 nm oldalélű kocka alakú térfogatnak, és a számított molekulatrajektóriák hossza meghaladja 100-200 ps-ot. Kicsi a rendszer, rövid az idő? Számításokkal kimutatható, hogy számos szerkezeti és dinamikai tulajdonság pontos számításához elegendő, vannak azonban tulajdonságok, amelyek számításához nem elegendő.



9. ábra

A kis méret miatt és a falhatás elkerülésére a számításokat periodikus határfeltételek között végezzük.

Ezt úgy érjük el, hogy a központi térfogatrészt minden irányban tükröképeivel vesszük körbe, és a központi térfogatrészben elhelyezkedő bármely molekula azonos sugarú gömbön belüli részecskék potenciálterében mozog falhatás nélkül (9. ábra).

Másik kérdés: helyes-e, hogy klasszikus mechanikát használunk a rendszer trajektóriáinak előállítására (10. ábra)?

Szerkezeti tulajdonságok esetében erre a kérdésre a Broglie-hullámhossz és a molekulák karakterisztikus távolságának hányadosa alapján válaszolhatunk. Ha ez a hányados kisebb, mint egy, a rendszer jó közelítésben klasszikusnak tekinthető. Látható, hogy a hidrogén, hélium és talán a neon kivételével az oldatkémiában szerepet játszó folyadékok jó közelítésben klasszikusnak tekinthetők. A mozgásformák klasszikus vagy kvantumjellegének eldöntéséhez a termális energia Planck-állandóhoz mért viszonyát kell vizsgálnunk. Ez a hányados szobahőmérsékleten $2,5 \cdot 10^{-14}$ szekundum értéket vesz fel. A folyadék molekuláinak translációs és rotációs karakterisztikus idői ennél az értéknél 2 nagyságrenddel nagyobbak. A vízmolekula OH-nyújtási rezgésének periódusideje azonban 10^{-14} sec. Tehát flexibilis, rezgő molekulamodellek használata esetén a klasszikus számítást sok esetben kvantumkorrekcióval kell ellátni. Ez meg is történik például akkor, ha a víz vagy metanol belső energiájának és fajhőjének vibrációs járulékait számítjuk ki.

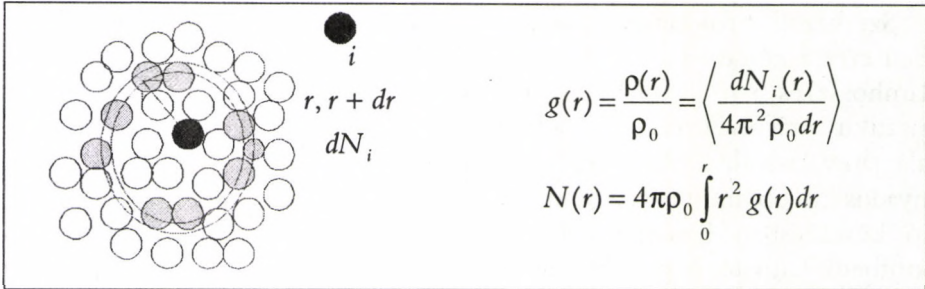
Néhány szót szeretnék még szólni a molekulamodellekről.

A számításokban biztosíthatjuk az egyensúlyi molekulageometriát merev kényszerekkel. Mód van arra is, hogy megengedjük a molekulageometria deformációját is, és szimuláljuk a molekula belső rezgéseit is. A molekula egyensúlyi geometriája körüli rezgéseket belső harmonikus vagy anharmonikus erők modellezésével állítjuk elő. Az erőállandók gázfázisú spektroszkópiai mérések normálkoordináta-analíziséből származnak. Ilyen molekulamodelleket használtunk a később bemutatandó víz, metanol és víz-metanol elegyek számításai során. Bár flexibilis molekulamodellek használata számítástechnikai nehézségeket jelent, nagy előnyük, hogy segítségükkel az oldószer-molekulák vibrációs spektruma is számítható, és tanulmányozható például az oldott anyagok, ionok hatása is a spektrumra.

Klasszikus vagy kvantummechanika?

SZERKEZET		
$\lambda = \left(\frac{2\pi h^2}{kTm} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \alpha \equiv \rho^{-\frac{1}{3}}$		
Folyadék	$T_1(K)$	Λ/a
H ₂	14,0	0,97
Ne	24,5	0,26
H ₂ O	273,2	0,08
CH ₄	90,7	0,12
N ₂	63,3	0,11
Ar	84,0	0,08
Na	371,0	0,05
Kr	116,6	0,05
DINAMIKA		
$\tau = \frac{h}{kT} = 2,5 \cdot 10^{-14} s$		

10. ábra



11. ábra

Dinamika

intramolekuláris rezgések
transzláció
rotáció

autokorrelációs függvények

$$c_{AA}(t) = \langle A(0)A(t) \rangle_r$$

spektrális eloszlás

$$c_{AA}(\omega) = \int e^{i\omega t} c_{AA}(t) dt$$

sebesség-autokorrelációs függvény

$$c_{AA} = \langle v(0)v(t) \rangle_r \quad D = \frac{1}{3} \int_0^\infty c_{vv}(t) dt$$

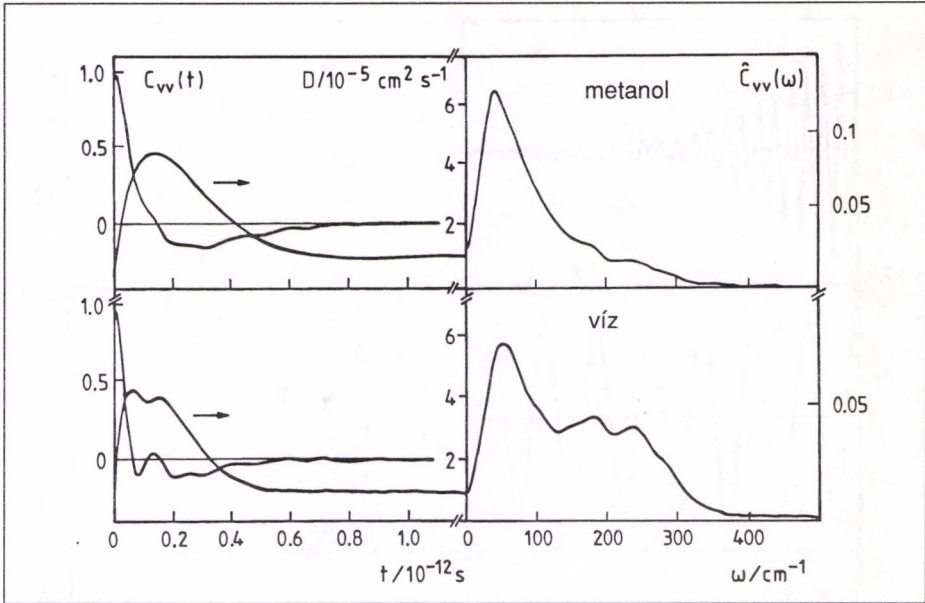
12. ábra

A páreloszlásfüggvények számítása a generált molekula-konfigurációk sokaságán egyszerű számítástechnikai feladat (11. ábra). Egyszerűen megszámloljuk a részecskék adott távolságban előforduló szomszédainak számát minden lehetséges részecsketípusra. Ezeket a számokat átlagoljuk az összes konfigurációra, ezzel előállt a pársűrűségek részecske- és időátlaga.

A molekulák dinamikájának számítása, mint említettem, időkorrelációs függvények segítségével történik (12. ábra). Az időkorrelációs függvényének Fourier-transzformáltja megadja a

dinamikai tulajdonság spektrális eloszlását. Tipikus példája az időkorrelációs függvényeknek a sebesség-autokorrelációs függvény.

A transzlációs szabadsági fokok autokorrelációs függvényéhez jutunk, ha a molekula tömegközéppontja sebességvektorának időkorrelációs függvényét állítjuk elő. A molekula öndiffúziós állandóját a Green–Kubo-reláció alapján az autokorrelációs függvény idő szerinti integrálja határozza meg. A sebesség autokorrelációs függvény Fourier-transzformáltja eredményezi a molekula transzlációs spektrumát, amely infravörös kísérleti adatokkal hasonlítható össze. A 13. ábra a metanol- és vízmolekulák sebesség-autokorrelációs függvényeit és transzlációs mozgásuk spektrumait mutatja be 3:1 víz-

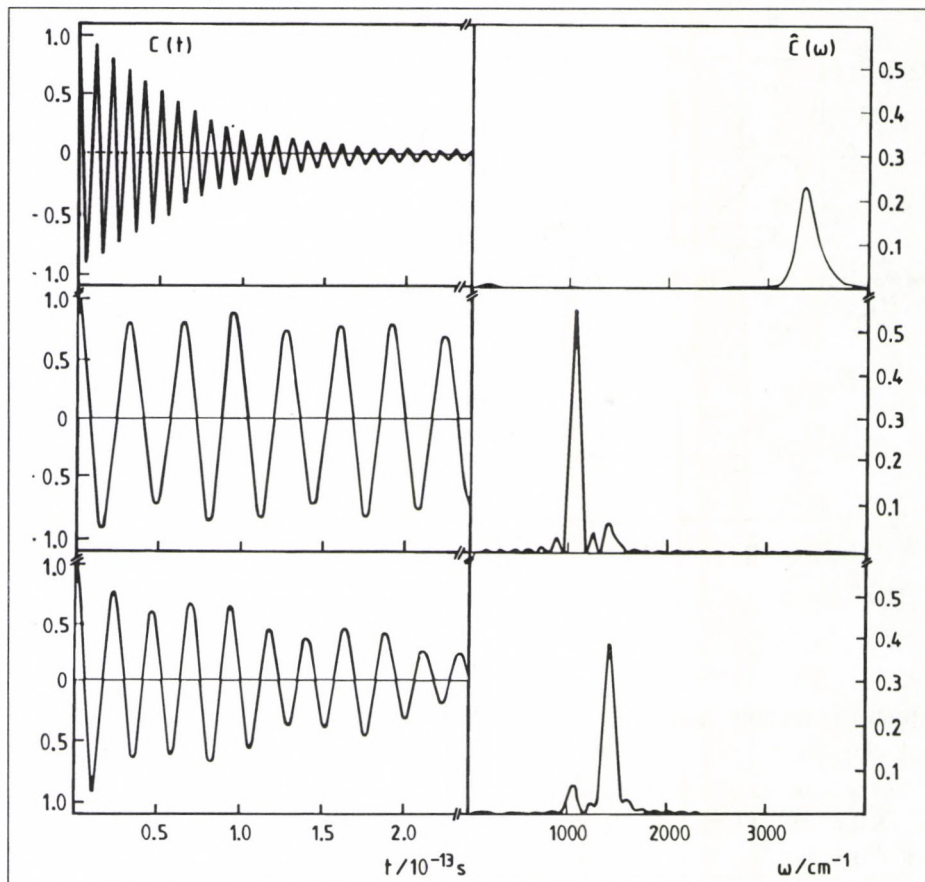


13. ábra

metanol elegyben, szobahőmérsékleten végzett molekuladinamikai számítások alapján.

Rezgő molekulamoddellel végzett szimuláció esetén közelítő normálkoordinátákat rögzítve a molekulához, előállíthatjuk a normálkoordináták sebesség-autokorrelációs függvényeit és a vízmolekula szimmetrikus/antiszimmetrikus nyújtási és hajlítási rezgéseinek spektrumát a modellben (14. ábra, metanol).

Korábban említettem, hogy a molekuladinamika egyik felmérhetetlen előnye dinamikus jellege. A másik az, hogy az átlagos, kísérletekkel összehasonlítható tulajdonságok számítása mellett, a koordináták és sebességek mindenkori ismeretében, a számított rendszerek molekuláinak a kísérlet által nem vagy csak pontatlanul mérhető egyedi tulajdonságai is számíthatóak. Így például megkülönböztethetők kationok, anionok hidrátszférájában vagy a tömbfázisban elhelyezkedő vízmolekulák és ezek járulécai egy adott tulajdonsághoz, de megkülönböztethetők például metanolban láncközi, láncvégi vagy monomer, hidrogénkötést nem alkotó molekulák is. Egyedi iontulajdonságok számításának minőségére mutat be példát a 15. ábra, amelyen egy- és kétértékű ionok hidratációs energiáit tüntetjük fel saját molekuladinamikai számításaink alapján (O), összehasonlítva azokat a kísérleti adatokkal (G) és a Born-modell alapján számított értékekkel (-).

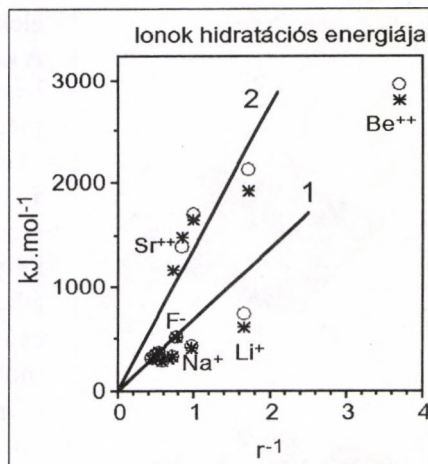


14. ábra

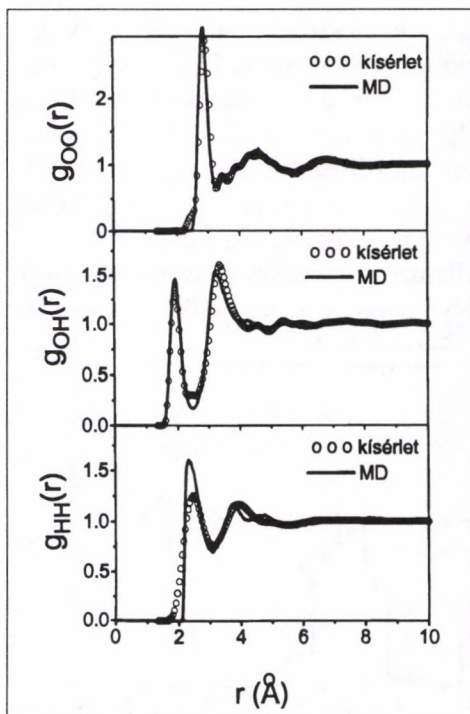
A következőkben az oldószerekben és oldatokban lokálisan megjelenő rendezetlenségre és a molekulák hosszú távú szerveződésére mutatok példákat saját munkáinkból. A példák molekulárisak lesznek, és alapjaik minden esetben szimulációkkal előállított molekula-konfigurációk voltak. A szimulációról csak annyit említek, hogy a rendszerek számos fizikai-kémiai tulajdonságának reprodukciója mellett a konfigurációkon számított szerkezeti függvények minden esetben jól megegyeztek a diffrakciós kísérletekben mért szerkezeti függvényekkel.

Ez utóbbira láthatunk példát a 16. ábrán, amely a vízmolekulák kísérleti és molekuladinamikai számításokkal meghatározott három az OO, OH és HH atomi páreloszlás függvényeit hasonlítja össze.

Kezdjük talán a példákat a vízmolekulák és az ionok elsőszomszéd-környezete szimmetriájának kérdésével vízben, illetve vizes elektrolitoldatokban. A korai vízmodellek többsége feltételezte, hogy vízben, a jéghez hasonlóan, a molekulák elsőszomszéd-környezete tetraédes szimmetriájú. A molekuladinamikai konfigurációk birtokában, az összes molekula koordinátájának ismeretében egyszerűen elvégezhető a szimmetriavizsgálat. Illeszszünk koordináta-rendszert a vízmolekulákhoz az origóval a tömegközéppontban. Legyen a z tengely iránya az antidipólus irányban, az y tengely erre merőlegesen a



15. ábra

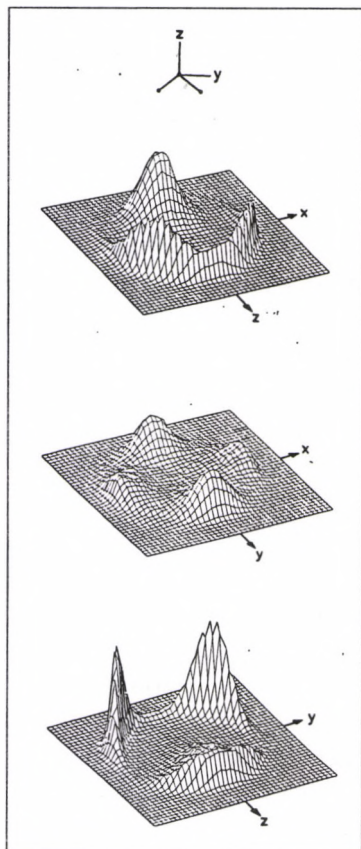


16. ábra

molekula síkjában és az x tengely merőleges a molekula síkjára. Vetítjük a koordináta-rendszer síkjaira a molekulák négy szomszédjának pozícióját, és átlagoljuk ezeket a vetületeket az összes molekulára. A szoba-hőmérsékletű víz molekuladinamikai modelljének három vetületeloszlását mutatja be a 17. ábra.

A vetületeloszlások tükrözik a tetraédes irányok kitüntettségét. Egy relaxált tetraédes szerkezet ezzel azonos eloszlásokhoz vezet. A felső ábra a szomszédok vetületeloszlását ábrázolja a molekula síkjában. A két csúcs a hidrogének irányába eső szomszédok vetületeivel, a harmadik a síkra merőleges magános elektronpár irányú szomszédok egybeeső vetületeivel azonosítható.

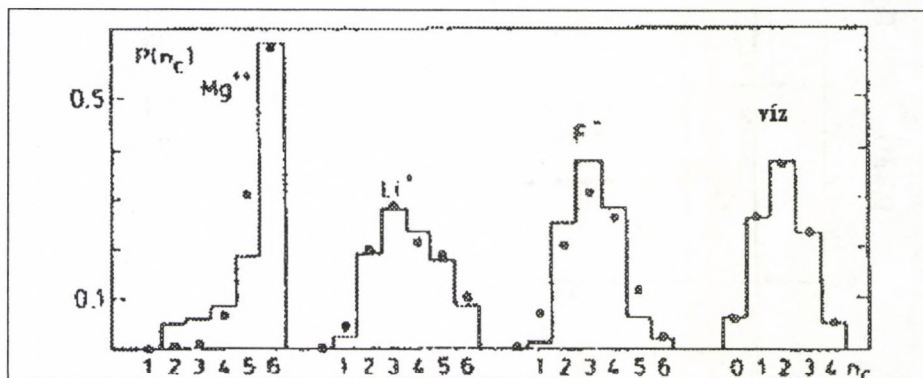
Az alsó ábra a magános elektronpár síkja az egybeeső hidrogén-szomszédok és felbomló magános



17. ábra

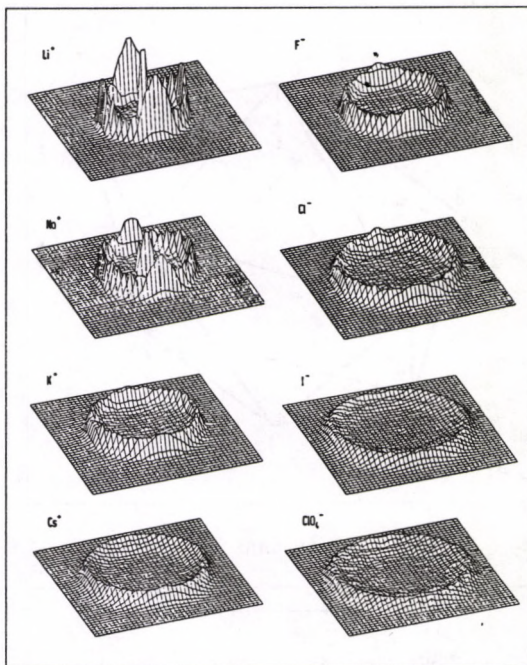
elektronpár irányú szomszédok vetületeivel. A középső a két előzőre merőleges ekvatoriális sík, és ezen mind a négy szomszéd vetülete megkülönböztethető. Bár a tetraédes irányok jól felismerhetők, nem elhanyagolható a vetületeloszlások szélessége. Ez utóbbi eredményezi azt, hogy a négy irány körül kinyitott 40 fokos kúpszögben egyidejűleg átlagosan csak két vízmolekula tartózkodik, és a négy kúpszög egyidejű populációját a vízmolekulák csak kevesebb mint 10%-a valósítja meg (18. ábra, jobb oldal). Megállapíthatjuk, hogy az intermolekuláris kötés szögének eloszlása miatt a rendszerben a lokális környezet térbeli tetraédes szimmetriája erősen torzult.

Változatos az ionok hidrátzféráinak szimmetriája vizes elektrolitoldatokban. A 19. ábra az előzőhöz hasonlóan az kationok és anionok körüli hidratált vízmolekulák vetületeit ábrázolja az ioncentrumú hidrátzférákhoz rögzített koordináta-rendszerek ekvatoriális síkjain. A Li^+ körül hidratált vízmolekulák átlagos vetületeloszlása oktaédes szimmetriára jellemző. Az oktaéder ekvatoriális síkjában négy szomszéd van, és a sík feletti és alatti



18. ábra

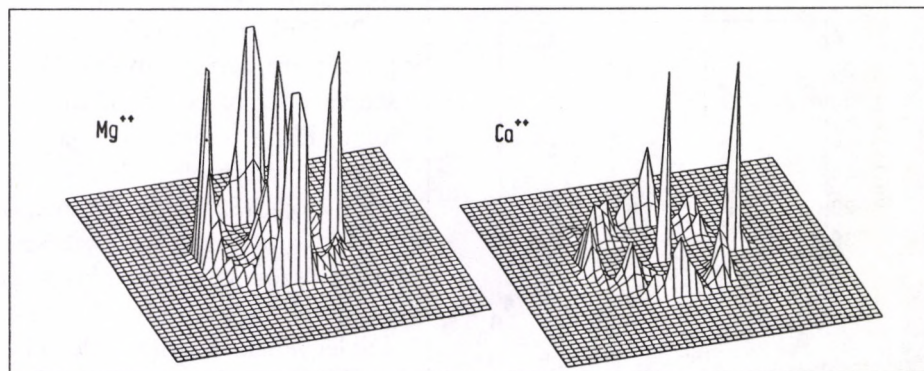
két szomszéd helyzete egymásra vetítődik. Az eloszlások szélessége a növekvő ionsugárral rohamosan növekszik, és az eloszlások elmosódnak. Az anionok hidrátzférájának szimmetriája nem ismerhető fel. Markáns oktaédes szimmetria figyelhető meg a kis sugarú Mg^{++} -ion hidrátzférájában (20. ábra). A vetületeloszlások éles csúcsokat mutatnak, a hat oktaédes irányba kinyitott 40 fokos kúpszögben egyidejűleg az ionok 60%-ában találhatunk vízmolekulákat (lásd a 18. ábrát). A lítium esetében az ionok 10, a többi esetben ennél jóval kevesebb százalékában található egyidejűleg 6 vízmolekula az oktaédes irányokban.



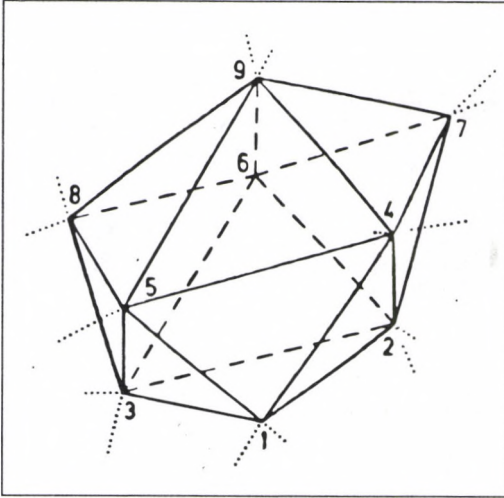
19. ábra

Mivel a legtöbb bemutatott ionnak hat a koordinációs száma, levonhatjuk azt a következtetést, hogy nem minden hatos koordinációs számú ionnak oktaédes a hidrátzférája.

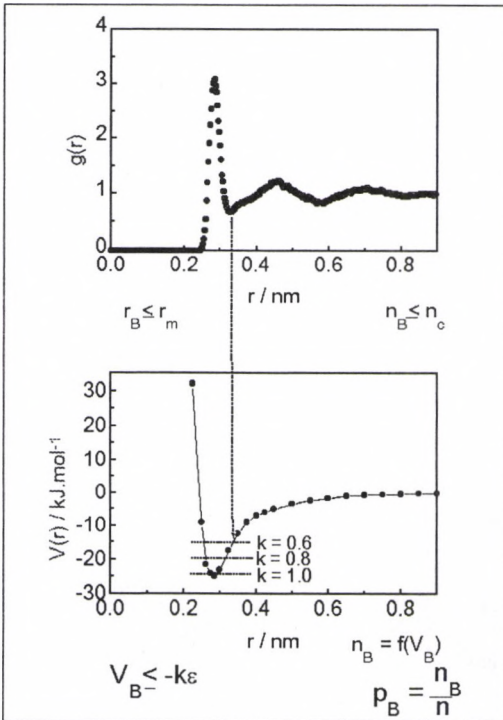
A kalciumionok hidrátzférájának különös közelítő szimmetriáit figyeltük meg a kalcium-klorid vizes oldatainak konfigurációiban (20. ábra). A kalcium-



20. ábra



21. ábra



22. ábra

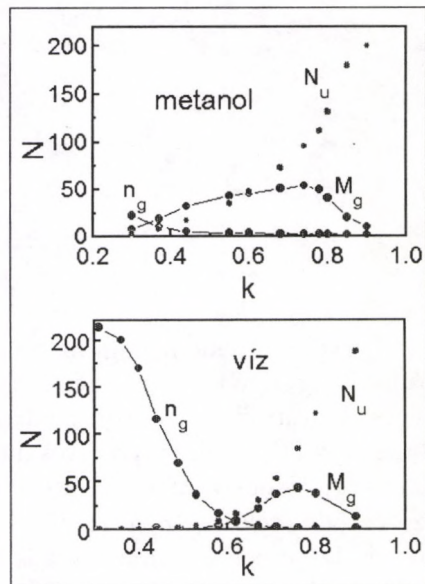
ionokat 9 vízmolekulával koordináló hidrátzféra olyan poliédert képez, amely szimmetriája, ha eltekintünk attól, hogy élei nem pontosan egyenlők ($\pm 0,03$ nm), a D_{3h} pontcsoportba osztályozható. Megmutattuk, hogy ilyen poliéderek családja jön létre akkor, ha egy gömbfelületen elhelyezkedő 9 ponttól elvárjuk, hogy a pontok közötti legkisebb távolság maximális legyen (21. ábra). A kalciumionok hidrátzférájának szimmetriatorzulása a rövid távú rendezetlenség megvalósulásának sajátos esete.

A bemutatott példákkal azt szerettem volna illusztrálni, hogy folyadékállapotban a lokális rendezettség széles skálán mozoghat, a molekulapárok kölcsönhatási energiájától függően. A térbeli szimmetriát megőrző szerkezetektől a csak kétrészecske-korrelációt fenntartó statisztikus szerkezetekig terjedhet.

Térjünk át most a téma második részére, a szupramolekuláris szerveződésre, a molekulahálókra. Ehhez először vizsgáljuk meg az intermolekuláris kötés definícióját (22. ábra). Az intermolekuláris kötés keletkezéséhez először szükséges, hogy a partnerek közvetlen szomszédok legyenek. A szomszédok eloszlását bármely centrális molekula körül a páreloszlásfüggvény

jellemzi. Az ábrán felül a víz oxigénjeinek páreloszlásfüggvényét láthatjuk. Az első csúcs, amelynek területéből kiszámítható koordinációs szám $n_c = 4$, az első szomszédok elhelyezkedését jelzi átlagosan 0,285 nm-re a centrális molekulától. A csúcs után következő minimum r_m az első szféra határát jelzi. A hidrogénkötések száma maximálisan 4 lehet. Ez az első korlát. Definiálnunk kell továbbá az intermolekuláris kötés energiáját is. Az ábrán alul két vízmolekula kölcsönhatási energiáját láthatjuk távolságuk függvényében. A kötést definiálhatjuk a kötési energia valamilyen felső korlátjával V_c . Mondhatjuk azt, hogy azok a molekulák vannak kötésben, amelyek kölcsönhatási energiája a legmélyebb energia $-e$ és $V_c = -k \cdot e$ között helyezkedik el $-e < V_B < V_C$. A k 0–1 közötti szám. A k korlátot 1-hez közel elhelyezve, a kötés erős, távol tőle gyenge definíciójához jutunk. A k függvénye lesz természetesen a kötések száma is, amely felső korlátja az előzőek alapján a koordinációs szám. Adott V_c energiakorláthoz tartozó kötések száma n_b és a maximális lehetséges kötések számának aránya meghatározza a kötés valószínűségét p_b , amely természetesen szintén a k függvénye lesz. Általában úgy járunk el, hogy variáljuk a k értékét 1 és a koordinációs szám által meghatározott értéke között, és vizsgáljuk, milyen következtetések vonhatók le a kötés definíciótól függetlenül. A definíció után az intermolekuláris kötésben álló molekulák hálójának számos topológiai tulajdonságát vizsgálhatjuk. A legfontosabb ilyen tulajdonság a hálók mérete, az egyidejű kötésben álló molekulák átlagos száma n_g .

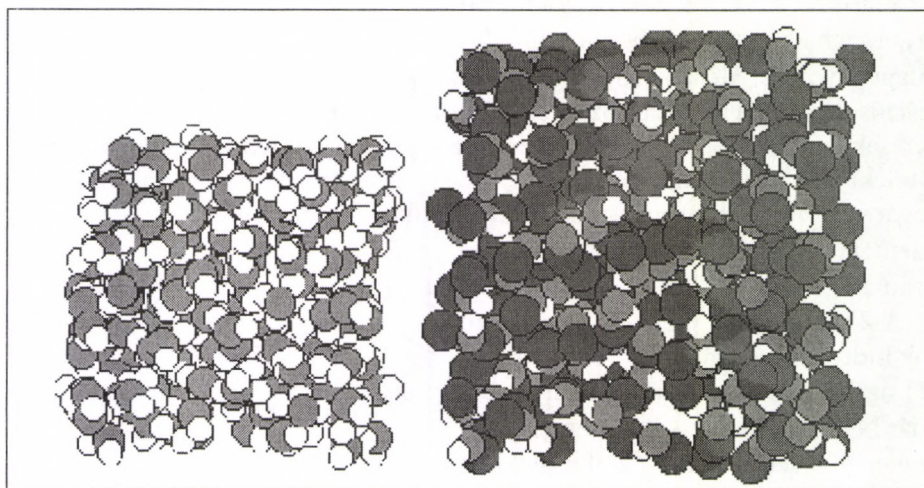
A 23. ábrán alul szoba-hőmérsékletű víz hidrogénhíd-hálóinak átlagos méretét n_g , számát M_g és a monomerek számát N_u láthatjuk a k kötésenergia-paraméter függvényében egy 200 molekulát tartalmazó térfogatrészben. A k paraméter értékének csökkentésével egyre kisebb energiával kölcsönható partnereket is kötöttek tekintünk. Látható, hogy a k csökkenésével a monomerek száma lecsökken, és a maximális kötési energia felénél, 2,5 átlagos kötésszám felett a hálóméret hirtelen megnő, és azt követően lefedi az egész rendszert. Mivel az egy molekulára jutó hidrogénkötések száma a legpesszimistább kísérleti becslés alapján is 2,5 felett van, meg-



23. ábra

állapíthatjuk, hogy a víz úgy tekinthető, mint egy tranzienst gél. Tranzienst azért, mert a kötések élettartama pikoszekundum nagyságrendű. Az erősen kölcsönható molekulák az egész térfogatra kiterjedő összefüggő hálót képeznek a molekuladinamikai modellekben.

A fentiekől eltérően viselkednek azonban a metanol molekulahálói (23. ábra, felül). A kötés definíciójának szigorításával itt is megindul a monomerek számának csökkenése, a hálóméret növekedése, de a leggyengébb kötésdefiníció esetében is – az összes elsőszomszédot (max 3) kötésben levőnek tekintve – a hálóméret véges marad, és nem haladja meg a 20 molekulára kiterjedő méretet. Az ok jól látható a 24. ábrán, ahol a víz és a metanol 200 molekulát tartalmazó molekulahalmazait láthatjuk. A metanolban a metilcsoportok hibahelyeket képeznek, gátolják a hidrogénkötéseket. A víz hálója kompakt és összefüggő, míg a metanol kötéshálói lazák és alhálókra esnek szét.



24. ábra

Meg kell említenem, hogy hasonlóan a metanolhoz, az N-metil-formamidban, a hangyasavban a hidrogénkötéses molekulahálók átlagos mérete szintén véges. Ugyanakkor azonban például a folyadék argon (81 K), az aceton, a dimetil-szulfoxid viszonylag erős intermolekuláris kötésesei a vízhez hasonlóan az egész folyadékra kiterjedő, összefüggő hálót alkotnak. A szupramolekuláris szerveződés tekintetében az olyan folyadékok az általánosok, amelyeknek molekulái térbeli intermolekuláris kötésre képesek, és azok a folyadékok a különösek, amelyekben az erős intermolekuláris kötések bizonyos irányokban gátoltak.

Végezetül egy igen fontos fizikai-kémiai tulajdonságról, az elegyek többlettulajdonságairól szeretnék beszélni. Ismeretes, hogy számos elegy többlettulajdonságai az elegyarány meghatározott értékénél szélső értéket mutatnak. Ez figyelhető meg a víz-metanol elegyknél is 3:1 víz-metanol molaránynál. Szélső értéke van a moláris többlet-entalpiának, térfogatnak, izotermikus kompresszibilitásnak, maximális az állandó térfogatú fajhő, és minimális a víz- és metanolmolekulák diffúziós állandója.

Az 1. táblázatban a molekuladinamikai konfigurációkon számított moláris többletenergát és diffúziós állandókat tüntettem fel a kísérleti adatokkal összehasonlítva (a moláris entalpia számértékben alig különbözik a moláris energiától, a pdV kicsi, és csak a második jegyben okoz eltérést). Az energia maximuma és a diffúziós állandók minimuma 3:1 víz-metanol molaránynál figyelhető meg mindkét adatsorban. A többlettulajdonságok extremum viselkedését az irodalom általában valamilyen szerkezeti változással, pl. ciklikus dimérek keletkezésével vagy klátrá szerkezet kialakulásával magyarázza.

1. táblázat

Víz-metanol elegyek többlettulajdonságai

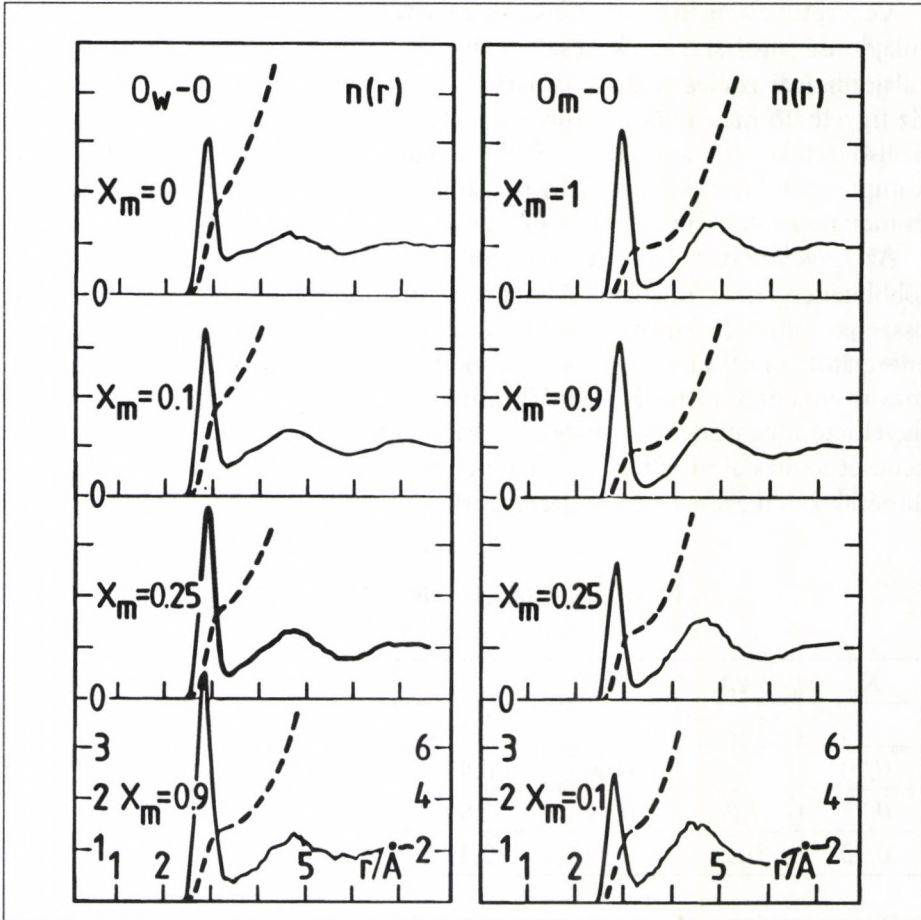
$$\Delta X = X - \alpha_v X_v - \alpha_m X_m$$

X_m	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta D_v$	$-\Delta D_v$	$-\Delta D_m$	$-\Delta D_m$
	kJmol^{-1}	kis	$10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	kis		kis
0,10	0,33	0,60	0,40	0,60	1,20	1,11
0,25	1,06	0,90	0,60	0,90	1,50	1,33
0,90	0,22	0,26	0,43	0,62	0,40	0,46

Ezzel szemben ha megnézzük a molekulák térbeli eloszlását jellemző páreloszlásfüggvényeket (25. ábra), semmi specifikus nem látható, a változások a moltört függvényében folytonosak. Az első oszlop a vízmolekula oxigénjei körüli, a második a metanolmolekula oxigénjei körüli szomszédok oxigénjeinek páreloszlásfüggvényeit (Ow-O, Om-O) mutatja be, függetlenül attól, hogy ezek a szomszédok metanol- vagy vízmolekulák.

A metanol molarányának növelésével a vízmolekulák körüli oxigének korrelációja erősödik, az első csúcs amplitúdója nő, a koordinációs szám folytonosan 3-ra csökken. Fordítva, a metanol esetében, a vízmolekulák molarányát növelve a korreláció az első szomszédok között gyengül, a metanolmolekulák szomszédjainak átlagos száma 2-ről háromra nő.

Van azonban érdekesség az elegyek molekulahálóinak topológiai jellemzőiben (2. táblázat). A táblázatban szereplő adatok egy 200 molekulát tartalmazó



25. ábra

rendszerészre vonatkoznak. A kötés definíciójában a kötési energia felső korlátja -15 kJ mol^{-1} volt minden rendszerben azonosan, az összehasonlíthatóság miatt.

A víz-metanol elegyek moláris többlettulajdonságainak 3:1 molarány közelében fellépő szélső értékei egyszerűen magyarázhatók az elegyek molekulahálóinak átlagos méreteivel. A vízhez metanolt adagolva háló-rekonstrukció indul meg, a molekulaháló összefüggősége erősödik, a hálóhibahelyek száma csökken. A 3:1 víz-metanol molarány közelében a rekonstrukció befejeződik, a hidrogénkötések száma maximális. Tovább növelve a metanolmolekulák arányát, a hálóhibahelyek száma növekedni kezd, a háló összefüggősége gyengül. Meta-

nalban gazdag elegyekben a hálók átlagos mérete már csak 10–20 molekula. A jelenséget a metanol–víz hidrogénkötések keletkezésének és metilcsoport hálóhibahelyek számát növelő hatásának versengése okozza. Számos más elegy többlettulajdonságainak szélsőértékei is hasonló módon értelmezhetők.

2. táblázat

Hálóméret-eloszlás víz-metanol elegyekben

x_m	M_g	n_g
0	2,5	81,3
0,10	1,5	139
0,25	1,1	195
0,90	9,6	21
1	32,1	5,8
A rendszerrészlet mérete 200 molekula		

A bemutatott példákban megfigyelhető jelenségek megerősítik azt a meggyőződést, hogy a folyadékokban a rövid távú rendezettség és hosszú távú rendezetlenség mellett jelentős szerep jut a rövid távú rendezetlenségnek és hosszú távú szervezettségének is.

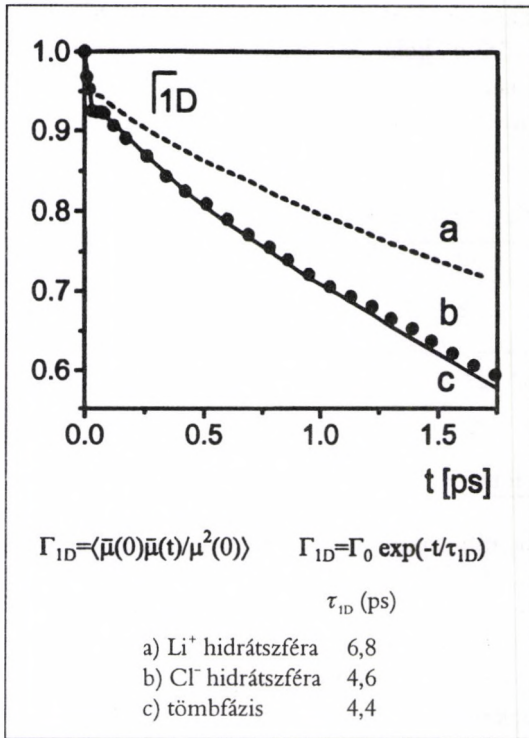
Előadásom végéhez közeledve engedjék meg, hogy néhány példán keresztül illusztráljam azokat a lehetőségeket is, amelyeket az oldatok molekuladinamikai modellezése nyújt számunkra az oldatok dinamikájának vizsgálatához.

Említettem korábban, hogy a molekuladinamikai modellek előállítják az oldatok speciereinek, az oldószer-molekuláknak és ionoknak sebesség-autokorrelációs függvényeit. A sebesség-autokorrelációs függvényekből számítható öndiffúziós állandók összehasonlítása a kísérleti adatokkal a modellek minőségének egyik próbája.

3. táblázat

Egyedi öndiffúziós állandók LiI vizes oldatában ($c=2,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	D_w	D_{Li}	D_I	Víz-molekulák öndiffúziós állandói	D_i
MD	2,48	0,70	1,40	tömbfázis	2,85
Kis.	2,35	1,00	1,47	kation-hidrátzféra	1,33
($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)				anion-hidrátzféra	2,67

Egy ilyen összehasonlításra láthatunk példát a 3. táblázatban, amely tömény LiI vizes oldat speciereinek számított és nyomjelzéses kísérleti technikával mért öndiffúziós állandóit tünteti fel. Láthatunk példát olyan egyedi tulajdon-



26. ábra

ságok számítására is, amelyek kísérletileg nem érhetőek el. Nevezetesen, mivel a modellben a részecskék megkülönböztethetők, külön számítható mind a tömbfázisban, mind az ionok hidrátszférájában elhelyezkedő vízmolekulák öndiffúziós állandója. Hasonló példát mutat be a 26. ábra is, amely a tömbfázisú és hidratált vízmolekulák dipólus autokorrelációs függvényekből számítható átlagos reorientációs időit tünteti fel. Ezek az egyedi részecsketulajdonságok fontos információt hordoznak a különböző környezetű vízmolekulák mozgásállapotáról.

Érdekes jelenséget figyelhetünk meg NaCl és MgCl₂ sók metanolos oldatainak molekuladinamikai modelljeiben számított sebesség-autokorrelációs függvényeken (27. ábra). A sebesség-autóokorrelációs függvények első zérushelye azt az átlagos időt jellemzi, amely alatt egy adott részecske visszalökődés-mentesen mozog.

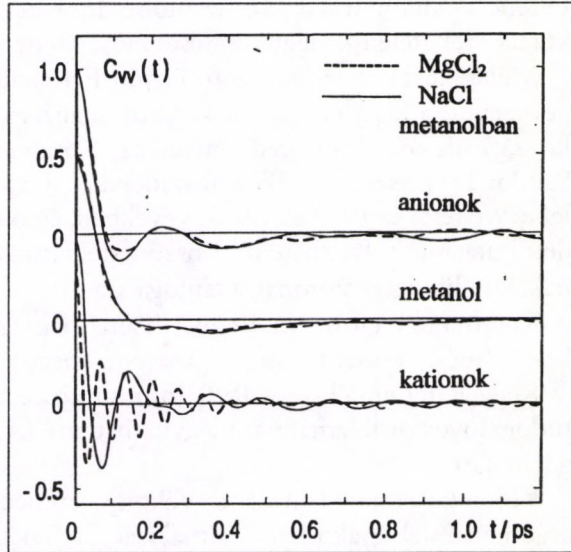
Ezt követően a függvény előjelet vált, a részecske mozgásának iránya megfordul.

Összehasonlítva az ábrán az oldószer-molekulák és az ionok visszalökődéséhez szükséges karakterisztikus időket, megfigyelhetjük, a kationok – de különösen a kis ionsugarú Mg⁺⁺-kation – rezgő mozgását a szolvatált oldószer-molekulák üregében (cage).

Említésre érdemes az is, hogy a flexibilis molekulamoddellel dolgozó modell reprodukálja az oldószer-molekulák OH-nyújtási rezgéseinek erős vöröseloldódását Mg⁺⁺-kationok hatására (4. táblázat). Az intenzív kation-oldószer kölcsönhatás miatt fellépő jelenséget infravörös mérések igazolják.

Áz előadásomban a rendelkezésemre álló idő alatt csupán a molekuladinamikai modellek néhány alapvető oldatkémiai problémára adott válaszát kísé-

relhettem meg ismertetni Önökkel. A számítógépes lehetőségek rohamos bővülése ma már lehetőséget ad az ismertett jelenségeknél jóval bonyolultabb, összetettebb oldatkémiai jelenségeknek modellezésére is. Számos eredmény született biológiailag aktív molekulák hidratációs jelenségeinek vizsgálatában, szelektív iontranszport modellezésében membránokban vagy határfelületi jelenségek értelmezésében. A lehetőségek bővülését jelzi a kvantumszimulációk megindulása is, amelyekben a klasszikus hipotézist elhagyva, a sokrészeske-rendszerek sűrűségmátrixainak időfüggését Monte-Carlo-módszerrel szimulálják.



27. ábra

4. táblázat

A metanolmolekulák rezgési sávjainak eltolódása ionok szolvátburkában

	OH ny.	COH h.	CO ny.
Tömbfázis	3344	1406	1045
Cl ⁻	3368	1404	1045
Na ⁺	3291	1407	1043
Mg ⁺⁺	3000	1440	1064
(cm ⁻¹)			

Köszönetnyilvánítás

Előadásom végére érve szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzájárultak ahhoz, hogy munkámat elvégezhettem, és a Kémiai Osztály abban a megtiszteltetésben részesített, hogy tagjai közé választott.

Talán az elsők között tartozom köszönettel legközvetlenebb munkatársaimnak, Kálmán Erikának és Karl Heinziger professzornak, akikkel a pályám elejétől kezdve a kutatás minden örömét és kudarcát együtt éltük át, és Márta

Ferenc akadémikusnak, aki az utolsó 15 évben kutatásainkat lehetővé tette, kutatási feltételeink megteremtését elősegítette, és a kutatásaimat ösztönözte.

Meleg köszönettel tartozom Hajdú Ferencnek, aki a tudományos pályára bevezetett, a kísérleti adatok kritikus analízisére nevelt, és számos ötletével hozzájárult munkám eredményeihez. Köszönettel tartozom néhai Lengyel Sándor professzornak, aki a folyadékdiffrakciós módszerek meghonosítását lehetővé tette az 1960-as 1970-es években, és akinek a tématerületen megkezdett kutatásait folytathattam. Köszönettel tartozom Holló János akadémikusnak, korábbi igazgatómnak a támogatásáért.

Köszönettel tartozom Radnai Tamásnak és Philippe Boppnak, akikkel hosszú időn keresztül számos probléma megoldásán együtt dolgoztunk.

Kegyelettel emlékszem Ruff Imre professzorra, kedves barátomra, akivel tudományos problémáimat megvitathattam, és több megoldásán együtt dolgozhattam.

Külön köszönettel tartozom Vékony Ferencnek, akivel kutatásaink számos eredményének gyakorlati alkalmazását megvalósíthattuk.

Köszönettel tartozom tanítványaimnak, elsősorban Bakó Imrének, továbbá többi közvetlen munkatársamnak, hazaiaknak és külföldieknek egyaránt, akikkel kutatásaim különböző szakaszában együtt dolgoztam, publikáltam, és így vitathatatlan az elért eredményeimhez való hozzájárulásuk.

Köszönet illeti a kísérleti munkában hosszú időn keresztül segítséget nyújtó munkatársaimat, Haklik Lajost, Eke Annát, Tarlós Évát és Lukácsy Magdolnát.

Irodalom

- Hajdú, F., Lengyel S., Pálinkás G.: X-ray scattering and radial distribution function of liquid water. *J. Appl. Cryst.*, 9 (1976) 134.
- Pálinkás, G., Kálmán, E., Kovács, P.: Experimental atom pair correlation functions of liquid heavy water. *Mol. Phys.*, 34, (1977) 525.
- Pálinkás, G., Riede, W. O., Heinzinger, K.: Molecular dynamics study of aqueous solutions. *Z. Naturforsch.*, 32a, (1977) 1137.
- Pálinkás, G.: Comments on the tetrahedral structure of water. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 66, (1978) 147
- Szász Gy., Heinzinger, K., Pálinkás, G.: The structure of the hydration shell of the lithium ion. *Chem. Phys. Lett.*, 78, (1981) 154.
- Pálinkás, G., Radnai, T., Szász, Gy., Heinzinger, K.: The structure of an aqueous ammonium chloride solution. *J. Chem. Phys.*, 74, (1981) 3522.
- Pálinkás, G., Radnai, T., Dietz, W., Heinzinger, K.: Hydration shell structures in MgCl₂ solution from X-ray and MD studies. *Z. Naturforsch.*, 36a, (1982) 1076.
- Pálinkás, G., Bopp, P., Jancsó, G., Heinzinger, K.: The effect of pressure on the hydrogen bond structure of liquid water. *Z. Naturforsch.*, 39a, (1984) 179.

- Pálinkás, G., Heinzinger, K.: Hydration shell structure of the calcium ion. *Chem. Phys. Lett.*, 126, (1986) 251.
- Pálinkás, G., Hawlicka, E., Heinzinger, K.: A molecular dynamics study of liquid methanol with flexible three-site model. *J. Phys. Chem.*, 91, (1987) 4334.
- Pálinkás, G., Hawlicka, E., Heinzinger, K.: MD simulation of water-methanol mixtures. *Chem. Phys.*, 158, (1991) 65.
- Pálinkás, G., Bakó, I., Heinzinger, K., Bopp, P.: Molecular dynamics investigation of the inter and intramolecular motions in liquid methanol and methanol-water mixtures. *Mol. Phys.*, 73, (1991) 897.
- Pálinkás, G., Bakó, I.: Excess properties of methanol-water mixtures. *Z. Naturforsch.*, 46a, (1991) 95.
- Pálinkás, G., Jedlovsky, P.: Network of strongly interacting atoms in liquid argon. *Chem. Phys.*, 185, (1994) 173.
- Jedlovsky, P., Bakó, I., Pálinkás, G.: Reverse Monte Carlo simulation of liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, 221, (1994) 183.
- Bakó, I., Pálinkás, G., Heinzinger, K.: X-ray diffraction study of methanol-water mixtures. *Z. Naturforsch.*, 49a, (1994) 967.
- Pálinkás, G., Heinzinger, K.: Ion solvation in methanol. *ACH, Models in Chemistry*, 132, (1995) 5.

Összefoglaló munkák

- Pálinkás, G., Kálmán, E.: Diffraction investigation of aqueous electrolyte solutions. In: *Diffraction Studies of Non-Crystalline Substances*. Eds.: Hargittai I., Orville-Thomas. Amsterdam, Budapest, Elsevier, Akadémia Kiadó, 1981.
- Heinzinger, K., Pálinkás, G.: Computer simulation of ion-solvent systems. In: *The Chemical Physics of Solvation, Part A*. Eds.: Dogonadze, R., Kálmán, E., Kornyshev, A., Ulstrup, J., Amsterdam, New York, Elsevier, 1985.
- Pálinkás, G., Kálmán, E.: X-ray, electron, and neutron diffraction studies of ionic solvation. In: *The Chemical Physics of Solvation, Part B*. Eds.: Dogonadze, R., Kálmán, E., Kornyshev, A., Ulstrup, J. Amsterdam, New York, Elsevier, 1986.
- Heinzinger, K., Pálinkás, G.: *Interaction of water in ionic hydrates in Interactions of Water in Ionic and Non-ionic Hydrates*. Ed.: Kleeberg K. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1987.
- Spohr, E., Pálinkás, G.: *Computer simulations of water interactions near single crystal surfaces in Interactions of Water in Ionic and Non-ionic Hydrates*. Ed.: Kleeberg, K. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1987.
- Pálinkás, G., Heinzinger, K.: Simulation of liquid mixtures. In: *Hydrogen Bond Networks*. Eds.: Bellissent-Funel, M. C., Dore, J. Kluwer Academic Publisher, 1994.