

# **A kémia újabb eredményei**

# **1995**

---

**Keserű György Miklós és Náray-Szabó Gábor**  
**Molekulamechanika**

---

**Baranyai András és Pusztai László**  
**Rendezetlenség kondenzált  
fázisokban**

---

---

**Akadémiai Kiadó • Budapest**





115080

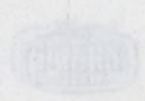
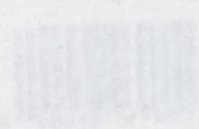
# A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI.

ÚJABB EREDMÉNYEI

83

CSABÓK

ELŐZŐ KÖNYV KÖNYV TITKOS  
HARGITTA GYAKORLATI KÖNYV TITKOS  
TITKOS KÖNYV TITKOS



ALAPÍTÓK

# A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

80. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA,  
TÜDŐS FERENC, VÉRTES ATTILA



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

119080

# A KÉMIA

## ÚJABB EREDMÉNYEI

80

MTAK



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

Megjelent a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával

508679

MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖNYVTÁRA

ISBN 963 05 6992 2

Kiadja az Akadémiai Kiadó

1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35.

© *Keserű György Miklós, Náray–Szabó Gábor, Baranyai András  
és Pusztai László, 1995*

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

Könyvleltár 2450/19 96 SZ.



# MOLEKULAMECHANIKA

## TARTALOMJEGYZÉK

KESERŰ GYÖRGY MIKLÓS

NÁRAY-SZABÓ GÁBOR

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Keserű György Miklós és Náray-Szabó Gábor: Molekulamechanika .....</i>            | <i>7</i>  |
| <i>Baranyai András és Pusztai László: Rendezetlenség kondenzált fázisokban .....</i> | <i>99</i> |



NÁRAY-SZABÓ GÁBOR





# TARTALOM

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés .....                                                          | 11 |
| 2. Metodika .....                                                           | 13 |
| 2.1. Az erőterek matematikai alakja .....                                   | 13 |
| 2.1.1. Erőterek a vibrációs analízisben .....                               | 13 |
| 2.1.2. Molekulamechanikai erőterek.....                                     | 19 |
| Irodalom .....                                                              | 28 |
| 2.2. Molekulamechanikai erőterek .....                                      | 30 |
| 2.2.1. Az MM2/MM3 erőtér .....                                              | 30 |
| 2.2.2. A CFF93 erőtér .....                                                 | 34 |
| 2.2.3. Az AMBER erőtér .....                                                | 38 |
| 2.2.4. A CHARMM (BIO+) erőtér .....                                         | 39 |
| 2.2.5. Az OPLS erőtér .....                                                 | 41 |
| 2.2.6. Az ECEPP erőtér .....                                                | 42 |
| Irodalom .....                                                              | 44 |
| 2.3. Parametrizálás .....                                                   | 46 |
| 2.3.1. Parametrizálás hasonlósági alapon .....                              | 48 |
| 2.3.2. Parametrizálás kísérleti adatok és ab iníció számítások segítségével | 51 |
| Irodalom .....                                                              | 61 |
| 2.4. A molekulajellemzők számítása .....                                    | 63 |
| 2.4.1. A molekulamechanikai számítások felépítése .....                     | 63 |
| 2.4.2. Szélsőérték-kereső módszerek .....                                   | 67 |
| 2.4.3. Energetikai jellemzők számítása .....                                | 76 |
| 2.4.4. $\pi$ -Rendszerek számítása .....                                    | 80 |
| Irodalom .....                                                              | 83 |
| 3. Alkalmazások .....                                                       | 85 |
| 3.1. Klasszikus molekulák .....                                             | 85 |
| 3.2. Nem-klasszikus molekulák .....                                         | 87 |
| 3.3. Polimerek .....                                                        | 88 |
| 3.4. Folyadékok .....                                                       | 91 |
| 3.5. Szilárd fázisú rendszerek .....                                        | 92 |
| 3.6. Határfelületek .....                                                   | 95 |
| Irodalom .....                                                              | 96 |



## 1. BEVEZETÉS\*

A molekulamodellezés elméleti alapja a kvantumkémia, melynek alapegyenlete, a Schrödinger-egyenlet megoldása révén elvileg tettség szerinti pontossággal meghatározhatók egy molekuláris rendszer jellemzői. Bár számos módszert dolgoztak ki ezen egyenlet közelítő megoldására, a gyakorlatban felmerülő óriási számítástechnikai problémák, melyek a leírandó molekula méretével hatványozottan növekednek, szükségessé tették egyszerűbb, ugyanakkor mégis eléggé megbízható modellek bevezetését. Ezek közül kiemelkedik a molekulamechanika, mely a lehető legegyszerűbb és számítástechnikailag legkönnyebben kezelhető matematikai kifejezésekkel közelíti egy molekula összes energiájának a változását az atommagok viszonylagos helyzetének függvényében. Nem foglalkozik az elektronokkal, kizárólag azon erőket igyekszik leírni, melyek az atomokra hatnak a molekulán belül. Ez a közelítés több nagyságrendnyi idő- és tárolókapacitás megtakarítását teszi lehetővé, aminek következtében egyrészt kisebb molekulák esetében lehetőség nyílik az eredmények pillanatszerű megjelenítésére, másrészt két-három nagyságrenddel növekszik az atomi felbontásban tárgyalható molekuláris rendszerek mérete.

A molekulamechanika alapfeltevése, hogy egy molekula közel merev, gömbszerű atomokból áll, és ezeket olyan kötések kapcsolják össze, melyek nyújtása, egymáshoz képest bekövetkező helyváltoztatása bizonyos korrekciókkal a klasszikus mechanika törvényeit követi. Emellett figyelembe veszik a nemkötő kölcsönhatásokat is, melyek főként a nemkovalens kötések (hidrogénhíd, sókötés, töltésátviteli komplexképződés) során játszanak fontos szerepet. Az atomok és a kötések (pontosabban az ezek viselkedését leíró képletek paraméterei) hasonló molekulák között átvihetők, ezért egy adott molekulacsoportra meghatározott paraméterkészlet használható a csoportba nem tartozó, de ahhoz hasonló, új molekulákra is.

---

\* Nagyapám, Ónya László emlékének ajánlom (K. Gy. M.)



A fentiekből sejthető, hogy a molekulamechanika egyik legnagyobb problémáját a lehető legszélesebb körben átvihető paraméterkészlet meghatározása jelenti. A paramétereket adott molekulacsoportra kapott kísérleti adatokhoz, újabban igen pontos kvantumkémiai számításokhoz illesztik, ez a munka különleges számítástechnikai apparátust igényel és máig sem nélkülözi a véletlenszerű elemeket. Értethető tehát, hogy a molekulamechanika is akkor kezdett igazán fejlődni, amikor a számítógépek kapacitása lehetővé tette a paraméterek illesztését viszonylag nagyszámú modellmolekulához. Adott családhoz (pl. szénhidrogének) tartozó molekulák esetében már olyan paraméterkészlet áll rendelkezésre, mellyel a molekulageometria, a konformáció vagy a képződéshő a kísérleti pontosságon belül meghatározható, ezáltal a molekulamechanika teljesítőképesége meghaladhatja a legpontosabb kvantumkémiai módszerekét.

Az alábbiakban először a molekulamechanika módszertanáról adunk részletes áttekintést, majd rövidebben foglalkozunk az alkalmazásokkal is. Összefoglalónkhoz egy válogatott bibliográfiát készítettünk, amely az Internet-en a [challenge.bme.hu](http://challenge.bme.hu) szerveren anonymous ftp-vel `mmlit.doc` néven elérhető. A felhasználók az 1985. január 1. és 1995. január 1. között megjelent cikkekről kaphatnak tájékoztatást. A bibliográfiából is látható, hogy ma már igen sokan alkalmazzák a molekulamechanikát a legkülönbözőbb kérdések vizsgálatára. Fontos tehát a hazai vegyészeknek és a molekulákkal foglalkozó tudományok más művelőinek is, hogy ezen a téren megalapozzák, illetve felújítsák ismereteiket.



## 2. METODIKA

### 2.1. AZ ERŐTEREK MATEMATIKAI ALAKJA

A kvantumkémiai számítási módszerek - a Born–Oppenheimer-tétel [1] alapján - a molekula elektronszerkezetét a magok mozgásának egyidejű elhanyagolása mellett határozzák meg, a molekulamechanikai módszerek azonban a magok helyzetét vizsgálják úgy, hogy az elektronokat csak az általuk létesített erőter révén veszik figyelembe. A számítás menetét tekintve szokás az eljárást klasszikus közelítésnek is nevezni, lévén az alapalgoritmusok megjelenésüket tekintve igen hasonlatosak a klasszikus mozgásegyenletekhez.

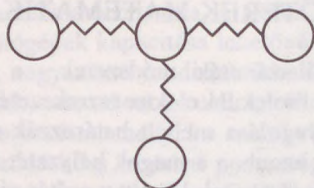
A mozgásegyenletek formalizmusát felidézve egy rendszer leírásának problémája általában két sarkalatos pont köré csoportosítható. Az egyik az erőteret leíró egyenletek matematikai alakja, amely a lehető legegyszerűbb kell legyen, a másik az ezekben szereplő paraméterek megválasztása. Mindkét esetben az a választás kritériuma, hogy a lehető legjobban tudjuk reprodukálni a modellezett molekula kísérletileg meghatározott jellemzőit (geometria, képződéshő, dipólusnyomaték stb.). Különleges esetekben, például reakcióutak leírásánál igen pontos kvantumkémiai módszerrel számított adatokat is használhatnak kiindulási alapul. Az alábbiakban sorra vesszük a molekulamozgások különböző fajtáinak leírására jelenleg legjobbnak ítélt képleteket és áttekintjük azok sajátosságait.

#### 2.1.1. ERŐTEREK A VIBRÁCIÓS ANALÍZISBEN

A erőter eljárás alapötlete viszonylag egyszerűen megadható kiindulva abból a tényből, hogy a kísérleti módszerek fejlődésével a kis-méretű molekulákról sok adat áll rendelkezésre. Ismerjük a különböző atomok közti kötéstávolságokat, kötésszögeket, valamint még számos molekulageometriai és energetikai jellemzőt, és ugyanakkor tudjuk azt is, hogy a nagyobb molekulák a kisebbekkel azonos szerkezeti részleteket tartalmaznak, bár ezek a szerkezeti egységek számos módon kombinálódhatnak. Felmerül hát a kérdés, leírható-e egy nagy molekula a kisebbekkel modellezett szerkezeti egységek kombináció-

jával. A válasz természetesen igen, erre szolgál az erőter eljárásan alapuló molekulamechanikai számítási módszer.

Az erőter eljárás alapját ANDREWS 1930-ban közölt mechanikai modellje [2] képezi, amely szerint a gömbökkel modellezett atomokat rugókkal reprezentált kötések kapcsolják össze.



A molekulát felépítő atomok állandóan mozgásban vannak, a mozgás következtében fellépő bármely szerkezeti változás a molekula teljes energiájának változását vonja maga után. Ezen energiaváltozások egyszerű erőtvények alapján számíthatók, amennyiben az erőtvények alakja és a bennük szereplő erőállandók ismertek. Az erőtvények matematikai alakját a többatomos molekulák rezgéseinek vizsgálatával vezethetjük le.

Bármely molekula atomjai nyugalmi helyzetük körül szabálytalanul rezegnek. Mivel ezen rezgés amplitúdója az atomtávolságoknál legalább két nagyságrenddel kisebb, így jó közelítéssel harmonikusnak vehető, vagyis minden pillanatban feltételezhető, hogy az egyensúlyi helyzet visszaállítását célzó erők a kitéréssel arányosak. Ha a  $k_{xy}^j$ -nal jelölt erőállandó azt a tényezőt jelöli, amellyel arányos erőt fejt ki a  $j$ -edik atom  $y$  irányú kitérése az  $i$ -edik atom  $x$  irányú elmozdulására, úgy egy  $N$  atomos rendszerre az egyes atomokra ható erők közül az  $x$ ,  $y$  és  $z$  irányú mozgásegyenlet felírható [3]:

$$\begin{aligned} F_x^1 &= -k_{xx}^{11} x_1 - k_{xy}^{11} y_1 - k_{xz}^{11} z_1 - k_{xx}^{12} x_2 - k_{xy}^{12} y_2 - k_{xz}^{12} z_2 \dots - k_{xy}^{1N} x_N - k_{yy}^{1N} y_N - k_{yz}^{1N} z_N \\ F_y^1 &= -k_{yx}^{11} x_1 - k_{yy}^{11} y_1 - k_{yz}^{11} z_1 - k_{yx}^{12} x_2 - k_{yy}^{12} y_2 - k_{yz}^{12} z_2 \dots - k_{yx}^{1N} x_N - k_{yy}^{1N} y_N - k_{yz}^{1N} z_N \\ F_z^1 &= -k_{zx}^{11} x_1 - k_{zy}^{11} y_1 - k_{zz}^{11} z_1 - k_{zx}^{12} x_2 - k_{zy}^{12} y_2 - k_{zz}^{12} z_2 \dots - k_{zx}^{1N} x_N - k_{zy}^{1N} y_N - k_{zz}^{1N} z_N \end{aligned} \quad (1)$$

---


$$F_z^N = -k_{zx}^{N1} x_1 - k_{zy}^{N1} y_1 - k_{zz}^{N1} z_1 - k_{zx}^{N2} x_2 - k_{zy}^{N2} y_2 - k_{zz}^{N2} z_2 \dots - k_{zx}^{NN} x_N - k_{zy}^{NN} y_N - k_{zz}^{NN} z_N$$

A  $3N$  mozgásegyenlet  $3N$  változót tartalmaz, az erőállandók ismerete hiányában az egyenletrendszer határozatlanná válik, ezeket tehát kísértellett vagy számíttással, a mozgásegyenletek megoldásától függet-



lenül kell meghatározni. A harmonikus rezgőmozgás szinuszos kitérés-idő függvényét az idő szerint kétszeresen differenciálva a kitérés második deriváltja a mozgásegyenletekbe helyettesíthető:

$$x_i = X_i \sin(2\pi\nu t) \quad x_i'' = -4\pi^2\nu^2 x_i, \quad (2)$$

majd az egyenleteket nullára rendezve a következő determináns írható fel:

$$\begin{vmatrix} k_{xx}^{11} - 4\pi^2\nu^2 m_1 & k_{xy}^{11} & k_{xz}^{11} & \dots & k_{xN}^{1N} \\ k_{yx}^{11} & k_{yy}^{11} - 4\pi^2\nu^2 m_1 & k_{yz}^{11} & \dots & k_{yN}^{1N} \\ k_{zx}^{11} & k_{zy}^{11} & k_{zz}^{11} - 4\pi^2\nu^2 m_1 & \dots & k_{zN}^{1N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{xN}^{N1} & k_{yN}^{N1} & k_{zN}^{N1} & \dots & k_{zz}^{NN} - 4\pi^2\nu^2 m_N \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

Ez az egyenletrendszer a frekvencia négyzetére  $3N$ -ed fokú. Figyelembe véve, hogy valamennyi atom egyidejű elmozdulása, illetve elfordulása esetén nem ébred olyan, a nyugalmi helyzet felé mutató erő, amely periodikus rezgést okozna, a megoldások száma  $3N-6$  (3 transláció és 3 rotáció), illetve lineáris molekula esetén  $3N-5$  (3 transláció és 2 rotáció). Ha ezek után a  $3N-6$ , ill.  $3N-5$  frekvencia megoldást a mozgás-egyenletrendszerbe visszahelyettesítjük, úgy mindegyikhez kiszámítható a hozzá tartozó rezgésalak. Ezek után az egy frekvenciához tartozó elmozdulásokat az atomok tömegeit is magukba foglaló normálkoordinátákká összegezve a mozgásegyenletek egyszerűbb alakba írhatók, amelyből a teljes potenciális energia alakja a klasszikus fizikából ismert Hooke-törvénnyel megegyezőnek adódik:

$$Q'' = -4\pi^2\nu^2 Q = -\lambda Q, \quad (4)$$

$$V = \sum \lambda_i / 2Q_i^2. \quad (5)$$

Az előbbi levezetésből következően tehát megállapíthatjuk, hogy amennyiben az atomok mozgását harmonikus rezgőmozgásnak tekintjük, Andrews klasszikus mechanikai molekulamodellje lehetővé teszi bonyolult szerkezetek teljes energiájának egyszerű számítását a

Hooke-törvény alapján. Egy tetszőleges molekula potenciális energiája a fentiek szerint az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$V = \sum_{\text{kötés}} v_b(b) + \sum_{\text{szög}} v_\theta(\theta) + \sum_{\text{torzió}} v_\tau(\tau) + \sum_{\text{síkszög}} v_\chi(\chi) + \quad (6)$$

$$+ \sum_{\text{nemkötő}} v_{nb}(r) + \sum_{\text{kötés-kötés}} v_{bb'}(bb') + \sum_{\text{kötés-szög}} v_{b\theta}(b\theta) + \dots$$

Bár a molekulamechanikában használatos erőkerek matematikai formalizmusa a vibrációs analízisből levezethető, az egyes energiátagok részletes ismertetése előtt érdemes kitérni egy látszólag csupán technikainak tűnő különbségre. A molekulaszervezet leírása a vibrációs analízisben normálkoordináták segítségével történik. Egy általánosan alkalmazható molekulamechanikai erőter kidolgozásához ismernünk kell, hogy egy molekula energiája milyen koordináták függvénye, és hogyan viszonyulnak ezek a koordináták a belső koordinátákhoz [4,5]. Nézzünk erre egy példát. A hat atomot tartalmazó formamid szerkezete 18 térkoordinátával írható le. Ez a 18 koordináta megfeleltethető a molekula tömegközéppontját megadó 3 térkoordinátához, a molekula térállását definiáló 3 térkoordináta és 12 a molekulaszervezetre jellemző belső koordináta együttesének. A 12 belső koordináta a molekula szerkezetét egyértelműen definiálja, segítségével a molekula összes kötéstávolsága, kötésszöge és torziós szöge meghatározott, és a molekula energiája is számítható. Abban az esetben, ha vegyérték-koordinátákat alkalmazunk, úgy az 5 kötényújtási, 6 kötés-hajlítási, 4 torziós és 2 síkból történő kihajlást definiáló koordinátával a molekula energiájának számításához 17 koordináta ismerete szükséges, vagyis öttel több, mint az előző esetben. A szükséges koordináták számának növekedését az okozza, hogy az összesen 10 szög és 2 kihajlási koordináta között redundánsakat is találunk. Például egy szénatom körül megadott 3 kötésszög között csak két lineárisan független van, azonban nincs *a priori* ok egy adott pár kiválasztására. A 3 kötésszög közül bármely kettő kiválasztható, mint független koordináta. E tény miatt a HCO, valamint OCN és HCN hajlítások energetikai hozzájárulásainak összehasonlítása nem lehetséges, egy szöget ugyanis nem változtathatunk meg a másik kettő egyidejű megváltoztatása nélkül. Vagyis a molekula energia-kifejezésének egyes tagjai lineárisan összefüggenek, és így az egyes tagok számításához szükséges paraméterek nem mindig hordoznak fizikai tartalmat. A spektroszkópiai erőkerekben ezt a problémát a bel-



ső koordináták lineárisan független rendszerének kiválasztásával oldották meg [6-8]. Ez például a formamid esetében azt jelenti, hogy az 5 kötéstávolság a maradék 12 redundáns belső koordináta 7 lineárisan független kombinációjával egészül ki. A kombinációk kiválasztásánál a molekula szimmetriaviszonyait veszik figyelembe. Az így képzett 12 lineárisan független koordinátával a molekula energiája a Born-Oppenheimer-energia-felület egyensúlyi pont körül felírt Taylor-sorával adható meg:

$$V = U_0 + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 U}{\partial s_i \partial s_j} \Delta s_i \Delta s_j + \dots \quad (7)$$

Az energiakifejezésben szereplő második deriváltak a spektroszkópiai erőállandók, amelyek a potenciálfelület alakját írják le az egyensúlyi pont közelében. Mivel egy molekula szerkezete a lineárisan független belső koordinátáknak tetszőlegesen sok kombinációjával felírható, ezért az energiakifejezésben szereplő erőállandók nem univerzális paraméterek és mint ilyenek nem vihetők át. A spektroszkópiai energiakifejezés a molekulamechanikában közvetlenül nem alkalmazható. Ennek egyrészt az az oka, hogy az egyenlet felírása feltételezi az egyensúlyi geometria ismeretét, amit a molekulamechanikában megjósolni szeretnénk. Másrészt az egyenlet csak a belső koordinátáktól függő tagokat tartalmaz, az elektrosztatikus és van der Waals-kölcsönhatások energijárulékát nem veszi figyelembe. A molekulamechanika a redundancia problémáját úgy oldja meg, hogy amennyiben nagyszámú molekulából elegendő adat áll rendelkezésre, akkor a koordináták redundanciája és a paraméterek korrelációja az átvihetőség feltételezésével elhanyagolható. Tehát, ha a HCO hajlítási paraméter nagyszámú molekula kísérleti adataira parametrizáljuk, és megállapítjuk, hogy ehhez a kötésszőghöz minden molekulában közel azonos erőállandó tartozik, akkor a többi kötészajlítási paraméter hatását elhanyagolva egy virtuális HCO kötés tulajdonságait becsülhetjük.

Az első elmélet, amely a fenti közelítésen alapulva lehetővé tette molekulák teljes energiájának számítását, az ún. CFF-módszer (Central Force Field) [9] volt. Az eljárás csupán az atomok közötti távolság atomi rezgések következtében történő változását vette figyelembe és nem tett különbséget egymással kötésben lévő, illetve kötésben nem lévő atomok között. Emiatt szerves molekulákra nem adhatott reális eredményt, ionkristályok számítására azonban alkalmasnak bizonyult. A bennünket leginkább érdeklő, összetett szerves molekulák számítására alkalmas VFF-eljárás (Valence Force Field) [10] már igyekezett

a molekula energiáját és geometriáját meghatározó valamennyi erő természetét figyelembe venni. Ennek érdekében a molekula potenciális energiájának meghatározásához minden atomtávolságot, továbbá minden független kötés- és torziós szöget felhasznált. A módszer a kovalens kötés mentén, illetve arra merőlegesen fellépő erőket az egyensúlyi geometriai adatok felhasználásával, a Hooke-törvény szerint számította az alábbi összefüggés szerint, oly módon, hogy a mozgásegyenletekből képezett determinánsban csak az átlóban lévő elemeket vette figyelembe (blokk-diagonális módszer):

$$V = \frac{1}{2} \sum_i f_{r,i} (r_i - r_{0i})^2 + \frac{1}{2} \sum_k f_{\theta,k} (\theta_k - \theta_{0k})^2 + \frac{1}{2} \sum_l f_{\omega,l} (\omega_l - \omega_{0l})^2. \quad (8)$$

Ezen számítások alapvető hiányossága, hogy a sztérikus kölcsönhatásokat nem veszik figyelembe, nem számolnak az egymással kötésben nem lévő atomok között fellépő kölcsönhatásokkal. A problémát részben áthidalja UREY és BRADLEY erőtere [11], amelyben a nemkötő kölcsönhatások közül leglényegesebb 1,3 kölcsönhatásokat kiegészítő tagokkal vették figyelembe. Ennek megfelelően ezekre a kölcsönhatásokra  $f''_{\theta,k}$  és  $f''_{\omega,l}$ -vel jelölt új erőállandókat vezettek be, valamint igyekeztek az összefüggést az atomi rezgések anharmonicitását hordozó tagokkal is kiegészíteni. Mindezek alapján egy molekula potenciális energiája az UBFF-módszerrel (Urey–Bradley Force Field) az alábbiak szerint számítható:

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} \sum_i f_{r,i} (r_i - r_{0i})^2 + \frac{1}{2} \sum_k f_{\theta,k} (\theta_k - \theta_{0k})^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_l f_{\omega,l} (\omega_l - \omega_{0l})^2 + \sum_{i,j=1}^{3n} f' r_{i,j}^2 + \sum_{i,j=1}^{3n} f'' r_{i,j} + \\ & + \sum_i f''_{r,i} (r_i - r_{0i}) + \sum_k f''_{\theta,k} (\theta_k - \theta_{0k}) + \sum_l f''_{\omega,l} (\omega_l - \omega_{0l}). \end{aligned} \quad (9)$$

Az UBFF-erőtér az 1,3 nemkötő kölcsönhatások figyelembevételével nagyobb pontosságot biztosít, mint elődei. A molekulamechanikai számítások azonban a számítási idő csökkentése érdekében mégsem ezzel, hanem a VFF-módszer egy továbbfejlesztett változatával dolgoznak, ahol kevert kötő jellegű kölcsönhatásokkal törekednek a társító 1,3 nemkötő kölcsönhatások figyelembevételére. Ez az elgondo-



lás azon alapul, hogy a nemkötő kölcsönhatások jelenléte miatt az egymással kötésben lévő atomok kötéstávolságai, kötésszögei és torziós szögei kismértékben változnak, ezáltal a molekulaszervezet megfelelő deformációinak számításával a nemkötő kölcsönhatások hatása modellezhető.

### 2.1.2. MOLEKULAMECHANIKAI ERŐTEREK

A molekulamechanikában használatos erőterekben alkalmazott energiatagok kötő és nemkötő jellegű kölcsönhatások leírására szolgálnak. A kötő kölcsönhatások közé tartoznak az egymással közvetlen kötésben lévő atomok között fellépő (1-2 vagy kötésnyújtási), a geminális (1-3 vagy kötéshajlítási) és a vicinális (1-4 vagy torziós) kölcsönhatások. Az egymáshoz közel lévő atomok között tapasztalható taszítás, az egymástól távol lévő atomok között kialakuló diszperziós vonzás, valamint a töltések, dipólusok és kvadrupólusok kölcsönhatásaként értelmezhető elektrosztatikus effektusok a nemkötő kölcsönhatások közé sorolhatók.

#### *Kötő kölcsönhatások*

Nyújtási és hajlítási energiatag. Mint azt az előző fejezetben láttuk, Andrews klasszikus mechanikai molekulamodellje lehetővé teszi, hogy a kovalens kötés irányában és arra merőlegesen ébredő erőket a Hooke-törvény segítségével számíthassuk. Ismeretes, hogy minden kötésre megadható egy egyensúlyi kötéstávolság és minden kötéspárra definiálható egy egyensúlyi kötésszög. Amennyiben a molekula kötéstávolságai, illetve kötésszögei eltérnek ezen egyensúlyi értékektől, úgy ez energianövekedést jelent az egyensúlyi geometriához rendelhető teljes energiához képest. Ez az energianövekmény két részből áll; egyrészt a kötéstávolságtól függő nyújtási energiatagból:

$$V_r = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2, \quad (10)$$

másrészt a kötésszögektől függő hajlítási energiatagból:

$$V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2. \quad (11)$$

Érdemes megjegyezni, hogy  $r_0$  és  $\theta_0$  nem feltétlenül azonos a kísérletileg is mérhető kötéstávolsággal, illetve kötésszöggel. Ezek a jel-

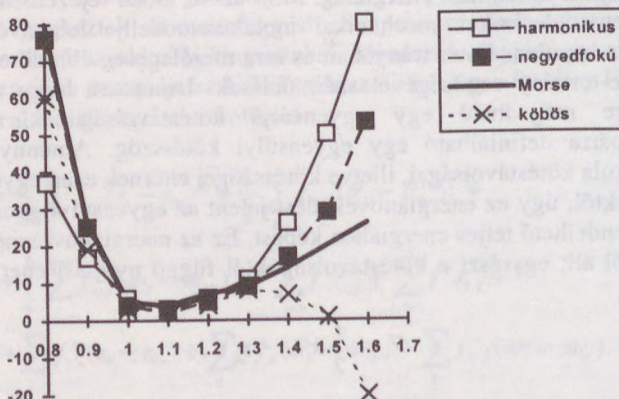


lemzők valójában egy olyan hipotetikus perturbálatlan állapothoz tartoznak, amikor az adott kötés izoláltnak tekinthető, és külső erők nem hatnak rá. Feszített molekulákban, így pl. a tri-*t*-Bu-metánban az egyensúlyi C-C kötéstávolság 1,61 Å, ami meglehetősen távol esik a molekulamechanikai erőterekben az ilyen típusú kötésekre szokásos 1,52-1,53 Å-nek választott referenciaértéktől.

A (10-11) egyenletekben szereplő energiatagot minden molekulamechanikában használatos erőter tartalmazza. Nagy deformációk esetén igen jelentős eltéréseket tapasztalhatunk a harmonikus rezgéseket feltételező Hooke-törvénytől. Ekkor az 1. ábrán látható Morse-függvényt alkalmazzák [12], amelynek matematikai alakja a következő:

$$V_r = D \left( \{ \exp[-\alpha(r - r_0)] - 1 \}^2 - 1 \right), \quad (12)$$

ahol  $D$  és  $\alpha$  pozitív állandók. Ennek ellenére a molekulamechanikában használatos erőterek a nagy számítási időszükséglet miatt nem a Morse-függvénnyel számolnak.



1. ábra. A kötésnyújtási kölcsönhatást leíró potenciálok

Az esetek nagy többségében ugyanis elegendő a nyújtási energia kifejezésében a másodrendű tag figyelembevétele, amelyet a nagyobb pontosság érdekében egy harmadrendű taggal is kiegészítenek.

$$V_r = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + k'_r (r - r_0)^2. \quad (13)$$

A kötésszögektől függő hajlítási tag számításakor megfigyelték, hogy az anharmonicitás már normál alkánok esetében sem hanyagolható el [13].

$$V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{6} k'_\theta (\theta - \theta_0)^3 \quad (14)$$

Megjegyzendő, hogy sok esetben veszélyekkel járhat a harmadrendű tag bevezetése, mivel nagy deformációk esetén ezen harmadrendű tag könnyen a számítás sikerét veszélyeztetheti. Ha az energiaminimalizálást olyan molekulageometriából indítjuk, amelyben a kötéstávolságok, kötésszögek és más geometriai jellemzők jelentősen eltérnek az egyensúlyi értékektől, úgy kifejezetten káros a harmadrendű tag figyelembevétele, mivel a rendszer nehezebben, sőt szélsőséges esetben egyáltalán nem jut el az általunk keresett minimális energiájú állapotba.

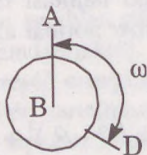
Ennek elkerülése végett az olyan megoldások preferáltak, amelyekben a harmadrendű taggal kiegészített számítások megkezdése előtt a kezdeti geometriát a csak másodrendű tagot tartalmazó nyújtási tag szerint minimalizálják.

A hajlítási energia tekintetében már nem ennyire nyilvánvaló a helyzet. Jelentős deformációk esetén a kötési szög sokkal kisebb mértékben változik, mint a kötéstávolságok, például az erősen feszített tri-*tert*-butil-metánban a kötésszögek csupán 15 fokkal térnek el a 109,5 fokos egyensúlyi értéktől. Ezért egyelőre úgy tűnik, hogy a számítások döntő többségében a hajlítási energia kifejezésében elegendő a négyzetes tag figyelembevétele.

Torziós energia. Ha egy molekula részei egymáshoz képest – a kötések kölcsönös taszítása miatt – nem fordulhatnak el szabadon, torziós gátról beszélünk. Ezen torziós gát leírására kezdetben megfelelően megválasztott van der Waals-paramétereket kívántak alkalmazni [14], azonban a paraméterek ilyen értékeinél a nemkötő jellegű van der Waals-kölcsönhatások leírása lehetetlenné vált. Ezért célszerűnek látszott egy kifejezetten a torziós gátat jellemző energiatag, a torziós energia bevezetése [15,16]. A torziós energiatag felírásához első közelítésben szükségünk van egy olyan mennyiség definiálására, amely a kifejezésben a függő változó szerepét játssza. Ez a torziós vagy



diéderes szög. Az A, B, C és D atomok által meghatározott diéderes szög az AB és CD egyenesek által bezárt szög a BC tengelyen keresztül nézve [17].



$$V_{\omega} = \frac{1}{2} k_{\omega} (\omega - \omega_0)^2. \quad (15)$$

Mivel a torziós energiagátat leíró görbe a diéderes szög koszinuszával arányosan változik, a molekulamechanikában a torziós energia-tag kifejezésében is koszinuszfüggvényt tartalmazó összefüggést találunk, amely legegyszerűbb formájában a következőképpen írható fel:

$$V_{\omega} = k_{\omega} (1 - 3 \cos \omega). \quad (16)$$

Ez az egyszerű kifejezés kevésbé deformált rendszerekre igen jó közelítést jelent, azonban bonyolultabb szerkezetek leírására csak részben alkalmas. Segítségül hívva a vibrációs analízis már jól ismert analógiáját a fenti kifejezés az alábbi Fourier-sorral írható fel részletebben:

$$V_{\omega} = \sum_j \frac{1}{2} V_j (1 - \cos(j\omega)), \quad (17)$$

amelyet az első három tagig kifejtve, a következő összefüggést kapjuk:

$$V_{\omega} = \sum \left[ \frac{V_1}{2} (1 + \cos \omega) + \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\omega) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\omega) \right]. \quad (18)$$

Az MM számítások ezen Fourier-sor első három tagjának figyelembevételével számítják a molekula torziós energiáját. Ennek az első három tagnak szemléletes fizikai értelmet is adhatunk, nevezetesen az első tag a dipólus-dipólus kölcsönhatásból származik. A második tag telített kötés körüli gátolt rotáció esetén a hiperkonjugációra, telítetlen



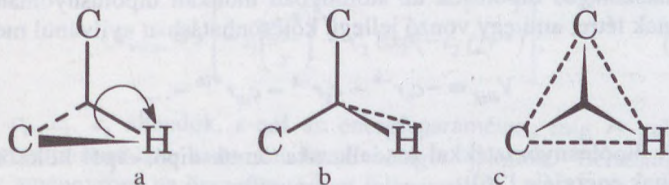
kötés esetén pedig a konjugációra utal, míg a harmadikat térbeli hatásoknak tulajdoníthatjuk.

**Kihajlás síkból.** A molekulák azon részletei, amelyekben  $sp^2$  hibridállapotú atomok találhatók, planáris elrendeződést mutatnak. Ha a trigonális centrum a sík alatt vagy felett helyezkedik el, úgy ez további energianövekedést eredményez a síkbeli szerkezethez képest.

Ez az energianövekmény a síkból való kihajlás szögével ( $\chi$ ) van összefüggésben és az alábbi harmonikus potenciállal írható le [18].

$$V_\chi = \frac{1}{2} k_\chi \chi^2. \quad (19)$$

Az új  $\chi$  koordináta definíciója a koordináták redundanciájának figyelembevételével sem egyértelmű, az irodalomban több leírás ismert (2. ábra).



2. ábra. A síkból történő kihajlásra vonatkozó koordináták definíciója

Egy gyakori definíció  $\chi$  koordinátát egy a trigonális centrumból induló kötés körüli ún. hamis (improper) torzió segítségével írja le (2/a ábra) [18]. Ez esetben szokásos a torziós energiatagra jellemző matematikai formalizmus alkalmazása is [19].

$$V_\chi = k'_\chi (1 - \cos 2\chi). \quad (20)$$

A síkból való kihajlás jellemzésére elterjedt a trigonális centrum távolsága a kapcsolódó atomok által meghatározott síktól (piramis-magasság, 2/b ábra) [20], valamint az egyes, centrum körüli kötések és a másik két kötés meghatározta sík által bezárt szög átlaga (2/c ábra) [21].

### Nemkötő kölcsönhatások

Az 1,3 nemkötő kölcsönhatásoknál magasabb rendű nemkötő kölcsönhatások tekintetében szintén jelentős eltérés mutatkozik a molekulamechanika és a vibrációs analízis között. A vibrációs analízis, amely az 1,3 kölcsönhatásokat harmonikus potenciálfüggvénnyel közelíti, a magasabb rendű kölcsönhatásokat praktikusán zérusnak tekinti. A molekulamechanika azonban a molekulaszervezet teljesebb energetikai jellemzése érdekében a nyújtási-hajlítási taggal közelített 1,3 nemkötő kölcsönhatások mellett egyéb intramolekuláris kölcsönhatásokat is figyelembe vesz. Ezen nemkötő jellegű intramolekuláris kölcsönhatások legfontosabbika a másodlagos van der Waals-kölcsönhatás [22-25].

van der Waals-kölcsönhatás. A van der Waals-kölcsönhatás három részből tevődik össze, melyek a következők [26]. a) A dipólusnyomatékkal és töltéssel nem rendelkező molekulákra jellemző diszperziós kölcsönhatás. Ennek oka, hogy az elektronok mozgásából származó látszólagos dipólusok az atomokban indukált dipólusnyomatékokhoz hoznak létre, ami egy vonzó jellegű kölcsönhatásban nyilvánul meg:

$$V_{disp} = -c_6 r^{-6} - c_8 r^{-8} - c_{10} r^{-10} - \dots \quad (21)$$

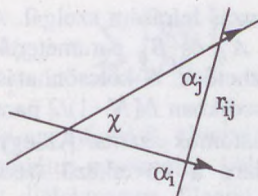
b) A dipólusnyomatékkal rendelkező atomok dipól-dipól kölcsönhatásának energiája [26]:

$$V_{dipol} = \frac{\mu_i \mu_j}{D r_{ij}^3} (\cos \beta - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j), \quad (22)$$

ahol  $D$  az effektív dielektromos állandó,  $\mu_i$  és  $\mu_j$  a két dipólus, amelyek távolságát  $r_{ij}$ -vel, az általuk bezárt szöget  $\beta$ -val, míg a két dipólus és az őket összekötő vektor által bezárt szöget  $\alpha_i$ -vel illetve  $\alpha_j$ -vel jelöltük.

A könnyebb áttekinthetőség kedvéért a dipólus-dipólus kölcsönhatás energiájának számításához szükséges geometria paramétereit az alábbi ábrán mutatjuk be.





c) Az effektív töltések ( $q_i, q_j$ ) között fellépő Coulomb-erők energiája:

$$V_{\text{Coulomb}} = \frac{q_i q_j}{Dr_{ij}}, \quad (23)$$

ahol  $r_{ij}$  a két effektív töltés távolsága.

Az imént részletezett van der Waals-jellegű másodlagos kölcsönhatások egyidejű számítására több összefüggés is alkalmas, ezek egyike a jólismert Hill-összefüggés [27]:

$$V_{VDW} = \varepsilon \left[ -c_1 \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 + c_2 \exp(-c_3 r/r^*) \right], \quad (24)$$

ahol  $c_1, c_2, c_3$  állandók,  $\varepsilon$ -nal az energiaparamétert, míg  $r^*$ -gal az energiaminimumhoz tartozó atomtávolságot jelöltük. Beláthatjuk, hogy amennyiben az összefüggésben felhasznált  $c_1, c_2, c_3$  konstansokat univerzálisnak tekintjük, úgy a van der Waals-kölcsönhatások energiája bármely két atom között csupán csak két tényező, a  $\varepsilon$ -nal jelölt energiaparaméter és a van der Waals-rádiuszok összegének függvénye, ami számítástechnikai szempontból igen kedvező. A Hill-összefüggés csak kis nyomású gázállapotban szolgáltat megfelelő eredményeket, így a molekulamechanikai problémákban, ahol ezen állapot kritériumai általában nem teljesülnek, csak korlátozott mértékben alkalmazható. Az MM eljárásokban éppen ezért a van der Waals-kölcsönhatások energiájának számítására az általánosabb érvényű Lennard–Jones-összefüggést használják [28]:

$$V_{VDW} = \sum_{ij, VDW} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]. \quad (25)$$

A Lennard–Jones-típusú potenciálfüggvény első tagja a kis távolságokban jelentkező tasztítás, míg a negatív második tag a nagy távolsá-



goknál jelentkező vonzás leírására szolgál. Az egyes kölcsönhatástípusoknak megfelelő  $A_{ij}$  és  $B_{ij}$  paraméterek egyes atomokra vagy atompárokra értelmezhetőek. A kölcsönhatások számításához az első esetben  $N$ , míg a másodikban  $N(N-1)/2$  paraméter szükséges, ahol  $N$  a molekulát felépítő atomok száma. Az egyes atomokra értelmezett konstansok számítására a következő összefüggések valamelyikét használják.

$$A_{ij} = \left( \frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad \text{és} \quad B_{ij} = 2 \left( \frac{r_i^*}{2} + \frac{r_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (26)$$

$$A_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^6 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad \text{és} \quad B_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^3 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (27)$$

$$B_{ij} = \frac{C \alpha_i \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_j}}}} \quad \text{és} \quad A_{ij} = \frac{1}{2} B_{ij} (R_i + R_j)^6. \quad (28)$$

Az atompárokra definiált konstansok számítására az alábbi összefüggések használatosak:

$$A_{ij} = r_{ij}^{*12} \varepsilon_{ij} \quad \text{és} \quad B_{ij} = 2 r_{ij}^{*6} \varepsilon_{ij}, \quad (29)$$

$$A_{ij} = 4 \sigma_{ij}^{12} \varepsilon_{ij} \quad \text{és} \quad B_{ij} = 4 \sigma_{ij}^6 \varepsilon_{ij}. \quad (30)$$

Számítástechnikai szempontok miatt újabban felvetődött a hasonló alakú, ún. Lennard-Jones 5-10 kifejezés használatának lehetősége is, mely a (29-30) egyenletekben 6. és 12. hatvány helyett 5. és 10. hatványt alkalmaz. Ennek alkalmazhatóságáról a vélemények egyelőre megoszlanak. Ismeretes, hogy a molekulamechanikában, ahol a cél minél kevesebb, de a rendszert még leírni képes kölcsönhatás figyelembevétele, a számítások gyorsasága, időigénye igen lényeges szempont. E szempont szem előtt tartása vezette a programozókat, amikor a különben is csak kis nyomású gázállapotra alkalmazható, exponenciális tagot tartalmazó Hill-összefüggés helyett a Lennard-Jones-féle 6-12 potenciált használták fel. Az exponenciális kifejezések ugyanis a hatványkifejezéseknél jóval számításigényesebbek, így a Lennard-Jones-formula alkalmazása nem csupán kémiai, de számítástechnikai szempontok miatt is preferált.

Elektrosztatikus kölcsönhatás. A töltéeloszlások között kialakuló nemkötő kölcsönhatások számítására az erőkerek többségében Coulomb-potenciált használnak:

$$V_{elstat} = \sum_{i,j \in elstat} \left[ \frac{q_i q_j}{DR_{ij}} \right]. \quad (31)$$

Ez az energiatag a  $q_i$  és  $q_j$  egymástól  $R_{ij}$  távolságban lévő atomi töltések között fellépő monopólus-monopólus kölcsönhatások leírására szolgál. Az  $D$ -vel jelölt dielektromos állandó lehet konstans [29], skálázott [30] vagy távolságfüggő [31]. A legtöbb molekulamechanikában alkalmazott erőter kifejlesztése idején az oldószerhatás figyelembevételére a dielektromos állandó beállítása kínálkozott legkézenfekvőbbnek. Legegyszerűbb megoldásként a vákum dielektromos permittivitásának skálázása merült fel. Skálafaktorként 1,0 és 78,0 közötti értékek szerepeltek. A távolságfüggő dielektromos állandót elsősorban vízmolekulák oldószerhatásának modellezésére alkalmazták. Ekkor a Coulomb-egyenletben szereplő  $\epsilon$ -t  $De_0 R_{ij}$  kifejezéssel helyettesítették. A távolságfüggő dielektromos állandó használatával a vonzó jellegű kölcsönhatásokban megnyilvánuló polarizációs effektusok modellezése mellett a nagy távolságú monopólus kölcsönhatások figyelembevétele is megoldható.

Hidrogénkötések. A molekulán belüli vagy a molekulák között kialakuló H-híd kötések járulékát az alábbi egyenlettel adhatjuk meg [32]:

$$V_H = \sum_{i,j \in H} \left[ \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right]. \quad (32)$$

Ezt a Lennard–Jones-potenciálra emlékeztető energiatagot nem minden erőterbe építették be, mivel kvantumkémiai számítások rámutattak arra, hogy az ilyen másodlagos kötések leírhatók egyszerű elektrostatikus kölcsönhatásokkal is [33].

### *Kevert energiatagok*

Nyújtási-hajlítási energiatag. Az Urey–Bradley-féle, alapvetően spektroszkópiai alkalmazásokra írt erőter figyelembe veszi a taszító jellegű 1-3 nemkötő kölcsönhatások molekulageometriára kifejtett hatását is. A molekulamechanikai erőterek a kölcsönhatások ezen igen fontos fajtáját alapvetően más formában vizsgálják, tehát ebből a szempontból lényeges különbséget fedezhetünk fel az általunk tár-



gyalni kívánt molekulamechanika és az analógiának választott vibrációs analízis között.

Míg az Urey–Bradley-féle spektroszkópiai erőterben ezeket a kölcsönhatásokat külön erőállandókkal parametrizált energiatagokkal vesszük figyelembe [34], addig a molekulamechanikában ezen kölcsönhatásokat egy nyújtási-hajlítási energiatag bevezetésével modellezzük [35-37]:

$$V_{r/\theta} = \frac{1}{2} k_{r/\theta} (r - r_0)(\theta - \theta_0). \quad (33)$$

Ez az energiakifejezés arra utal, hogy a taszító 1-3 nemkötő kölcsönhatások következtében a kötэшossz változása egyben kötэшögváltozást is eredményez, így az ilyen hatásra bekövetkező deformációk egy nyújtási-hajlítási kevert energiataggal jól közelíthetők.

Nyújtási-torziós tag. Ez a kevert tag a torziós szög és annak központi kötése közötti kölcsönhatás leírására szolgál. Matematikai alakja a következő:

$$V_{r/\omega} = k_{r/\omega} (r - r_0) \cos n\omega \quad \text{vagy} \quad V_{r/\omega} = k_{r/\omega} (r - r_0) (1 + \cos n\omega). \quad (34)$$

Az energiatag a normál alkánok körében figyelembe veszi az 1-4 szubsztituensek fedőállása esetén bekövetkező C-C kötéstávolság növekedését [38]. A két energiatag csatolása különösen telítetlen kötések és konjugált rendszerek esetén válik jelentőssé, miután a belső forgás szükségszerűen a kötéstávolság megváltozásával jár.

Torziós-hajlítási tag. A legtöbb erőteret a gyűrűfeszültségek hű jellemezése végett egy torziós energia jellegű kevert energiataggal is kiegészítették [39, 40]. Ezt a torziós-hajlítási energiatagot elsősorban erősen feszített gyűrűs vegyületek számításánál használhatjuk sikerrel:

$$V_{\theta/\omega} = k_{\theta/\omega} (\theta - \theta_0)(\omega - \omega_0). \quad (35)$$

## IRODALOM

1. M. BORN–R. OPPENHEIMER: *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
2. D. H. ANDREWS: *Phys. Rev.* **36**, 544 (1930).
3. G. HERZBERG: *Molekulaszínképek és molekulaszervezet I-II.*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.



4. K. KUCZERA: *J. Mol. Struct.* **160**, 159 (1987).
5. T. A. HALGREN: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4710 (1990).
6. T. SHIMANOUCHI-H. MATSUURA-Y. OGAWA-I. HARADA: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 1323 (1978).
7. H. MATSUURA-M. TASUMI: in *Vibrational Spectra and Structure*, J. Durig, Ed., Elsevier, Amsterdam 1983, Vol. 12, p. 69.
8. T. C. CHEAM-S. KRIMM: *J. Phys. Chem.* **82**, 1631 (1985)
9. P. GANS: *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 1971.
10. J. H. SCHACHTSCHNEIDER-R. G. SNYDER: *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963); **21**, 169 (1965).
11. H. C. UREY-C. A. BRADLEY: *Phys. Rev.* **38**, 1969 (1931).
12. P. M. MORSE: *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
13. S. LIFSON-P. S. STERN: *J. Chem. Phys.* **77**, 4542 (1982).
14. E. A. MASON-M. M. KREEVOY: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5808 (1955).
15. L. S. BARTELL: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3279 (1977).
16. N. L. ALLINGER-D. HINDMAN-H. J. HÖNIG: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3282 (1977).
17. R. S. CHAHN-C. K. INGOLD-V. PRELOG: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
18. O. EMER-S. LIFSON: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4121 (1973).
19. S. J. WEINER-P. A. KOLLMAN-D. T. NGUYEN-D. A. CASE: *J. Comput. Chem.* **7**, 230 (1986).
20. J. R. MAPLE-U. DINUR-T. A. HAGLER: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **85**, 5350 (1988).
21. E. B. WILSON-J. C. DECIUS-P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.
22. D. D. FITTS: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **17**, 59 (1966).
23. A. D. BUCKINGHAM-B. D. UTTING: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **21**, 287 (1970).
24. J. O. HIRSCHFELDER: *Adv. Chem. Phys.* **12**, 627 (1967).
25. H. MARGENAU-N. R. KESTNER: *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon, Oxford 1969.
26. C. J. BÖTTCHER: *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam 1952.
27. T. L. HILL: *J. Chem. Phys.* **16**, 399 (1948).
28. J. E. LENNARD-JONES: *Proc. R. Soc. London Ser. A* **106**, 463 (1924).
29. J. ALLINGER-N. L. ALLINGER: *Tetrahedron* **2**, 64 (1958).
30. B. R. BROOKS-R. E. BRUCCOLERI-B. D. OLAFSON-D. J. STATES-S. SWAMINATHAN-M. KARPLUS: *J. Comput. Chem.* **4**, 187 (1983).
31. S. J. WEINER-P. A. KOLLMAN-D. A. CASE-U. C. SINGH-C. GHIO-G. ALAGONA-S. PROFETA-P. WEINER: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 765 (1984).
32. R. F. McGUIRE-F. A. MOMANY-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **76**, 375 (1972).
33. S. LIFSON-A. T. HAGLER-P. DAUBER: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5111 (1979).
34. S. FITZWATER-L. S. BARTELL: *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5107 (1976).
35. N. L. ALLINGER-M. T. TRIBBLE-M. A. MILLER-D. H. WERTZ: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971).

36. O. ERMER: *Tetrahedron* **30**, 3103 (1974).
37. A. T. HAGLER-P. S. STERN-S. LIFSON-S. ARIEL: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 813 (1979).
38. J.-H. LII-N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8566 (1989).
39. A. WARSHHEL-S. LIFSON: *J. Chem. Phys.* **53**, 582 (1970).
40. A. WARSHHEL-S. LIFSON: *Chem. Phys. Lett.* **4**, 255 (1969).

## 2.2. MOLEKULAMECHANIKAI ERŐTEREK

Az előző fejezetben áttekintettük a molekulamechanikai számítások során alkalmazott energiatagokat, és rámutattunk a matematikai formalizmus mögött rejtőző fizikai tartalomra. Az egyes energiatagokat igyekeztünk a lehető legáltalánosabb alakban feltüntetni, miután a hasonló elven működő molekulamechanikai erőterek elsősorban az egyes kölcsönhatások leírásában és az energiatagok parametrizálásában különböznek. A következő fejezetben néhány széles körben alkalmazott erőteret ismertetünk. Az erőterek bemutatásakor az egyes energiatagokat az általános részben adott sorrendben tárgyaljuk.

### 2.2.1. AZ MM2/MM3 ERŐTÉR

Az első általánosan alkalmazható molekulamechanikai erőteret ALLINGER és munkatársai fejlesztették ki. Az MM2 [1-3] és az ennek továbbfejlesztésével nyert MM3 [4-12] erőterek elsősorban klasszikus szerves molekulák számítására használhatók sikerrel. Az MM2 a nyújtási tag számítása során a harmonikus közelítés okozta hibát is figyelembe veszi. Az anharmonicitás leírásához általánosan használt Morse-függvényt a harmadrendű tag bevezetésével igyekeznek közelíteni.

$$E_s = 143,88 \frac{k_s}{2} (l - l_0)^2 [1 - 2,00(l - l_0)]. \quad (36)$$

A fenti egyenlet, bár első ránézésre a harmonikus kifejezésnél boyolultabbnak tűnik, matematikailag azonban csak a harmadrendű tag bevezetését szolgálja. A köbös erőállandót a harmonikus erőállandó 2-szeresére állították be, míg a képletben szereplő állandó (143,88) a kcal/mol mértékegységre történő átváltást szolgálja. A  $k_s$  nyújtási paraméterek gondos megválasztásával a kötéstávolság-változások számításában különböző molekulatípusok esetén is megfelelő pontosság érhető el. A köbös tag bevezetésével kialakuló számítástechnikai veszé-



lyekről már az általános részben szoltunk. A gyenge minőségű kezdeti geometria esetén bekövetkező technikai problémák kiküszöbölésére az MM2 algoritmusba egy belső ellenőrző rutint építettek, amely a harmadrendű taggal bővített nyújtási tag számítását csak a harmonikus közelítésnek megfelelő négyzetes taggal előzetesen optimált geometria esetén teszi lehetővé.

Az MM2 fejlesztési célkitűzései között szerepelt a nyújtási tag számítási pontosságának növelése is [13]. A negyedrendű tag bevezetésével kapott összefüggés nagyobb kötéstávolságok mellett is igen jól közelíti a Morse-függvényt, valamint ezzel a megoldással az MM3-ban a pontenciális energiagörbe inverziós pontja felé közelítést is sikerült kiküszöbölni (37). A 7/12 szorzófaktor a Morse-potenciál sorbafejtéséből származik.

$$E_s = 143,88 \frac{k_s}{2} (l - l_0)^2 [1 - 2,55(l - l_0) + \frac{7}{12} 2,55(l - l_0)^2]. \quad (37)$$

A hajlítási energiataag általános, négyzetes összefüggése a legtöbb molekula esetében, de különösen 10°-nál kisebb deformációkra megfelelő pontosságot biztosít. Az MM2 erőter nyújtási energiakifejezése csak a másodrendű és hatodrendű tagot foglalja magába. A hatodrendű tag bevezetése a nagymértékben feszített biciklo[1.1.1]pentán molekulageometriájának leírására szolgál.

$$E_b = 0,043828 \frac{k_b}{2} (\theta - \theta_0)^2 [1 + 7 \times 10^{-8} (\theta - \theta_0)^4]. \quad (38)$$

Az MM2-ben alkalmazott hajlítási energiataag részletes vizsgálata során bebizonyosodott, hogy a kísérleti adatokkal való jó egyezés elsősorban a négyzetes tag bevezetésének köszönhető, illetve nagyobb deformációk esetén ezt a köbös vagy más magasabb rendű tagok biztosítják. Mindezek miatt tehát azok a paraméterek, amelyek egy kevésbé deformált molekulára jó eredményt adtak, erősen deformált rendszerekre nem alkalmazhatók. Ezért a rendszer deformációjától függő paraméterkészlet használata célszerűbb. Az MM3 a magasabb rendű tagok segítségével a 10-15°-nál nagyobb deformációkat is képes kezelni.



$$E_b = 0,043828 \frac{k_b}{2} (\theta - \theta_0)^2 [1 - 0,014(\theta - \theta_0) + \\ + 5,6 \times 10^{-5} (\theta - \theta_0)^2 - 7,0 \times 10^{-7} (\theta - \theta_0)^3 + \\ + 9,0 \times 10^{-10} (\theta - \theta_0)^4]. \quad (39)$$

Az MM2/MM3 erőterekben alkalmazott hajlítási tag két részre osztható, a síkban történő hajlítást és a síkból való kihajlást is magában foglalja. A síkból történő kihajlás egyidejű figyelembevételére azért van szükség, mert a karbonilcsoporthoz hasonló  $sp^2$  centrumok esetében pusztán síkbeli hajlítással számolva az energiaminimum az  $sp^2-sp^2$  kötés torziójával valósul meg. Jó példa erre a ciklobutanon, ahol a karbonil oxigénatomja kihajlik a szénatomok definiálta síkból. E nemkívánatos jelenség kivédésére az MM2/MM3 erőterekben az  $sp^2$  centrumokra egy síkból való kihajlásra vonatkozó erőállandót vezettek be.

A molekula belső forgásához rendelhető torziós energiatagot az MM2/MM3 erőterekben az  $\omega$ -val jelölt diéderes szög segítségével számítják. A számításokban a Fourier-sorral felírt energiakifejezés első három tagját veszik figyelembe. A tagok szemléletes fizikai jelentéséről az általános részben már szóltunk. Az MM2-ben alkalmazott energiakifejezés részletes vizsgálata során bebizonyosodott, hogy ezen összefüggés egyes szénhidrogének forgási gátját a kísérleti értékekhez képest alábecsüli, így az MM3-ban a torziós energiatag  $V_3$  paraméterének értékét növelték.

A van der Waals-kölcsönhatások leírására általánosan alkalmazott ún. Lennard-Jones 6-12 potenciálfüggvény lefutása túlságosan meredek a szerves molekulákban előforduló, széles tartományban mozgó atomtávolságokra. LIFSON és munkatársai kimutatták, hogy a 12. hatvány helyett 9. vagy 10. hatványt használva az összefüggés pontosítható. A 12. hatványt tartalmazó formulát fehérjék számításában használják, ahol a pontatlanságból származó hátrányokat a vonzó kölcsönhatásoknak megfelelő  $r^6$  tag gyors számítása kompenzálja.

Az MM2/MM3 erőterekben a van der Waals-kölcsönhatások leírása Buckingham-potenciállal valósul meg, amelyben a 12. hatványt tartalmazó tagot exponenciális kifejezéssel helyettesítik.

$$E_{vdw} = \varepsilon \{-2,25(r_v/r)^6 + 2,90 \times 10^{-5} \exp[-12,00(r/r_v)]\}. \quad (40)$$

A számításokhoz szükséges paraméterek közül  $\varepsilon$  a potenciálfüggvény mélységét befolyásolja, míg  $r_v$  a kölcsönhatásba lépő atomok van der Waals-sugarának összege. Az MM3 erőter fejlesztése során a legnagyobb változtatások a van der Waals-rádiuszokat érintették. Az MM2 erőterrel végzett számítások rámutattak arra, hogy abban az esetben, ha a molekula hidrogénatomjai közel kerülnek egymáshoz, a közöttük fellépő taszítási potenciált a számítások jelentősen túlbecsülik [13], ezért az MM3-ban a vonatkozó van der Waals-paraméterek értékét megváltoztatták. További probléma volt, hogy az MM2 a normál alkánok szublimációs hőjét a kísérleti adatoknál nagyobbak számolta. Ezen a taszítási tagban szereplő exponens értékének 12,5-ről 12,0-ra történő csökkentésével sikerült segíteni.

A dipólus-dipólus kölcsönhatások leírása az általános részben bemutatott kötés-dipólusnyomatékokra épített Jeans-formulával történik. Fehérjék esetében ez a módszer igen számításigényes, ezért az elektrosztatikus kölcsönhatásokat dipólusok alkalmazása helyett atomi ponttöltések segítségével számítják.

A kötésszögek változásával egyidejűleg bekövetkező kötéstávolságváltozások figyelembevétele a nyújtási-hajlítási kevert energiataggal valósul meg.

$$E_{sb} = 5,02236 \frac{k_{sb}}{2} [(l - l_0) + (l' - l'_0)](\theta - \theta_0). \quad (41)$$

Az egyenletben szereplő  $l$  és  $l'$  a közös atomot tartalmazó kötések kötéstávolságát, míg  $\theta$  a kötésszöget jelenti. Közös atomot nem tartalmazó kötések esetén az erőállandó értéke zérus. Az MM2 számítások során azt tapasztalták, hogy ha két kötés egymáshoz képest fedő állásba kerül, úgy a kötéstávolságok túlságosan rövidek lesznek. Ennek elkerülésére célszerű egy torziós-nyújtási energiatagot bevezetni, amelyet telített kötésekre a (42) összefüggéssel adhatunk meg.

$$E_{ts} = 11,995 \frac{k_{ts}}{2} [(l - l_0)(1 + \cos 3\omega)]. \quad (42)$$

A rezgési frekvenciák jobb reprodukciója érdekében az MM3-ba egy további, hajlítási-hajlítási energiatagot is bevezettek, amely a közös centrumban felvett kötésszögek kölcsönhatását jellemzi.

$$E_{bb} = -0,043828 \frac{k_{bb}}{2} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0). \quad (43)$$



Bár a torziós-hajlítási tagot egyenlőre nem építették be az MM3-ba, egyes alkalmazások már felhívták a figyelmet egy ilyen energiatag szükségességére [14]. Jó példa erre az etil-foszfín, ahol a H-C-C-P torziós szög és a C-C-P kötésszög szoros korrelációjáról számoltak be. Az effektus *gauche* és *anti* konformációban történő egyidejű figyelembevételére az MM2/MM3 erőterek jelenleg nem alkalmasak.

## 2.2.2. A CFF93 ERŐTÉR

A molekulamechanikában használatos erőtereket két csoportra oszthatjuk. Az első csoportba tartozó ún. Class I erőterek elsősorban harmonikus energiatagokat tartalmaznak, ide tartozik például az előzőekben ismertetett MM2. A molekulamechanikai erőterek másik alaptípusa a Class II erőterek, melyek a harmonikus kölcsönhatások mellett az anharmonikus és kevert kölcsönhatásokat is figyelembe veszik [15]. Az MM3 már átmenetnek tekinthető a molekulamechanikai erőterek ezen fejlettebb, második generációjába. A hagyományos molekulamechanikai erőterek kifejlesztése során legtöbbször kísérleti adatokból indulnak ki [1-14, 16-18]. Az ezzel a megoldással származtatott erőterekkel a kísérletileg mérhető jellemzők (képződéshő, molekulageometria, rezgési frekvenciák stb.) korlátozott számából következően csak korlátozott pontosságú számítások végezhetők. A molekulamechanikai számítások pontosságának fokozása érdekében az erőterek fejlesztését HAGLER és munkatársai egy új, ab iníció számításokra épülő módszerrel oldották meg. Az eljárás működését a CFF93 erőtér kifejlesztésének példáján mutatjuk be [19].

A CFF93 erőtér az ab iníció számítások alapján fejlesztett kvantummechanikai erőterek egyik első képviselője, amelynek kialakulásában a fő szerepet egy, a Hartree-Fock-energiafelületet reprodukáló analitikus kifejezés megalkotása játszotta [20]. A klasszikus molekulamechanikai erőterek kiépítéséhez használt mérhető mennyiségek feladatát itt a kvantummechanikai úton számított energia és ennek koordináták szerinti első és második deriváltjai veszik át. Az erőteret a molekulamechanikai energiatagok és az analitikus kifejezés számításával nyert, a kvantummechanikai energiafelületre jellemző adatok illesztésével származtatják. Az illesztés módszerét tekintve a hagyományos erőtérfejlesztésekhez hasonlóan, az ab iníció számításokból származó energia és energiaderiváltak és a fejlesztés alatt álló erőtérrel számított energiafelület megfelelő jellemzői közötti négyzetes eltérés minimalizálásával történik [21].

Az így kialakított erőterekkel végzett számítások nagyobb pontossága nem csupán a nagyobb számú illesztési pontnak tulajdonítható. A molekulamechanikai erőterek hagyományos fejlesztési stratégiájában a mért és számított rezgési frekvenciák illesztéséhez felhasználják az MM2 erőtér jellemzése során részletesen tárgyalt harmonikus közelítést. Ez esetben a frekvenciák matematikai modelljeként alkalmazott harmonikus közelítés jóvoltából az illesztendő mért és számított frekvenciák közötti kapcsolat nem közvetlen. A matematikai modell az anharmonikus effektusok elhanyagolásával tehát a fejlesztett erőtér pontatlanságát növeli. A kvantummechanikai erőterek esetében a frekvenciák illesztésének szerepét a második deriváltak illesztése veszi át. Ezáltal a mért mennyiséget helyettesítő ab iníció számításból származó második derivált az erőtérről számolt megfelelő második deriválttal közvetlenül összevethető, illesztésük további matematikai modell bevezetése nélkül valósítható meg.

Az energiafelület ab iníció mennyiségeknek nevezett jellemzői, az energia, valamint ennek első és második deriváltja egyben számított (a fejlesztés alatt álló erőtérről) és a hagyományosan alkalmazott kísérleti adatoknak megfeleltethető (itt ab iníció módszerrel számított) mennyiség. Így a modell elhanyagolásaiból származó pontatlanság az erőteret nem terheli. Az ab iníció mennyiségek illesztésével származtatott kvantummechanikai erőterek (QMFF) teljesítőképességét a hagyományos kísérleti adatok reprodukciójával is ellenőrizték. A QMFF módszerrel számított jellemzők (egyensúlyi geometria, szterikus energia, rotációs gátak, rezgési frekvenciák stb.) a megfelelő ab iníció eredményekkel jó egyezést mutattak, tehát az előzőekben bemutatott módszerrel származtatott erőterek a kvantummechanikai energiafelületet megfelelő pontossággal fedik le. A CFF93 erőtér matematikai alakját energiatagokként mutatjuk be.

A nyújtási energiát az MM3 erőtérhez hasonlóan a négyzetes és köbös tagok mellett negyedrendű tagot is tartalmaz.

$$E_s = {}^2k_s(l-l_0)^2 + {}^3k_s(l-l_0)^3 + {}^4k_s(l-l_0)^4, \quad (44)$$

Az MM2/MM3 erőterekhez képest módosítást jelent a negyedrendű tag figyelembevétele a hajlítási energia kifejezésében.

$$E_b = {}^2k_b(\theta-\theta)^2 + {}^3k_b(\theta-\theta)^3 + {}^4k_b(\theta-\theta)^4. \quad (45)$$



A CFF93 erőter torziós energiatagját a torziós szögre felírt Fourier-sor első három tagjából származtatják.

$$E_t = {}^1k_t(1 - \cos \omega) + {}^2k_t(1 - \cos 2\omega) + {}^3k_t(1 - \cos 3\omega). \quad (46)$$

A CFF93-ban a nemkötő kölcsönhatások jellemzésére szolgáló van der Waals-energiatagot az MM2/MM3 erőterekkel ellentétben Lennard-Jones-típusú potenciálfüggvénnyel írják le. Az általánosan elterjedt 6-12 formula helyett ebben az erőterben a 6-9 összefüggés nyert alkalmazást.

$$E_{vdw} = \varepsilon [2(r^*/r)^9 - 3(r^*/r)^6]. \quad (47)$$

Az energiatag számításához szükséges  $r^*$  és  $\varepsilon$  értékeket a kölcsönhatásban részt vevő atomok van der Waals-sugarainak felhasználásával származtatják.

$$r^* = [(r_i^{*6} + r_j^{*6})/2]^{1/6} \quad \text{és} \quad \varepsilon = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} 2(r_i^* r_j^*)^3 / (r_i^{*6} + r_j^{*6}) \quad (48)$$

Az atomi töltések felhasználásával felírt kötésiárulék matematikai alakja az MM2/MM3 erőterekben alkalmazottal azonos.

Már az MM2/MM3 erőterek ismertetése során említettük, hogy csak szeparált kölcsönhatásokra felírt energiatagokkal a molekula potenciális energiafelülete nem jellemezhető maradéktalanul. A hiperfelület teljesebb leírása érdekében az MM3-ban több kevert energiatagot is bevezettek.

A CFF93, amely a kevert kölcsönhatások figyelembevételére a fejlesztés módszeréből következően kiválóan alkalmas, további kevert tagokkal bővült. A rezgési frekvenciák jobb reprodukciójáért felelős hajlítási-hajlítási tag mellett az anharmonicitással kapcsolatos nyújtási-nyújtási tagot is bevezették.

$$E_{ss} = k_{ss}(l - l_0)(l' - l'_0) \quad \text{és} \quad E_{bb} = k_{bb}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0). \quad (49)$$

Az MM3-ban is szereplő, csak a központi kötés kötéstávolságváltozásával kapcsolatos nyújtási-torziós tagot a CFF93-ban a terminális kötések hatásának figyelembevételével egészítették ki.

$$E_{st} = (l - l_0)[{}^1k_{st} \cos \omega + {}^2k_{st} \cos 2\omega + {}^3k_{st} \cos 3\omega]. \quad (50)$$

A CFF93 erőter a kötősszögváltozások torziós energiára gyakorolt hatását egy többszörösen összetett hajlítási-hajlítási-torziós taggal veszi figyelembe.

$$E_{bbt} = k_{bbt} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \omega. \quad (51)$$

Mint azt az egyes energiatagok ismertetése során bemutattuk a CFF93 erőter paraméterkészlete ab iníció számításokból származik. A klasszikus módon fejlesztett, kísérleti adatokhoz illesztett erőterek működésének alapja a paraméterek átvihetősége, e kritériumnak tehát az ab iníció módszerrel parametrizált erőtereknek is meg kell felelniük. A paraméterek átvihetősége az utóbbi esetben szélesebb értelemben valósul meg, az ab iníció-val parametrizált CFF93 erőter paramétereinek értéke csak az atomtípustól függ, minden más szerkezeti jellemzőtől független. A hagyományos erőterek esetében például egy C-C egyszeres kötés parametrizálása során a szénatomok rendűségét is figyelembe kell venni, így a különböző rendű szénatomok közötti kötésekre vonatkozó paraméterek különbözőek lesznek. Az ab iníció módszerrel parametrizált erőterek fejlesztése során a paraméterek értékét a parametrizálásba bevont molekulák potenciális energiafelületeinek jellemzői határozzák meg. Így a paraméterek átvihetőségének biztosítása mellett számuk redukálható.

A kvantumkémiai módszerrel történő parametrizálás kétségtelen előnyei mellett nem feledkezhetünk meg az eljárás legfőbb hátrányáról sem. Bár a Hartree-Fock-szintű ab iníció számítások a molekulaszerkezet és a konformációs energia tekintetében igen megbízhatóak, a származtatott erőállandókat és rezgési frekvenciákat rendre 10-15%-kal túlbecsülik [22]. E számítási pontatlanság miatt a Hartree-Fock-alapú számításokkal parametrizált erőtereket skálázni kell. A skálázás során a Hartree-Fock-számításokkal nyert Hess-mátrix elemeit a kísérleti erőállandókra illesztik [23-25]. A Hartree-Fock-módszer egy további hátránya a diszperziós kölcsönhatások elhanyagolása. Ezért a nemkötő jellegű paraméterek beállításakor kísérleti intermolekuláris jellemzőket (kristályszerkezet, rácsenergiák) használnak fel. Az intra- és intermolekuláris erőállandók korrelációjának kiküszöbölése érdekében az előbbieket illesztésekor a nemkötő paramétereket állandó értéken tartják.

Az ab iníció módszerrel parametrizált CFF93 erőter jelenlegi formájában alkánok számítására alkalmazható. A számított szerkezeti és energetikai jellemzők a mért adatokkal jó egyezést mutatnak. A erőter



kiterjesztése folyamatban van, a parametrizáláshoz használt ab iníció számítások minőségének javításával a kísérleti adatok reprodukciója tovább javítható. Az egyre terjedő post-ab iníció számítások és sűrűség-funkcionál módszerek a terület gyors fejlődésének lehetőségét jelzik.

### 2.2.3. AZ AMBER ERŐTÉR

Az AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement) erőteret KOLLMANN és munkatársai elsősorban fehérjék és nukleinsavak számítására fejlesztették ki [16, 26-30]. E célkitűzésen keresztül a molekulamechanikai erőterfejlesztések alapkérdéséhez kerülhetünk közel. Egy erőter fejlesztése során két célt tűzhetünk ki: az erőter molekulák minél szélesebb körében legyen alkalmazható, illetve a számításokkal a kísérleti adatok minél teljesebb reprodukciója valósuljon meg. Mindkét cél elérésének feltétele, hogy az erőter parametrizálása a lehető legnagyobb kísérleti vagy ab iníció adatbázison történjen. Az adatbázis összeállítása szempontjából létezik azonban egy optimum, vagyis egy szükséges és elégséges méret, amely alatt a számítások pontatlanok lesznek, míg fölötte költségesek. Az AMBER ezen összefüggés ismeretében készült azzal a céllal, hogy a biokémiával foglalkozó ipari célú és alap kutatások számára megfelelő pontosságú számítási módszert fejlesszenek. Az erőteret előbb egyesített atomokra dolgozták ki [26], e reprezentációban a nehézatomok típusának definíciója a kapcsolódó hidrogénatomokat is magába foglalta. Később áttértek a valamennyi atomot önállóan kezelő, általánosan elfogadott parametrizációra [16].

Az AMBER-ben az energiatagok matematikai alakja megfelel az MM2-ben alkalmazottnak. A nyújtási és hajlítási tag négyzetes, a magasabb tagok hatását elhanyagolják. A torziós tag számítására az MM2-höz hasonlóan Fourier-sort használnak, egyes esetekben a szokásos első három tag helyett az első hat taggal számolnak. A síkból történő kihajlás figyelembevétele az MM2-vel azonos módon történik, bár nem minden  $sp^2$  hibridállapotú atomra találunk paramétert. A van der Waals-kölcsönhatások számítása a Lennard-Jones 6-12 formulával történik, az 1-4 kölcsönhatásokat 0,5 skálafaktorral veszik figyelembe. Az elektrosztatikus kölcsönhatások leírása az általánosan elterjedt Jones-összefüggéssel valósul meg. Az összefüggésben szereplő dielektromos állandónak a legtöbb erőterben konstans értéket adnak. Ez vákuumban történő számítások esetén 1, oldószeres számításoknál megegyezik a közeg dielektromos állandójával. A szervezet-

ben javarészt szolvatált állapotban lévő biomolekulák számítására para-metrizált AMBER-ben az oldószer hatásának figyelembevételét távolságfüggő dielektromos állandó bevezetésével oldották meg. Ezzel a megoldással a közeghatást az oldószer-molekulák explicit bevétele nélkül sikerült leírni, ami a biomolekulák méretét is számításba véve racionális számítási időt és költséget eredményez. Az elektrosztatikus kölcsönhatások számításához szükséges atomi töltések csak templátok esetén állnak rendelkezésre, kiterjedtebb számításokhoz a töltések kvantumkémiail módszerekkel nyerhetők.

A van der Waals-kölcsönhatásokkal rokon és biomolekulák esetében fontos szerepet játszó hidrogénhidas szerkezetek számítása az általános részben megadott formulával történik. A donorra és akceptorra vonatkozó paraméterek a paraméterkészletben elkülönülnek. Abban az esetben, ha egy nemkötő (1-3, 1-4 és magasabbrendű) kölcsönhatásban részt vevő atompárra a hidrogénkötésre definiált paraméterek ismertek, úgy a kölcsönhatás számítása során a hagyományos van der Waals-paraméterek helyett ezek kerülnek alkalmazásra. Az AMBER erőter a kénatomok nemkötő párjainak kivételével valamilyeni magányos párt figyelembe vesz. A kénatomok esetén a magányos párok hatását speciálisan parametrizált atomtípusokként számítják.

#### 2.2.4. A CHARMM (BIO+) ERŐTÉR

Az eredetileg egyesített atomtípusra értelmezett CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) erőteret KARPLUS és munkatársai makromolekulák számítására fejlesztették ki [31-34]. A célkitűzésben megfogalmazott molekulacsoport alapján a CHARMM az AMBER erőtérrel mutat hasonlóságot. Ebből adódóan a két erőtérben alkalmazott energiatagok jellegüket tekintve igen hasonlóak, lényeges különbséget az erőterek parametrizálásában találunk. Bár az első publikált paraméterkészletet főleg aminosavakra illesztették, a szerzők a valamennyi atomot figyelembe vevő reprezentációra áttérve a számítható biomolekulák típusválasztékát is jelentősen bővítették. Az Autodesk Hyperchem programcsomagjában a CHARMM erőteret új paraméterkészlettel egészítették ki (BIO+) [35].

A nyújtási és hajlítási energiatagok az AMBER erőtérhez hasonlóan csak négyzetes tagot tartalmaznak. A torziós energiatag számítása ez esetben is Fourier-sorral történik. Amennyiben egy torziós szögre több paraméter is létezik ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  stb.), úgy a torziós energia nagyságát az így kapott tagok Fourier-összegével számítják. A BIO+ erő-



térben alkalmazott matematikai formula az eredeti CHARMM energiag általánosítása, a  $\omega_0 \neq 0, 180^\circ$  esetre. Ebben az erőterben a molekula potenciális energiájának számítása során valamennyi torziós szöget figyelembe veszik, ami megfelel az eredeti CHARMM erőterben alkalmazott automatikusan generált torziós szögeknek. A számításokban szereplő torziós szögek önkényes kiválasztásából következően a beállított paramétereket skálázni kell, vagy olyan önálló paraméterkészletet kell definiálni, amelyben az ilyen paraméterek értéke zérus.

A síkból történő kihajlás leírására szolgáló összefüggés matematikai alakja megegyezik az MM2-ben alkalmazott hajlítási formulával azzal a különbséggel, hogy a kötőszögek szerepét a síkból való kihajlásra jellemző  $k$  mennyiség veszi át.  $k < 6$  esetén  $k_0$  értékét zérusra állítják be, és a kifejezést sorbafejtik, ezáltal küszöbölve ki a numerikusan határozatlan deriváltak számítását. A parametrizálásban a központi atom játszik döntő szerepet. A CHARMM erőterben, az AMBER-hez hasonlóan nem minden  $sp^2$  hibridállapotban is előforduló atomra léteznek a síkból való kihajlásra vonatkozó paraméterek. Az aminosavakban előforduló esetekre a paraméterek ismertek.

A van der Waals-kölcsönhatások leírására a CHARMM erőterben is a Lennard-Jones potenciálfüggvény 6-12 formája szolgál. Az  $r^*$  és  $\epsilon$  paraméterek származtatása kétféleképpen is megoldható. Az egyes atomokra definiált paraméterek mellett a kölcsönhatásban részt vevő atompárokra vonatkozó paraméterek is használatosak. Az eredeti CHARMM erőterben az 1-4 kölcsönhatások nem skálázhatók, az újabb parametrizálásban ezek a kölcsönhatások külön paraméterkészlettel számíthatók, vagy az eredeti van der Waals-paraméterekből 0,4-0,5 skálafaktorokkal származtathatók. A BIO+ erőter az ismeretlen 1-4 paramétereket hagyományos van der Waals-paraméterekkel helyettesíti.

Az elektrosztatikus kölcsönhatások leírása a Coulomb-kölcsönhatási taggal történik. A dielektromos állandó értéke a régebbi parametrizálásban 2,5, az újabb paraméterkészletben 1,0. Utóbbi esetben a dielektromos állandó értékeállítására több lehetőség is kínálkozik. Az AMBER erőterben is alkalmazott távolságfüggő dielektromos állandó használatával az oldószer-molekulák explicit használata kiküszöbölhető. Abban az esetben, ha a közeghatás figyelembevételét az oldószer-molekulák explicit számításával oldjuk meg, a dielektromos állandóra egy konstans funkcionál írható fel. A számításokhoz szükséges atomi töltések nem tartoznak a paraméterkészlet-

hez, standard töltésekkel csak az előre elkészített templatók rendelkeznek. Az atomi töltéseket minden más esetben kvantumkémiai számításokból nyerhetjük.

A hidrogénhíd-kötéseket sem a CHARMM, sem a BIO+ erőterben nem veszik figyelembe. A CHARMM egy korai verziójában még kísérletet tettek e kölcsönhatások számítására, azonban az alkalmazott matematikai formalizmus a későbbiek folyamán nem bizonyult kiégítőnek. A magányos párok hatását az erőterek nem veszik számításba.

### 2.2.5. AZ OPLS ERŐTÉR

Az OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) erőteret JORGENSEN és munkatársai az AMBER-hez hasonlóan fehérjék és nukleinsavak számítására fejlesztették ki [36, 37]. A két erőter közötti leglényegesebb különbség az, hogy az OPLS-ben a nemkötő kölcsönhatások parametrizálását kis molekulákra végzett Monte Carlo folyadékszimulációk előzték meg. Az így parametrizált nemkötő kölcsönhatásokat az AMBER kötő kölcsönhatásokat leíró energiatagjaival kiegészítve az OPLS erőterhez jutottak. Az OPLS elsősorban explicit oldószer-molekulákkal végzett oldószer-szimulációkban alkalmazható sikerrel, mivel az ilyen számításokban a nemkötő kölcsönhatások döntő szerephez jutnak. Az erőter parametrizálását két lépésben, először fehérjékre [36], majd nukleinsavakra [37] végezték el. A számítási sebesség növelése érdekében a legtöbb szénatomhoz kapcsolódó hidrogént egyesített atommodell segítségével veszik figyelembe.

A nyújtási, hajlítási és torziós tagok matematikai alakja és parametrizálása az AMBER erőterrel megegyezik, az OPLS a síkból történő kihajlást is az AMBER-rel azonos módon számítja. Az OPLS-ben definiált atomtípusok néhány kivételtől eltekintve megegyeznek az AMBER egyesített atommodellekre épülő verziójának atomtípusaival. Az AMBER paraméterkészletet csak hidrogénhidak kialakítására hajlamos atomok esetében egészítették ki, mivel az OPLS-ben sem a hidrogénhíd-kölcsönhatások leírására szolgáló energiatag, sem magányos pár nem szerepel.

A van der Waals-kölcsönhatások számításának alapját a hagyományos Lennard-Jones 6-12 formula adja, az 1-4 kölcsönhatásokat az 0,125 skálafaktorral veszik figyelembe. Az elektrosztatikus tagot az AMBER-hez hasonlóan, a töltés-töltés kölcsönhatásokat leíró Coulomb-taggal számítják. Bár a nemkötő potenciálok parametrizálása explicit vízmolekulákkal végzett folyadékszimulációval történt, az



OPLS erőterben távolságfüggő dielektromos állandó használatára is lehetőség van. Az atomi töltéseket az aminosav és nukleinsav templátokban definiálják.

## 2.2.6. AZ ECEPP ERŐTÉR

Az ECEPP (Empirical Conformational Energy Program for Polypeptides) erőteret SCHERAGA és munkatársai polipeptidek számítására fejlesztették ki 1975-ben [38]. A kötő jellegű kölcsönhatások energiájának számítását ez esetben is a harmonikus közelítés alkalmazásával oldották meg. A nyújtási és hajlítási energia számításához szükséges geometriai paramétereket a természetben előforduló aminosavakra vonatkozó röntgen- és neutrondiffrakciós adatok felhasználásával származtatták. A konformációs energia számítása során az egyes aminosavak kötéstávolságait és kötésszögeit nem optimalták, ezek értéke beállítására szigorúan csak kísérleti adatokat használtak. Ezáltal a nagy molekulatömegű polipeptidek számítása jelentősen egyszerűsödött, mivel a tisztán kötő jellegű kölcsönhatások számításához nem volt szükség erőállandók bevezetésére. Az egyes aminosavak rögzített geometriájából kiindulva aminosav templátok definiálhatók, amelyeket a polipeptid láncok felépítése során is jól lehet használni. Az ECEPP/2 [39, 40] és ECEPP/3 [41] programokban a geometria adatokat csak néhány esetben, a C-H kötések, valamint a prolin, hidroxiprolin és ornitin molekulák tekintetében változtatták meg.

A torziós energia jellemzésére az aminosavakban előforduló torziós szögek két alapvető típusát különböztették meg. Az aminosavak vázában található ( $\phi$ ,  $\psi$  és  $\omega$ ), valamint az oldalláncokban felvehető ( $\chi_1$  és  $\chi_2$ ) szögeket a számítások során változóként kezelték. Az első esetben torziós energia számítására a következő formula szolgál:

$$V_t = (U_\omega/2)(1 - \cos 2\omega). \quad (52)$$

A kifejezésben  $U_\omega$  értékét a korábbi kísérleti és elméleti eredmények alapján 20 kcal/mol-nak választották. Az így kapott összefüggéssel számított forgási gátak a kísérleti adatokkal jó egyezést mutatnak. Az oldalláncok forgási gátjainak számítását a váz torziós kölcsönhatásaival ellentétben olyan potenciállal oldják meg, amely a nemkötő kölcsönhatásokat is figyelembe veszi.

Az ECEPP erőter a nemkötő kölcsönhatásokat van der Waals-, elektrosztatikus, hidrogénhidas szerkezetek leírására szolgáló energiatagok bevezetésével oldja meg. A van der Waals-kölcsönhatások jel-

lemzése az alábbi általánosan elfogadott formalizmussal valósul meg [42, 43]:

$$V_{nb} = F A^{kl} / r_{ij}^{12} - C^{kl} / r_{ij}^6, \quad (53)$$

ahol az  $A^{kl}$  taszítási koefficiensek értékét kristályszerkezetek számításával, a  $C^{kl}$  paraméterek értékét pedig a Slater–Kirkwood-formulával határozzák meg [44]. Az  $F$  konstans a van der Waals-kölcsönhatások skálázására vezették be, 1-4 kölcsönhatások esetén értéke 0,5, távolabbi kölcsönhatások esetében 1,0.

Az ECEPP továbbfejlesztett változataiban az ECEPP/2-ben, illetve az ECEPP/3-ban bekövetkezett változtatások leginkább a van der Waals-kölcsönhatásokat érintik. A kölcsönhatásokat jellemző potenciál kifejezésében szereplő konstansok számítására új kifejezéseket vezettek be. A  $C^{kl}$  paraméter számítását egymással azonos és különböző atomokra egyaránt az alábbi formulával határozták meg:

$$C^{kl} = \frac{3}{2} \left[ \frac{e\hbar}{m_e^{1/2}} \right] \frac{\alpha_k \alpha_l}{(\alpha_k / N_k)^{1/2} + (\alpha_l / N_l)^{1/2}}, \quad (54)$$

ahol  $\alpha_k$  és  $\alpha_l$  a kísérletileg meghatározott polarizálhatóságokat,  $N_k$  és  $N_l$  pedig a  $k$  és  $l$  atomokon található elektronok számát jelenti. A taszítási tagban szereplő  $A^{kl}$  konstans azonos atomok esetén az alábbi összefüggéssel határozzák meg:

$$A^{kl} = -\varepsilon^{kk} (r_g^{kk})^{12}, \quad (55)$$

ahol  $\varepsilon$  és  $r_g$  az atomok között fellépő van der Waals-potenciál minimumának jellemzői. Különböző típusú atomok esetén az  $A^{kl}$  konstans számítását az alábbiak szerint oldják meg:

$$\begin{aligned} r_g^{kl} &= (r_g^{kk} + r_g^{ll}) / 2 \\ -\varepsilon^{kl} &= C^{kl} / 2 (r_g^{kl})^6 \\ A^{kl} &= -\varepsilon^{kl} (r_g^{kl})^{12} \end{aligned} \quad (56)$$

Az ECEPP/2 fejlesztésekor az atomtípusok definíciójában is történtek változások. A van der Waals-kölcsönhatások számításakor az eredeti erőterben amid és amin típusú nitrogénatomot különböztettek meg. Megfelelő kísérleti adatok hiányában e paraméterek sok esetben gyenge minőségűek, így felülvizsgálatára szorultak. A nitrogénato-



mok részvételével kialakuló kölcsönhatások újraparametrizálása során bebizonyosodott, hogy a két típus közös paraméterkészlettel kezelhető [45]. A nemkötő kölcsönhatásokban részt vevő aromás szénatomok parametrizálását az időközben összegyűlt nagy mennyiségű kísérleti adat birtokában megismételték [46].

Az elektrosztatikus kölcsönhatások jellemzésére atomon centrált monopólus töltéseket alkalmaztak. Az 1-4, 1-5 és magasabbrendű kölcsönhatásokat is figyelembe vevő energiátág matematikai alakja a Coulomb-formulával megegyezik:

$$V_{el} = 322,0 q_i q_j / D r_{ij}, \quad (57)$$

a 322,0 szorzókonstans a kcal/mol mértékegység miatt szükséges konverziós faktor. A kölcsönhatásba lépő atomok távolságát atomi koordinátákkal adják meg, a dielektromos állandó értékét a hidrogénhidas dimereken végzett CNDO/2 számítások alapján valamennyi számításban 2,0-nak választották. Ennek oka elsősorban abban keresendő, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatások számításánál használt CNDO/2 atomi töltések a kísérletinél kisebb dipólusnyomatékot eredményeztek.

A hidrogénhidas szerkezetek számítására a bevált 10-12 formulát alkalmazták:

$$V_{hb} = A'_{H-X} / r_{H-X}^{12} - B_{H-X} / r_{H-X}^{10}. \quad (58)$$

Az  $A_{H-X}$  és  $B_{H-X}$  paraméterek értékét a kölcsönhatás jellegétől (1-4, 1-5 vagy magasabb rendű) függetlenül, a hidrogénhidas kölcsönhatásban részt vevő heteroatom típusának megfelelően választották. Mivel a fenti összefüggés a hidrogénhíd-kötések kialakulásának energiáját csak részben írja le, az ECEPP/2 fejlesztése során a konstansok értékét oly módon változtatták meg, hogy a számítások a kötések keletkezésekor fellépő elektrosztatikus effektusokat is figyelembe vegyék.

## IRODALOM

1. N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
2. N. L. ALLINGER: *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
3. U. BURKERT-N. L. ALLINGER: *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington DC., 1982.
4. N. L. ALLINGER-Y. H. YUH-J.-H. LI: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8551 (1989).
5. J.-H. LI-N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8566 (1989).

6. J.-H. LII-N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8576 (1989).
7. N. L. ALLINGER-M. RAHMAN-J.-H. LII: *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8293 (1990).
8. L. R. SMICHTS-N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8307 (1990).
9. K. CHEN-N. L. ALLINGER: *J. Phys. Org. Chem.* **4**, 659 (1991).
10. N. L. ALLINGER-K. CHEN-M. RAHMAN-A. PATHIASERIL: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4505 (1991).
11. N. L. ALLINGER-Z. Q. ZHU-K. CHEN: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6120 (1992).
12. N. L. ALLINGER-Y. FAN: *J. Comput. Chem.* **14**, 655 (1993).
13. K. B. LIPKOWITZ-N. L. ALLINGER: *QCPE Bull.* **7**, 19 (1987).
14. J. P. BOWEN-N. L. ALLINGER in: *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. LIPKOWITZ, D. B. BOYD, Eds. Vol. 2, VCH, Weinheim 1991, p. 81.
15. U. DINUR-A. T. HAGLER in: *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. LIPKOWITZ, D. B. BOYD, Eds. Vol. 2, VCH, Weinheim 1991, p. 99.
16. S. J. WEINER-P. A. KOLLMAN-D. T. NGUYEN: *J. Comput. Chem.* **7**, 230 (1986).
17. L. NILSSON-M. KARPLUS: *J. Comput. Chem.* **7**, 591 (1986).
18. S. LIFSON-P. S. STERN: *J. Chem. Phys.* **77**, 4542 (1982).
19. M. J. HWANG-T. P. STOCKFISCH-A. T. HAGLER: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2515 (1994).
20. J. R. MAPLE-M. J. HWANG-T. STOCKFISCH-U. DINUR-M. WALDMAN-C. EWIG-A. T. HAGLER: *J. Comput. Chem.* 1994, nyomdában.
21. J. R. MAPLE-U. DINUR-A. T. HAGLER: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **69**, 5350 (1988).
22. W. J. HEHRE-L. RADOM-P. V. R. SCHLEYER-J. A. POPL: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York 1986.
23. G. FOGARASI-P. PULAY: *Vib. Spectra Struct.* **14**, 125 (1985).
24. T. C. CHEAM-S. KRIMM: *J. Mol. Struct.* **193**, 1 (1989).
25. D. C. MCKEAN-G. P. MCQUILLAN-W. F. MURPHY-F. ZERBETTO: *J. Phys. Chem.* **97**, 581 (1993).
26. S. J. WEINER-P. A. KOLLMAN-D. A. CASE-U. C. SINGH-C. GHIO-G. ALAGONA-S. PROFETA-P. WEINER: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 765 (1984).
27. R. M. KINI-H. J. EWANS: *J. Biomol. Struct. Dyn.* **9**, 475 (1991).
28. M. J. MITCHEL-J. A. MCCAMMON: *Comput. Chem.* **15**, 79 (1991).
29. H. J. THIEM-D. J. WIEDENFELD-J. G. LEE-R. A. FRIESNER: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2**, 291 (1992).
30. D. Q. McDONALD-W. C. STILL: *Tetrahedron Lett.* **33**, 7743 (1992).
31. B. R. BROOKS-R. E. BRUCCOLERI-B. D. OLAFSON-D. J. STATES-S. SWAMINATHAN-M. KARPLUS: *J. Comput. Chem.* **4**, 187 (1983).
32. I. K. ROTERMAN-M. H. LAMBERT-K. D. GIBSON-H. A. SCHERAGA: *J. Biomol. Struct. Dyn.* **7**, 421 (1989).
33. F. A. MOMANY-R. RONE: *J. Comput. Chem.* **13**, 888 (1992).
34. J. C. SMITH-M. KARPLUS: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 805 (1992).
35. *Hyperchem 3.0 Computational Chemistry Manual*, Autodesk Inc. Sausalito, CA, USA, 1992, p. 39.
36. W. L. JORGENSEN-J. TIRADO-RIVES: *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1657 (1988).



37. J. PRANATA-S. WIERSCHKE-W. L. JORGENSEN: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2810 (1991).
38. F. A. MOMANY-R. F. MCGUIRE-V. A. W. BURGESS-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **79**, 2361 (1975).
39. G. NEMETHY-M. S. POTTLE-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **87**, 1883 (1983).
40. M. J. SIPPL-G. NEMETHY-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **88**, 6231 (1984).
41. G. NEMETHY-K. D. GIBSON-K. A. PALMER-C. N. YOON-G. PATERLINI-A. ZAGARI-S. RUMSEY-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **96**, 6472 (1992).
42. F. A. MOMANY-L. M. CARRUTHERS-R. F. MCGUIRE-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **78**, 1595 (1974).
43. F. A. MOMANY-L. M. CARRUTHERS-H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **78**, 1621 (1974).
44. R. A. SCOTT-H. A. SCHERAGA: *J. Chem. Phys.* **45**, 2091 (1966).
45. E. BENEDETTI-G. MORELLI-G. NEMETHY-H. A. SCHERAGA: *Int. J. Pept. Protein Res.* **22**, 1 (1984).
46. D. J. SANDMAN-A. J. EPSTEIN-J. S. CHICKOS-J. KETCHUM-J. S. FU-H. A. SCHERAGA: *Macromolecules* **70**, 305 (1979).

## 2.3. PARAMETRIZÁLÁS

A molekulamechanikai számítások során alkalmazott paramétereket két fő csoportra oszthatjuk, kötő és nemkötő paraméterekre. A kötő kölcsönhatások leírására szolgáló paraméterek egyensúlyi jellegűek és erőállandó jellegűek lehetnek. A nemkötő kölcsönhatások jellemzésére szolgáló paraméterek között van der Waals-típusú és elektrosztatikus paramétereket találunk. A van der Waals-paraméterek csoportjába tartozik például az atomrádiusz és a keménységre jellemző  $\epsilon$ , míg az elektrosztatikus kölcsönhatások figyelembevétele legtöbbször atomi töltések vagy kötésdipólusok segítségével történik.

Az erőkterekben előforduló paraméterek beállítását leggyakrabban kísérleti adatok felhasználásával végzik, az így parametrizált erőkterek a kísérleti adatok reprodukciója mellett alkalmasak azok magyarázatára, sőt előrejelzésére is. Az egyensúlyi jellegű paraméterek származtatásához szükséges kísérleti adatok legtöbbször röntgen-, neutron- vagy elektrondiffrakcióból származnak. Az erőállandó jellegű paramétereket mikrohullámú vagy rezgési spektrumokból nyerhetjük [1-7].

A molekulamechanikai számítások eredményeinek pontossága alapvetően két tényező, a számító algoritmus energiakifejezéseinek és az ebben szereplő paraméterek értékválasztásának függvénye. Emiatt nem elegendő csupán arra törekedni, hogy az egyes energiatagok

megfelelően írják le a számítandó rendszert, hanem a számításhoz nélkülözhetetlen paraméterek, erőállandók megválasztásában is gondosan kell eljárni. Ennek érdekében a paramétereknek kezdeti értéket adva magát az energiakifejezést is optimalizálni kell, ezáltal törekedve arra, hogy az összefüggés szolgáltatja eredmények és a mért adatok közötti eltérés minimális legyen. E célból a paraméterek értékét egy LIFSON által kifejlesztett lineáris legkisebb négyzetek módszere elvén alapuló optimáló algoritmus segítségével állítják be [8-11]. Mivel az energiatagok az optimalizálandó paraméterekre nézve (erőállandók és a kötéstávolságok, kötésszögek, valamint torziós szögek egyensúlyi értékei) általában nem lineárisak, így a kifejezéseket Taylor-sorba fejtjük, és az így előálló polinomra alkalmazzuk a legkisebb négyzetek módszerét.

$$y_i^{opt} = y_i^{ind} + \sum_{j=1}^k \frac{\partial y_i}{\partial k_j} \delta k_j. \quad (59)$$

Az egyes paraméterek szerinti deriváltakat zérusra rendezve egy többsmeretlenes egyenletrendszert kapunk, amelyet numerikusan, illetve analitikusan oldhatunk meg [8]. A megoldások a paraméterek optimalizált értékeit szolgáltatják [11].

Bár a molekulamechanikában használatos általános erőterekben a szerzők a lehető **legszélesebb** paraméterkészlet fejlesztésére törekedtek, az alkalmazások sokszínűsége folytán egyes paraméterek hiányára elkerülhetetlenül fény derül. Az ilyen esetekben gondoskodni kell a hiányzó paraméterek pótlásáról, amelyre az alábbi lehetőségek kínálkoznak:

- a) parametrizálás újabb kísérleti adatok alapján,
- b) paraméterek átvétele más erőterekből,
- c) paraméterek származtatása hasonlósági kritérium alapján,
- d) univerzális paraméterek használata,
- e) parametrizálás ab iníció számítások alapján.

A kétségtelenül legmegbízhatóbb megoldás a kísérleti adatok felhasználásával végzett parametrizálás, ezek hiányában azonban más megoldást kell választani. Más erőterekből kölcsönzött paraméterek használata sok esetben segítséget nyújthat [12]. Fel kell azonban hívni a figyelmet arra, hogy a különböző erőterek általában különböző parametrizálási stratégiával készültek, így a paraméterek közvetlen átvétele számos veszélyt hordoz. Az átvitt paraméterek ugyanis nem csupán más molekulakészletre illesztettek, hanem sokszor információ-



tartalmuk is különbözik. Az univerzális paraméterek használatától a legtöbb erőterben óvakodnak, csak akkor kerülnek alkalmazásra, ha a paraméterek beállítására semmilyen más módszer nem áll rendelkezésre.

A kísérleti adatok hiányában végzett parametrizálási módszerek közül e fejezetben a két legígéretesebb módszerrel, a hasonlósági elven, valamint az ab iníció számítások alapján végzett parametrizálással ismerkedünk meg.

### 2.3.1. PARAMETRIZÁLÁS HASONLÓSÁGI ALAPON

A hasonlósági kritérium segítségével a hiányzó paraméterek szerepét az erőter más paraméterei vehetik át. Ez az eljárás, amelyet az MM2 erőter hiányzó paramétereinek pótlására dolgoztak ki, elsősorban nyújtási, hajlítási, torziós és dipólus paraméterek meghatározására alkalmas atomi analógiák alapján [13]. A belső kereső algoritmus lényege, hogy az MM2-ben valamennyi paraméterével jellemzett 50 atom közül jónéhány nagyfokú hasonlóságot mutat olyan atomokkal, amelyek paraméterei ismeretlenek. Ezáltal egy megfelelően definiált kritérium segítségével a hiányzó paramétereket pótolhatjuk, ha a parametrizálatlan atom helyébe egy hozzá hasonló karakterű parametrizált atomot írunk. A számítások során megfelelőnek bizonyult helyettesítéseket az 1. táblázat foglalja össze. A táblázat adatainak értelmezése a következő. Az algoritmus a két legkedvezőbb választást vizsgálja, és az így választott paraméterekkel elérhető pontosság szempontjából az egyes választásokat súlyozza. Minden választásnál a helyettesíteni kívánt atom atomtípusának megfelelő sorban két-két számot találunk. A zárójelben szereplő számok a másodlagos helyettesítésnek felelnek meg. A számpárok első tagja a helyettesítő atom atomtípusát, míg a második a helyettesítés súlyát jelenti. Így például a 9 típusú amid nitrogén legjobb helyettesítője a 8  $sp^3$  nitrogén, e választás súlya 1. Ugyanakkor a kérdéses N-atom  $sp^3$  hibridállapotú oxigénnel is helyettesíthető, de ez a választás már kedvezőtlenebb, így súlya 2. Általánosságban véve megállapítható, hogy az 5, illetve ennél nagyobb súllyal jellemzett választások már jelentős változást eredményeznek az atomtípusban vagy a hibridizációban, ezért az ilyen megoldásokat lehetőség szerint kerülni kell.

1. táblázat. Az MM2 atomtípusok súlyozott helyettesítése (A másodrendű választásokat zárójelben adjuk meg.)

| Sorszám | Atomtípus                    | Választás      | Sorszám | Atomtípus                  | Választás   |
|---------|------------------------------|----------------|---------|----------------------------|-------------|
| 1       | Csp <sup>3</sup>             | 5,1 (-)        | 26      | B trigonális               | - (-)       |
| 2       | Csp <sup>2</sup>             | 1,5 (5,10)     | 27      | B tetragonális             | - (-)       |
| 3       | Csp <sup>2</sup> karbonil    | 2,1 (-)        | 28      | H enol/amid                | 23,1 (21,1) |
| 4       | Csp                          | 2,2 (1,10)     | 29      | C gyök                     | - (-)       |
| 5       | H                            | - (-)          | 30      | C <sup>+</sup> karbokation | - (-)       |
| 6       | O alkohol                    | 8,1 (1,5)      | 31      | Ge                         | - (-)       |
| 7       | O karbonil                   | 2,5 (-)        | 32      | Sn                         | - (-)       |
| 8       | Nsp <sup>3</sup>             | 6,1 (1,5)      | 33      | Pb                         | - (-)       |
| 9       | Nsp <sup>2</sup>             | 8,1 (6,2)      | 34      | Se                         | - (-)       |
| 10      | Nsp                          | 4,1 (1,10)     | 35      | Te                         | - (-)       |
| 11      | F                            | 5,1 (12,1)     | 36      | D                          | 5,1 (-)     |
| 12      | Cl                           | 5,1 (-)        | 37      | N azo, imin                | 40,1 (2,1)  |
| 13      | Br                           | 12,1 (5,1)     | 38      | C ciklopropén              | 2,1 (-)     |
| 14      | I                            | 13,1<br>(12,1) | 39      | N <sup>+</sup> ammónium    | 8,1 (1,5)   |
| 15      | S szulfid                    | 6,1 (11,5)     | 40      | N pirrol                   | 37,1 (2,1)  |
| 16      | S <sup>+</sup><br>szulfónium | 15,1 (6,2)     | 41      | O furán                    | 37,1 (2,1)  |
| 17      | S szulfoxid                  | 3,1 (2,2)      | 42      | S tiofén                   | 41,1 (2,2)  |
| 18      | S szulfid                    | 3,1 (2,2)      | 43      | N azoxi                    | 37,1 (2,2)  |
| 19      | Si szilán                    | 1,1 (-)        | 44      | tartalék                   | - (-)       |
| 20      | magányos pár                 | - (-)          | 45      | N azid                     | 43,1 (37,2) |
| 21      | H alkohol                    | 23,1 (5,1)     | 46      | N nitro                    | 3,2 (2,5)   |
| 22      | C ciklopropán                | 1,1 (-)        | 47      | O karboxilát               | 6,1 (-)     |
| 23      | H amin                       | 21,1 (5,1)     | 48      | H ammónium                 | 23,1 (5,1)  |
| 24      | H karboxil                   | 21,1 (5,1)     | 49      | O epoxi                    | 6,1 (22,5)  |
| 25      | P foszfin                    | - (-)          | 50      | C benzol                   | 2,0 (-)     |

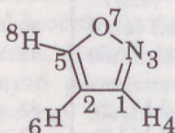
Nézzük meg az eljárás működését az izoxazol MM2 számításán keresztül! Amennyiben az MM2-be izoxazol struktúrát olvasunk be, úgy hibaüzeneteket kapunk, mivel a számításhoz szükséges minden paraméter nem áll rendelkezésre. A hiányzó paramétereket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Az első hat hiba a torziós energiatag rotációs állandójának hiányára utal, hiányzik a 37 típusú és 41 típusú atomok közötti kötéshez tartozó nyújtási paraméter, egyensúlyi kötéstávolság és kötésdipólus nyomaték, valamint néhány hajlítási konstans.



2. táblázat. Az izoxazol számításához hiányzó paraméterek

| Paraméter típusa | Paraméter megadása |                    |
|------------------|--------------------|--------------------|
|                  | atomszámokkal      | MM2 atomtípusokkal |
| torziós          | 1-3-5-7            | 2-37-41-2          |
| torziós          | 1-3-7-10           | 2-37-41-20         |
| torziós          | 2-1-3-7            | 2-2-37-41          |
| torziós          | 2-5-7-3            | 2-2-41-37          |
| torziós          | 3-7-5-8            | 37-41-2-5          |
| torziós          | 4-1-3-7            | 5-2-37-41          |
| torziós          | 5-7-3-9            | 2-41-37-20         |
| torziós          | 9-3-7-10           | 20-37-11-20        |
| nyújtási         | 3-7                | 37-41              |
| hajlítási        | 1-3-7              | 2-37-41            |
| hajlítási        | 7-3-9              | 41-37-20           |
| hajlítási        | 3-7-5              | 37-41-2            |
| hajlítási        | 3-7-10             | 37-41-20           |
| kihajlás síkból  | 7-3                | 0-41-37            |
| kihajlás síkból  | 3-7                | 0-37-41            |



A legegyszerűbb eset a 37-41 kötés parametrizálása. A táblázat szerint a 37-es atom helyettesíthető a 40-es planáris pirrol nitrogénnel, illetve a 2-es típusú  $sp^2$  szénatommal. Mindkét helyettesítés súlya 1, azonban figyelembe véve, hogy a 41-es típusú nitrogén a pirrol nitrogénjével nagyobb hasonlóságot mutat célszerűbb ezt választani. Hasonlóan a 41-es atom is helyettesíthető, mégpedig a 37-es N-re vagy a 2-es szénatomra. Ezek közül, bár a helyettesítések súlya azonos, az előzőekhez hasonló megfontolások miatt a 37-esre történő csere a kedvezőbb. Ezáltal összesen négy helyettesítés lehetséges, amelyek közül kettő kedvezőbb, a másik kettő pedig kedvezőtlenebb. A helyettesítés végrehajtásához meg kell vizsgálni, hogy az így előálló kötésre ismertek-e a paraméterek. Ennek során megállapítható, hogy az egyik kedvező csere jóvoltából felírt 40-41 kötésre a szükséges paraméterek nem ismertek, míg a másik kedvező esetre, a 37-37 kötésre igen, ezért a paraméterek hiányában nem számítható 37-41 kötés 37-37 típusú kötésre kell cserélni. Ezt az algoritmust követve, a nem parametrizált atomokat parametrizáltra cserélve, az összes hiányzó paraméter meg-

határozható. Az ehhez szükséges helyettesítések megtalálását az olvasóra bizzuk.

Az eddig MM2-vel kezelhetetlen izoxazolra ezzel az egyszerű módszerrel igen jó eredmények adódtak, amelyekről a 3. táblázat számol be.

3. táblázat. Az izoxazol helyettesítéses parametrizálással számított kötéstávolságai és kötősszögei

a)

| Kötés     | Kötéstávolság |       |
|-----------|---------------|-------|
|           | Számított     | Mért  |
| C(1)-C(2) | 1,4270        | 1,425 |
| C(1)-N(3) | 1,3019        | 1,309 |
| C(1)-H(4) | 1,1022        | 1,077 |
| C(2)-C(5) | 1,3603        | 1,356 |
| C(2)-H(6) | 1,1017        | 1,074 |
| N(3)-O(7) | 1,3887        | 1,399 |
| C(5)-O(7) | 1,3493        | 1,344 |
| C(5)-H(8) | 1,1023        | 1,075 |

b)

| Kötés          | Kötősszög |       |
|----------------|-----------|-------|
|                | Számított | Mért  |
| C(2)-C(1)-N(3) | 112,487   | 112,3 |
| C(2)-C(1)-H(4) | 125,465   | -     |
| N(3)-C(1)-H(4) | 122,048   | 118,6 |
| C(1)-C(2)-C(5) | 103,015   | 103,0 |
| C(1)-C(2)-H(6) | 128,489   | -     |
| C(5)-C(2)-H(6) | 128,496   | 128,5 |
| C(1)-N(3)-O(7) | 105,375   | 105,3 |
| C(2)-C(5)-O(7) | 109,731   | 110,6 |
| C(2)-C(5)-H(8) | 132,223   | 133,4 |
| O(7)-C(5)-H(8) | 118,047   | -     |
| N(3)-O(7)-C(5) | 109,393   | 108,8 |

### 2.3.2. PARAMETRIZÁLÁS KÍSÉRLETI ADATOK ÉS AB INÍCIÓ SZÁMÍTÁSOK SEGÍTSÉGÉVEL

A hiányzó paraméterek pótlásának legmegbízhatóbb módja az ab iníció számításokra épített parametrizálás. HAGLER és munkatársai rámutattak arra, hogy a kizárólag ab iníció számításokkal paramet-



rizált, kísérleti adatokhoz skálázott erőterekkel igen jó számítási eredmények érhetők el [14]. Az *ab* iníció számításokkal történő parametrizálás előnyei a következők:

- a) a parametrizálásba nem stabil szerkezetek, átmeneti állapotok is bevonhatók,
- b) az *ab* iníció adatok megfelelő számítási kapacitás mellett mindig elérhetőek,
- c) tiszta kölcsönhatásoknak megfeleltethető paraméterek is származtathatóak,
- d) a molekuláris környezet hatása figyelembe vehető [15, 16].

### *Kötő kölcsönhatások parametrizálása*

A kötő kölcsönhatások leírására szolgáló energiatagok kísérleti adatok felhasználásával történő parametrizálásához a kristályszerkezet (egyensúlyi adatok, kötéstávolság, kötésszög stb.), a rövidhullámú és infravörös spektrum (nyújtási és hajlítási erőállandók), valamint NMR-spektrumok (torziós gátek) használhatók sikerrel. A paraméterek átvihetőségét több számítás is igazolta, azonban szigorúan véve ez az átvihetőség csak azonos típusú molekulák esetén teljes [16, 17]. Ebből következően a kötő paraméterek nem atom, hanem kölcsönhatás-specifikusak, tehát a különböző típusú molekulák tanulmányozása nagy mennyiségű paramétert igényel. Egy olyan egyszerű molekula, mint az ecetsav esetében is 6 nyújtási, 10 hajlítási és 6 torziós paraméterre van szükség. A paraméterek nagy száma miatt a szigorúan csak kísérleti adatok felhasználásával végzett parametrizálások igen összetettek, az *ab* iníció számítások az ilyen esetekben nagy segítséget jelenthetnek.

A kötő kölcsönhatások *ab* iníció parametrizálására alapvetően két stratégia ismert. Az első eljárás lényege az egyensúlyihoz közeli geometriákban ébredő kvantummechanikai erők számítása. Az így számított erőket az erőterekben alkalmazott klasszikus energiakifejezések-hez illesztik, majd az erőállandókat addig változtatják, amíg a kvantummechanikai és newtoni erők eltérése minimális lesz. Ezt a módszert korábban elsősorban spektroszkópiai jellemzők kvantummechanikai számítására használták [18], míg HAGLER és munkatársai a kvantummechanikai és hagyományos úton számított energia valamint az első és második deriváltak illesztésével a parametrizálási alkalmazásokra is felhívták a figyelmet [14].

Az imént bemutatott analitikus megoldással szemben az alternatív eljárások numerikus módszerekre épülnek. A geometriai változókkal

összefüggő paraméterek beállítása során az adott paraméter értékét a geometriai változó monoton változtatása mellett kvantummechanikai számítások sorozatával optimálják. Az egyes perturbált szerkezetek és az egyensúlyi geometriával végzett kvantummechanikai számítás energiakülönbségeit ( $\Delta E_{\text{QM}}$ ) a parametrizálandó erőterrel számított megfelelő energiakülönbséggel ( $\Delta E_{\text{FF}}$ ) vetik össze. Az erőter paramétereit mindaddig változtatják, amíg a kvantummechanikával és molekulamechanikával számított energiakülönbség eltérése [ $\Delta(\Delta E_{\text{FF}} - \Delta E_{\text{QM}})$ ] minimális lesz.

Az analitikus módszer kétségtelen előnye, hogy bár a második deriváltakat tartalmazó Hess-mátrixot minden esetben számítani kell, a numerikus módszerhez képest kevesebb SCF ciklusra van szükség, ami a számítási költséget nagymértékben csökkenti. A módszer hátránya, hogy a torziós paraméterek bonyolult beállítása mellett a származtatott paraméterek csak egyensúlyi szerkezetek jellemzésére alkalmasak. DINUR és HAGLER e hiányosságok kiküszöbölésére véletlenszerűen perturbált molekulageometriák figyelembevételét ajánlotta [19]. A numerikus módszer használata során elsősorban a rendkívüli számításigény jelent problémát.

A kötő kölcsönhatások jellemzésére szolgáló paraméterek korrelációjának figyelembevétele elsősorban a numerikus módszer alkalmazásakor jelent problémát [15]. A kvantummechanikai közelítés szerint az egyensúlyi geometriához tartozó energia és az  $i$ -edik geometriai változó változtatása mellett végzett optimálással kapott energia különbsége az  $i$  változó függvénye. A molekulamechanikai közelítés alapján az  $i$ -edik geometriai változó változtatásával az összes többi geometriai jellemző értéke is megváltozik, így a számított energiakülönbségben nem csupán  $i$  változtatásának hatása jelentkezik. A két nézőpont különbözőségét az erőter energiatagjaiban kell figyelembe venni ( $\Delta \Delta E_{\text{FF}}^{\text{pert}} = \Delta E_{\text{QM}}^i - \Delta E_{\text{FF}}^i$ ). A korai numerikus módszerek ezt nem vették figyelembe, ezáltal csak alacsony korrelációjú paraméterekre adtak helyes eredményt. A korszerű eljárásokban a korrelációs effektust a molekulamechanikai és kvantummechanikai módszerrel számított energiakülönbség minimalizálása során veszik figyelembe [16].

Az  $ab$  iníció módszerrel végzett parametrizálások közös jellemzője, hogy a származtatott paraméterek minősége az alkalmazott bázis méretével szoros összefüggésben van. Az egyensúlyi paraméterek számítására kisebb bázis is alkalmas [20], míg az erőállandó típusú



paraméterekhez nagy bázis alkalmazása szükséges [21]. Utóbbi típus esetén további gondot jelent, hogy a nagy bázison végzett számítások időigényesek, racionális számítási költség csak kis molekulák esetén várható. Az ilyen esetekben kisméretű modellek vagy a számítások technikai és minőségi követelményeinek egyaránt megfelelő bázis használata nyújthat segítséget.

Nyújtási és hajlítási paraméterek. A nyújtási és hajlítási paraméterek értékét valamennyi korai molekulamechanikai erőter a vibrációs analízis megfelelő erőállandóiból származtatta. SCHACHTSCHNEIDER és SNYDER ugyanis kimutatta [22], hogy a vibrációs analízis paramétereinek felhasználásával a feszítetlen szénhidrogének vibrációs frekvenciája jó közelítéssel számítható. A későbbiek folyamán azonban igazolódott, hogy a paraméterek ezen vibrációs analízisből származó értékei egyáltalán nem tekinthetők optimálisnak. Ez a tény az eddigiek alapján egyáltalán nem meglepő. Emlékezzünk vissza arra a levezetésre, amelyben megmutattuk, hogy a molekulamechanikai és a vibrációs analízis erőtere között számos eltérés figyelhető meg. Ezek közé tartozik, hogy a nemkötő jellegű kölcsönhatásokat a két elmélet gyökeresen másképp kezeli, így amennyiben paraméterkészletüket numerikusan azonosnak állítjuk be, nem adhatnak azonos eredményt. Ez tehát annak a ténynek tudható be, hogy különböző energiatagokba azonos paramétereket helyettesítve az eredmény különböző lesz. A nyújtási paraméterek esetén a két eredmény eltérése még a számítási pontatlanságon belül van, azonban a molekulamechanika hajlítási paramétereit a megfelelő pontosság érdekében a vibrációs analízis megfelelő paramétereinél kisebbre kell választani [23]. Amennyiben nemcsak a molekulageometriára kötjük ki a két módszer eredményeinek azonosságát, hanem a molekula energiájára is, úgy mindkét paraméter értékét általában 20-50 %-kal csökkenteni kell.

A geometriai jellegű paraméterek, az egyensúlyi kötéstávolságokat, kötésszögeket és torziós szögeket egyszerű modellvegyületek megfelelő geometriai jellemzőihez igazítva származtatják. A különböző molekulamechanikai erőterekben ezek az egyensúlyi értékek általában különbözőek, mivel az egyensúlyi geometria jellemzői nagymértékben függenek a választott van der Waals-függvény által megkívtant van der Waals-paraméterek értékeitől. Mivel egy erőter van der Waals-paraméterkészlete a kölcsönhatási energia számítására szolgáló összefüggés alakjától függ, továbbá ezen energiakifejezések az egyes erőterekben általában különböznek, így az egyes kötésekre vonatkoztatott egyensúlyi jellemzők sem lehetnek általános érvényűek. Ennek

megfelelően tehát mind az erőállandók, mind az egyensúlyi geometria jellemző paramétereinek értékét úgy kell beállítani, hogy általuk – a többi paraméter hatásának egyidejű figyelembevételével – az erőter a valóság lehető legjobb közelítése legyen.

Erősen torzult rendszerek nagy pontosságú nyújtási és hajlítási paramétereinek ab iníció számítása meglehetősen körülményes [18, 20, 21]. A számítás nehézségei elsősorban abból adódnak, hogy a perturbált geometria jellemzőinek RHF-SCF módszerekkel történő számítása során az elektronkorrelációs effektusok nem hanyagolhatók el. Erősen nyújtott kötések nyújtási erőállandójának meghatározásakor a kvantummechanikai számításoknak biradikális reprezentációt kell reprodukálni. Az ilyen esetekben MC-SCF módszerek alkalmazása javasolt [20]. Általánosságban elmondható, hogy a nagy bázis használatát feltételező nyújtási erőállandók parametrizálására az elektronkorrelációt is figyelembe vevő módszerek preferáltak. Az ilyen számítások fokozott időigénye miatt az alkalmazásokban elsősorban kis bázisok és szemiempirikus módszerek szerepelnek.

Az erősen torzult kötések tartalmazó rendszerek molekulamechanikai számítása az alkalmazott harmonikus közelítés miatt nehézkes. Ezért az ab iníció parametrizálás során a perturbált szerkezeteket elegendő az egyensúlyi geometria közeléből választani. Az ilyen számítások esetén az elektronkorreláció elhanyagolható, a parametrizálás hagyományos SCF számításokkal vagy szemiempirikus módszerekkel is megoldható. Egyes szemiempirikus eljárások (pl. AM1) megbízhatósága megközelíti az ab iníció SCF módszerekét [21], a torzult kötések paramétereinek értékét azonban rendre túlbecsülik.

**Torziós paraméterek.** A molekulák konformációjában fontos szerepet játszó torziós kölcsönhatások parametrizálása fokozott pontosságot igényel. Mégis létezik egy viszonylag egyszerű módszer, amellyel a számításhoz szükséges paraméterek meghatározhatók. Ehhez előbb valamennyi torziós paraméter egyidejű rögzítése mellett a torziós energiatag  $V_3$  paraméterét egyszerű molekulák egyszeres kötése körül rotációs gáthoz igazítjuk. Így például a HCCH szerkezeti egység  $V_3$  paramétere az etán, a CCCH-é a propán, míg a CCCC-é a bután C-C rotációs gátjából egyszerűen meghatározható. Ezt követi a  $V_2$  paraméter értékének meghatározása telítetlen kötésekre, amelyhez az etilén rotációs gátja szolgáltatja a kiindulási állapot, majd végül a  $V_1$  és  $V_2$  paraméterek egyszeres kötésekre vonatkozó értékeinek számítása, amelyet nagy számú azonos szerkezeti részletet tartalmazó molekula rotációs gátjának figyelembevételével adhatunk meg [24].



A torziós kölcsönhatások elméleti módszerekkel történő parametrizálására számos példa ismeretes. Az ab iníció parametrizálások népszerűségét a kísérleti parametrizálás nehézségei mellett az is magyarázza, hogy a torziós gátak kvantummechanikai módszerekkel igen nagy pontossággal számíthatók. Az egyszeres kötések körüli rotáció parametrizálására az SCF módszerek használata igen elterjedt [25]. A többszörös kötések körüli rotáció a  $\pi$ -kötések felszakadásával jár, a kialakuló biradikális szerkezet számításához az RHF-SCF módszernél magasabb rendű eljárások szükségesek. A konjugált kötések körüli rotáció során a kapcsolódó atomok elektronegativitásától függően szintén biradikális szerkezetek alakulhatnak ki. Hasonló elektronegativitású atomok között az effektus jelentős, más esetekben egyszerű SCF számítások is elegendőek.

Az egyszeres kötések esetén az RHF módszerek kiválóan beváltak. Fehérjékre az SCF n-21G és n-31G\* bázisok megfelelő eredményt adtak [26, 27]. Egyszeres és konjugált kötésekre a 3-21G és 4-31G bázison előoptimalt szerkezetek 6-31G\* számítása rögzített geometriánál kiváló eredményeket szolgáltatott [28]. Alacsonyabb bázisok alkalmazása elsősorban akkor merül fel, ha a paraméterek értékének beállításánál kisebb pontosság is elég. Az egyszeres kötések körüli gátak leírására szemiempirikus számítások is hasznosak lehetnek, a paraméterek viszonylagos pontatlanságát az összehasonlíthatatlanul alacsonyabb számítási idő kompenzálja [15, 16, 29, 30]. A molekulamechanikai számítások során nehezen észlelhető, nem konjugált telítetlen kötések körüli rotáció parametrizálására csak néhány megoldás ismert. A kialakuló biradikális szerkezet miatt ilyen esetekben UHF vagy MC-SCF számítások jöhetnek szóba [20].

### *Nemkötő kölcsönhatások parametrizálása*

A nemkötő kölcsönhatások megfelelő számítási pontosságot eredményező parametrizálása a nagy távolságokban ható intramolekuláris kölcsönhatások számításának alapfeltétele. Kísérleti adatok segítségével csak igen körülményesen parametrizálhatók [1–7]. A van der Waals-paraméterek röntgendiffrakciós és termodinamikai mérésekből származtathatók, azonban az elektrosztatikus kölcsönhatások leírásához szükséges töltések általában csak nagy hibával terhelve határozhatók meg [31]. A hibahatár csak különlegesen precíz diffrakciós térképek segítségével csökkenthető.

A kísérleti parametrizálás problémái miatt az ab iníció számításokra épített parametrizálások a nemkötő kölcsönhatások területén kiemelt jelentőségűek.

A nemkötő kölcsönhatások parametrizálása során két alapvető stratégiát követhetünk: az elektrosztatikus és van der Waals-kölcsönhatásokat együttesen vagy egymástól függetlenül parametrizálhatjuk. Az első esetre példa HAGLER analitikus és JORGENSEN numerikus módszere. HAGLER és munkatársai az elektrosztatikus és van der Waals-kölcsönhatásokat leíró energiatagokat a kölcsönhatásba lépő rendszerek Hess-mátrixából számították [14]. JORGENSEN és munkatársai az OPLS erőter fejlesztése során a parametrizálásba bevont molekulák ab iníció 6-31G\* módszerrel számított kölcsönhatási energiáját a klasszikus Coulomb- és van der Waals-tagokra illesztették [32-33].

A van der Waals-paraméterek általában csak az atomtípustól és a hibridizáció mértékétől függenek, a molekuláris környezettől gyakorlatilag függetlennek tekinthetők. Ez a szabályosság lehetővé teszi, hogy az egyes atomokra jellemző paramétereknek standard értékeket válasszunk. Az elektrosztatikus kölcsönhatások esetében a helyzet alapvetően más, a töltéseloszlás nagymértékben a molekuláris környezet hatását tükrözi, ezért ebben az esetben a töltéseloszlást minden tanulmányozandó molekulára számítanunk kell.

van der Waals-paraméterek számítása. Az egymással kölcsönhatásba levő atomokra mint atompárookra értelmezett van der Waals-paraméterek nagymértékben átvihetők, ez a sajátosságuk abban az esetben is megmarad, ha az atompárookra beállított paramétereket atomi paraméterekre redukáljuk. Az így nyert atomi paraméterek elsősorban a rendszámától és a hibridizáció mértékétől függenek. A paraméterek tulajdonságaiból következik, hogy a van der Waals-paraméterek beállítása nem előfeltétele az erőter alkalmazásának, jóllehet néhány esetben a paraméterek pontos beállítása is szükséges lehet [34-36].

Amennyiben a megfelelő kísérleti adatok nem állnak rendelkezésre, a parametrizálást elméleti módszerek alkalmazásával kell megoldani. A kölcsönhatások leírásához szükséges van der Waals-rádiuszok a kölcsönhatásba lépő rendszerek ab iníció geometriaoptimalizációjával egyszerűen meghatározhatók, a kölcsönhatási tagban  $\epsilon$ -nal jelölt mennyiség számítása azonban problémákba ütközhet. E számítási probléma hátterében a van der Waals-kölcsönhatások kvantummechanikailag és klasszikusan eltérő értelmezése húzódik meg. A kvantumkémiailag értelmezés szerint a van der Waals-kölcsönhatások két to-



vábbi részre, az  $r^{-6}$  taggal arányos diszperziós és az  $r^{-12}$  taggal arányos kicserélődési-taszítási kölcsönhatásra bonthatók. A klasszikus és némileg egyszerűsített felfogás azonban a van der Waals-kölcsönhatásokat mint a teljes energia és a Coulomb-kölcsönhatásoknak megfelelő energia különbségeként kezeli. Ezen értelmezésbeli különbség kiküszöbölésére két megoldás terjedt el.

Egyes szerzők, így például HAGLER és JORGENSEN a van der Waals-paraméterek számítását ab iníció adatok klasszikus számításokra történő illesztésével oldották meg. HAGLER és munkatársai az  $r^{-6}$  tag elhanyagolása mellett az ab iníció RHF és a klasszikus potenciálokat [14], míg JORGENSEN az  $r^{-1} + r^{-6} + r^{-12}$  klasszikus formulát és a kvantummechanikai alapon számított kölcsönhatási energiát vetette össze [32, 33]. Más szerzők a klasszikus van der Waals-potenciált a kvantummechanikai úton számított van der Waals-energiával illesztették. Ezen eljárások első lépése a diszperziós-taszítási tag meghatározása, amelyet vagy a perturbációs elmélet alkalmazásával vagy pedig MOROKUMA energiapartíciós sémáját követve kaptak [37]. A perturbációs elméletet követve a diszperziós-taszítási potenciál a másodrendű kölcsönhatási energiából a Casimir–Polder-integrál alkalmazásával számítható [34, 39]. Ekkor a diszperziós kölcsönhatási tagot frekvenciafüggő dipólus-polarizálhatóságok segítségével írjuk fel. Egyszerűbb megoldásként a London-féle diszperziós formula és a Slater–Kirkwood-egyenletek alkalmazása is elfogadott, ahol a diszperziós energiát az atomi polarizálhatóság felhasználásával kapjuk.

$$\Delta E_{dip}^{London} = -3/2[\Delta^A \Delta^B / (\Delta^A + \Delta^B)] \alpha^A \alpha^B / (4\pi\epsilon_0)^2 R_{AB}^6, \quad (60)$$

ahol  $A$  és  $B$  a kölcsönhatásban részt vevő monomerek,  $\Delta$  az ionizációs energia,  $\alpha$  a polarizálhatóság.

$$\Delta E_{dip}^{Sl-Kirk} = -3/2 \alpha^A \alpha^B / [(\alpha^A / n_v^A)^{1/2} + (\alpha^B / n_v^B)^{1/2}] \cdot (eh/2\pi m_e^{1/2}) [1/(4\pi\epsilon_0)^2 R_{AB}^6], \quad (61)$$

ahol  $h$  a Planck-állandó,  $e$  és  $m_e$  az elektron töltése és tömege,  $n_v$  pedig a vegyértékelektronok száma. A kvantummechanikai megközelítés szerint a kicserélődési-taszítási tagot egy rövid hatótávolságú taszítási potenciállal írhatjuk le, amelyet a perturbálatlan monomer hullámfüggvényéből az antiszimmetria-operátor bevezetésével nyerhe-

tünk [39]. A legegyszerűbb megoldást választva a kölcsönhatás az átfedési integrál segítségével is becsülhető [40]:

$$\Delta E_{rep-exch} = \sum_{ij} n_i n_j S_{ij}^2 / R, \quad (62)$$

ahol  $n_i$  és  $n_j$  az  $i$ -edik és  $j$ -edik molekulapálya betöltési száma,  $S_{ij}$  pedig az átfedési integrál.

Elektrosztatikus kölcsönhatások parametrizálása. A biomolekulák leírásában elsődleges fontosságú elektrosztatikus kölcsönhatások parametrizálása igen nagy pontosságot igényel, mivel a paraméterek nem megfelelő értékválasztása következtében az erőterek alkalmazására épített számítások szélsőségesen rossz eredményeket adhatnak. A kísérleti parametrizálás lehetőségeinek korlátozott volta miatt az elektrosztatikus kölcsönhatások parametrizálása javarészt elméleti módszerek alkalmazásával történik.

Az elektrosztatikus effektusok leírására alkalmas modellek közül az ALLINGER és munkatársai által bevezetett kötés-dipólusnyomaték módszer a legegyszerűbb. Ezzel az eljárással a parametrizálást nem szükséges minden egyes tanulmányozni kívánt molekulára elvégezni, azonban a módszer szolgáltatta eredmények csak durva közelítésnek tekinthetők. Az MM2 [41] és MM3 [1] erőterekbe beépített kötés-dipólusmomentum módszert eredetileg szénhidrogének és származékainak számítására dolgozták ki, ahol az elektrosztatikus effektusok fontossága elhanyagolható. Poláris szerkezetek (nukleinsavak, fehérjék) számítására szolgáló erőterekben az elektrosztatikus kölcsönhatások számítása a Coulomb-összefüggéssel történik. Ez esetben az atomi töltéseket minden molekulára meg kell határoznunk. Egyes szerzők az elektrosztatikus kölcsönhatások leírásának lehetőségét az atomi dipólusok bevezetésében látják. Ez a módszer számításigényessége miatt a jelenlegi alkalmazásokban nem játszik meghatározó szerepet.

Az atomi töltések számítására számos megoldás ismert. A legegyszerűbbek közé tartozó módszerek (GASTEIGER [42], DEL RE [43], PULLMAN [44]) a töltéseket empirikus paraméterek vagy Hückel számítások segítségével származtatják. Ezeket a módszereket a legtöbb molekulamodellező programba beépítették, használatukkal az elektrosztatikus effektusok a számítások korai stádiumában gyorsan számíthatók. Kiterjedt molekulamechanikai vagy molekuladinamikai számítások jobb minőségű atomi töltéseket igényelnek.



Atomi töltések nagy pontosságú számítása elsősorban a Mulliken populációs analízis alapján történhet [45]. Az így kapott Coulomb-paraméterek alkalmazhatóságáról manapság megoszlanak a vélemények, egyes szerzők a számított töltéseloszlások pontosságát megkérdőjelezzik és más módszerek alkalmazására tesznek javaslatot [46-48].

A jelenleg alkalmazott módszereket a töltések származtatásának módja szerint csoportosíthatjuk. Egyes eljárások az elektronsűrűség-mátrix particionálásával dolgoznak, míg mások az SCF és a klasszikus kölcsönhatási energiák illeszkedésének változását veszik alapul. Az előbbi eljárás meghatározza az egyes atomokhoz rendelhető átlagos elektronszámot, amelyből a nettó atomi töltés számítható. Ezen az elven működik a Mulliken populációs analízis, valamint ennek számos továbbfejlesztett változata, így a Weinhold-Reed természetes populációs analízis [49], a Hirschfeld-analízis [50], Huzinaga és Narita partíciós módszere [51] és Bader elmélete [52]. A korszerű technikák közül az alkalmazások sokszínűségét tekintve Bader elmélete emelkedik ki. A módszer hátránya, hogy az elektrosztatikus effektusok leírásához az atomi töltések mellett a magasabbrendű dipólus-nyomatékok ismerete is szükséges, így a módszer erőterekben csak korlátozottan használható. A valós töltések számítására leginkább Huzinaga módszere tűnik alkalmasnak, ez esetben a problémát az jelenti, hogy az így számított töltések nem az atomon, hanem a molekulát körülvevő nagyszámú ponton vannak értelmezve. Ezt a problémát TASI és munkatársai oldották meg, akik a Huzinaga-féle monopólusokat atomi töltésekké képezték le [53]. Módszerük jóvoltából Huzinaga eljárása erőterekben is felhasználható.

A második csoportba sorolható módszerek a töltést oly módon határozzák meg, hogy a töltésekkel felírt klasszikus Coulomb-kölcsönhatási tag a kvantummechanikai módszerrel számított kölcsönhatási energiát mind teljesebb mértékben reprodukálja. JORGENSEN és munkatársai az OPLS erőter fejlesztése során a parametrizálandó molekulák környezetébe vízmolekulákat helyeztek, majd a van der Waals- és elektrosztatikus paramétereket a klasszikus energiatagok 6-31G\* potenciálokhoz történő illesztésével határozták meg [32, 33]. Az így kapott erőter alkalmas a parametrizálásba bevont molekulák és a vízmolekulák közötti kölcsönhatások leírására, segítségével szolvatációs problémák is kezelhetők.

A parametrizálási eljárások másik nagy csoportjában a referenciárszecske szerepét a proton tölti be. E módszerek előnye, hogy a proton és a perturbálatlan molekula közötti kölcsönhatás energiája az elekt-

rosztatikus potenciálokból (Molecular Electrostatic Potential, MEP) egyszerűen számítható. A MEP definíciója szerint az  $r^{-1}$  operátor várható értéke, amely az LCAO-MO formalizmust követve az alábbiak szerint írható fel [54,55]:

$$V(r) = \sum_A (Z_A / |r - R_A|) - \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int P(\chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) / |r - r|) dr, \quad (63)$$

ahol  $Z_A$  és  $R_A$  az  $A$  mag töltése és helyvektora,  $P$  a sűrűségmátrix, míg  $\chi$  az atomorbitálok bázisa. A magoktól nagy távolságban számított MEP az illesztési eljárásban referenciaértékként szolgál, ahol az atomi töltéseket addig változtatják, amíg a klasszikus és kvantummechanikai úton számított MEP eltérése minimális lesz.

A MEP és a belőle származtatott töltések számítása különböző hullámfüggvények felhasználásával történhet. A kötő kölcsönhatásokkal ellentétben a töltéseloszlás a korrelációs effektusoktól csak kismértékben függ, ezért a MEP egyszerű SCF módszerrel is számítható [56]. A leginkább alkalmazott 6-31G\* számítások mellett azokban az esetekben, amikor a molekulaméret ab iníció számítást nem tesz lehetővé, szemiempirikus módszerek használata is elfogadott. OROZCO [57, 58] és FERENCZY [59] a MEP számítását MNDO, AM1 és PM3 sze-miempirikus módszerekkel oldották meg. Megfelelő skálázási technika birtokában az NDDO módszerek az ab iníció 6-31G\* számításokkal összevethető eredményt adtak [48].

## IRODALOM

1. N. L. ALLINGER-Y. H. YUH-J. H. LII: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8551 (1989).
2. S. J. WEINER-P. A. KOLLMAN-P. A. CASE-U. C. SINGH-C. GHIO-G. ALAGONA-S. PROFETA-P. WEINER: *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 765 (1984).
3. L. NILSSON-M. KARPLUS: *J. Comput. Chem.* **7**, 591 (1986).
4. W. L. JORGENSEN-C. J. SWENSON: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1489 (1985).
5. P. LAGANT-P. DERREUMAUX-G. VERGOTEN-W. PERTICOLAS: *J. Comp. Chem.* **12**, 731 (1991).
6. J. L. M. DILLEN: *J. Comput. Chem.* **13**, 257 (1992).
7. W. F. VAN GUSTEREN-H. J. C. BERENDSEN: *GRONINGEN MOlecular Simulation (GROMOS)*, ETH, Zurich 1992.
8. S. LIFSON-A. WARSHEL: *J. Chem. Phys.* **49**, 5116, (1968).
9. O. ERMER: *Struct. Bonding (Berlin)* **27**, 161, (1976).



10. A. WARSHEL in: *Modern Theoretical Chemistry*, G.A. SEGAL, Ed., Vol.7., Plenum, New York 1971, p. 133.
11. S.R. NIKETIC-K. RASMUSSEN: *The Consistant Force Field*, Springer, New York 1977.
12. T. J. O'DONNELL-N. R. SHASHIDHAR-K. KOEHLER-Y. C. MARTIN-B. ECCLER: *J. Comput. Chem.*, **12**, 209 (1991).
13. H. SCHNUR-G. GRIESHABER-J. BOWEN: *J. Comput. Chem.* **13**, 84 (1992)
14. M. J. HWANG-T. P. STOCKFISCH-A. T. HAGLER: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2515 (1994).
15. C. ALEMÁN-E. I. CANELA-R. FRANCO-M. OROZCO: *J. Comp. Chem.* **12**, 664 (1991).
16. C. ALEMÁN-M. OROZCO: *J. Comp. Aided Mol. Des.* **6**, 331 (1992).
17. K. GUNDETOFT-J. PALM-I. PETTERSON-A. STAMVIK: *J. Comp. Chem.* **12**, 200 (1991).
18. G. FOGARASI-P. PULAY: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 191 (1984).
19. U. DINUR-A. T. HAGLER: *J. Comput. Chem.* **11**, 1234 (1990).
20. M. OROZCO-F. J. LUQUE: *J. Comp. Chem.* **14**, 881 (1993).
21. C. W. BOCK-Y. N. PAUCHENKO-V. I. PUPYSEV: *J. Comput. Chem.* **11**, 623 (1990).
22. J. H. SCHACHTSCHNEIDER-R.G. SNYDER: *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963); **21**, 169 (1965).
23. D. H. WERTZ-N. L. ALLINGER: *Tetrahedron* **35**, 3 (1979).
24. U. BURKERT-N. L. ALLINGER: *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington DC 1982.
25. W. J. HEHRE-L. RADOM-P. V. R. SCHLEYER-J. A. POPL: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons, New York 1986.
26. J. S. BINKLEY-J. A. POPL-W. J. HEHRE: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
27. P. C. HARIHARAN-J. A. POPL: *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
28. F. J. LUQUE-M. OROZCO: *J. Org. Chem.* **58**, 6397 (1993).
29. J. PRANATA-W. L. JORGENSEN: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9483 (1991).
30. J. J. URBAN-C. J. CRAMER-G. R. FAMINI: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8226 (1992).
31. M. OROZCO-F. J. LUQUE: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **254**, 31 (1992).
32. W. L. JORGENSEN-J. M. BRIGGS-M. L. CONTRERAS: *J. Phys. chem.* **94**, 1683 (1990).
33. J. PRANATA-S. G. WIERSCHKE-W. L. JORGENSEN: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2810 (1991).
34. T. A. HALGREN: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7827 (1992).
35. C. A. GOUGH-S. E. DEBOLT-P. A. KOLLMAN: *J. Comput. Chem.* **13**, 963 (1992).
36. D. L. WEENSTRA-D. M. FERGUSON-P. A. KOLLMAN: *Comput. Chem.* **13**, 971 (1992).
37. H. UMEYAMA-K. MOROKUMA: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1316 (1977).

38. J. A. C. RULLMAN-P. TH. VAN DUIJNEN: *Reports in Molecular Theory* **1**, 91 (1990).
39. J. VAN DER AVOIRD-P. WORMEN-F. MULDER-R. M. BERNIS: *Topics Curr. Chem.* **93**, 1 (1980).
40. A. WALLQUIST-G. KALSTRÖN: *Chem. Script.* **29A**, 131 (1989).
41. N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
42. J. GASTEIGER-M. MARSILI: *Tetrahedron*, **36**, 3219 (1980).
43. G. DEL RE-B. PULLMAN-T. YONEZAWA: *Biochim. Biophys. Acta* **75**, 153 (1963).
44. H. BERTHOD-A. PULLMAN: *J. Chim. Phys.* **62**, 942 (1965).
45. R. S. MULLIKEN: *J. Chem. Phys.* **36**, 3428 (1962).
46. U. C. SINGH-P. A. KOLLMAN: *J. Comp. Chem.* **5**, 129 (1984).
47. L. E. CHIRLIAN-M. E. FRANCL: *J. Comp. Chem.* **8**, 894 (1987).
48. M. OROZCO-F. J. LUQUE: *J. Comp. Chem.* **11**, 909 (1990).
49. A. E. REED-F. WEINHOLD-L. A. CURTIS: *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
50. F. L. HIRSCHFELD: *Theor. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
51. S. HUZINAGA-Y. SAKAI-E. MIYOSHI-S. NARITA: *J. Chem. Phys.* **93**, 3319 (1990).
52. R. F. W. BADER: *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
53. G. TASI-I. KIRICSI-H. FÖRSTER: *J. Comp. Chem.* **13**, 371 (1992).
54. E. SCROCCO-J. TOMASI: *Adv. Quantum Chem.* **11**, 115 (1978).
55. NÁRAY-SZABÓ G.: *Kém. Újabb Eredm.* **63**, 83 (1986).
54. F. J. LUQUE-M. OROZCO-F. ILLAS-J. RUBIO: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5203 (1991).
55. F. J. LUQUE-F. ILLAS-M. OROZCO: *J. Comput. Chem.* **11**, 416 (1990).
56. F. J. LUQUE-M. OROZCO: *Chem. Phys. Lett.* **168**, 269 (1990).
57. G. G. FERENCZY-C. A. REYNOLDS W. G. RICHARDS: *J. Comput. Chem.* **11**, 159 (1990).

## 2.4. A MOLEKULAJELLEMZŐK SZÁMÍTÁSA

### 2.4.1. A MOLEKULAMECHANIKAI SZÁMÍTÁSOK FELÉPÍTÉSE

A molekulamechanikában használatos erőterek egy molekula teljes energiáját alapvetően négy energiakifejezés, a nyújtási, a hajlítási, a torziós és a van der Waals-energiatagok összegével írják le. Mivel a vibrációs analízis erőtere a nemkötő jellegű kölcsönhatásokat a molekulamechanikától eltérően veszi figyelembe, így a nagyobb számítási pontosság érdekében az molekulamechanikai erőteret további kevert energiatagokkal (nyújtási-hajlítási, torziós-hajlítási tagok) kell kiegészíteni. Ennek alapján tehát egyáltalunk megadott, kötéstávolságok-



kal, kötősszögekkel és torziósszögekkel jelzett molekulageometriához tartozó teljes energia az alábbi kifejezés szerint számítható:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rnyjt}} + E_{\text{hajlt}} + E_{\text{torzió}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{egyéb}} \quad (64)$$

Ez a kezdeti teljes energia, mint azt neve is mutatja, nem a molekula legalacsonyabb energiájú állapotához tartozik, ezáltal ezt az energiát meghatározó geometria sem lehet azonos a minimális energiájú állapothoz rendelhető egyensúlyi geometriával. Ahhoz, hogy az általunk meghatározni kívánt egyensúlyi molekulageometriát megkaphassuk, szükséges tehát a kezdeti szerkezet energiájának minimalizálása. Az energiaminimalizálási eljárás indításához először definiálnunk kell az optimalizálni kívánt molekulageometriát, amelyre több lehetőség kínálkozik. Egy molekulaszervezet egyértelmű megadásához a molekulát felépítő atomok típusának és ezen atomok térbeli koordinátáinak ismerete elengedhetetlen feltétel. A térbeli koordináták megadása azonban már többféle alakban lehetséges, így az egyes atomok térbeli helyzetének meghatározása Descartes-, kristály- és belső koordinátákkal egyaránt lehetséges.

Mint ismeretes, egy a ciklusos molekula geometriáját összesen  $3N-6$  független koordinátával adhatjuk meg, az összes kötéstávolsággal, az összes kötősszöggel és egy-egy torziós szöggel a molekula minden forgási szabadsági fokára. Ezek tekinthetők egy molekula belső koordinátáinak. A felhasználó számára a Descartes-koordináták használata a legkényelmesebb [1], ezek ugyanis egyszerű mechanikus molekulamodellekkel (pl.: Dreiding-modell) is elfogadható pontossággal becsülhetők. Ebben az esetben azonban az atomtípusok és a koordináták megadása mellett az atomkapcsolatokat is nekünk kell definiálnunk a belső koordinátákkal dolgozó minimalizáló algoritmus számára [2, 3], mert a Descartes-koordináták belső koordinátákká csak az atomkapcsolatokat tartalmazó ún. konnektivitási lista ismeretében számíthatók át. Egyes programok az input generálásakor megelégszenek az atomtípusok és az atomok Descartes-koordinátáinak bevitelével, és a konnektivitási listát az adatállományként szereplő racionális kötéstávolságok felhasználásával állítják elő.

A röntgenanalízisből származó, egy elemi cellára vonatkozó kristálykoordináták egyszerűen írhatók át Descartes-koordinátákká, amelyekből a konnektivitási lista ismeretében a belső koordináták az alábbiak szerint számíthatók [4]:

– kötősszögek esetében:

$$\cos \Theta_{ijk} = -\frac{r_{jk} \cdot r_{ij}}{r_{jk} r_{ij}}, \quad (65)$$

– torziós szögek esetében:

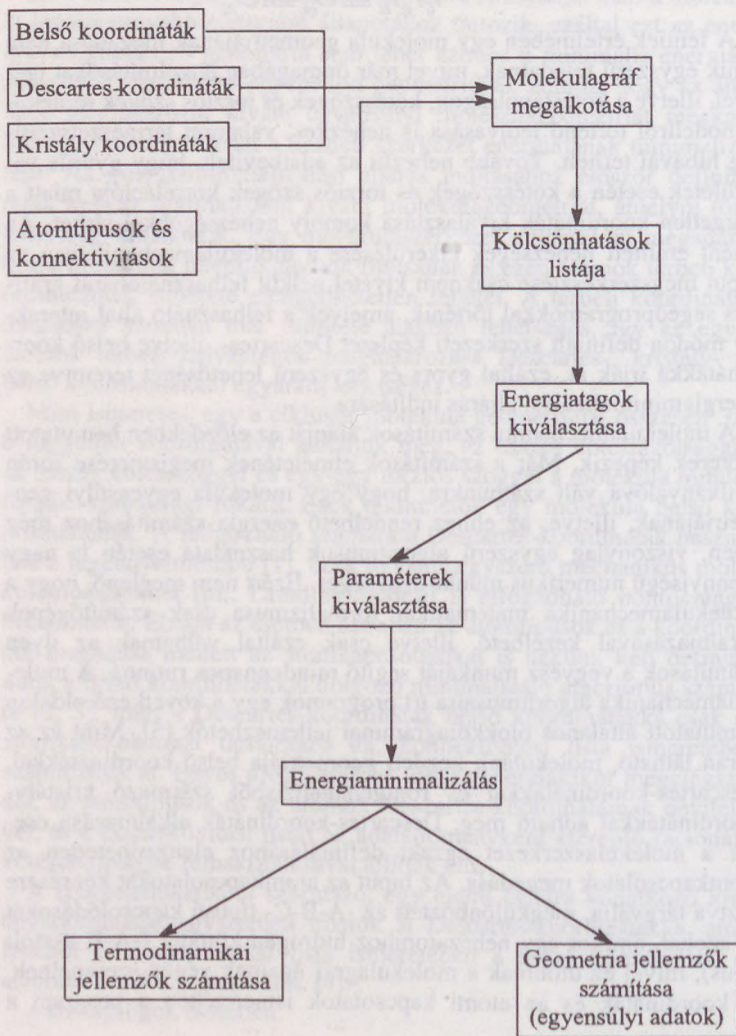
$$\cos \omega_{ijkl} = \frac{(r_{jk} \times r_{ij}) \cdot (r_{kl} \times r_{jk})}{r_{ij} r_{jk}^2 r_{kl} \sin \Theta_{ijk} \sin \Theta_{jkl}}. \quad (66)$$

A fentiek értelmében egy molekula geometriájának megadása nem tűnik egyszerű feladatnak, mivel már önmagában is számításokat igényel, illetve a kötéstávolságok, kötésszögek és torziós szögek molekulamodellről történő leolvasása is nehézkes, valamint természetesen hibával terhelt. Tovább nehezíti az adatbevitelt, hogy gyűrűs vegyületek esetén a kötésszögek és torziós szögek korrelációja miatt a független koordináták kiválasztása komoly nehézségekkel járhat. Az imént említett nehézségek elkerülésére a molekulamechanikában az input megszerkesztése csaknem kivétel nélkül felhasználóbarát grafikus segédprogramokkal történik, amelyek a felhasználó által interaktív módon definiált szerkezeti képletet Descartes-, illetve belső koordinátákká írják át, ezáltal gyors és egyszerű lehetőséget teremtve az energiaminimalizálási eljárás indítására.

A molekulamechanika számítások alapját az előzőekben bemutatott erőterek képezik. Már a számítások elméletének megismerése során nyilvánvalóvá vált számunkra, hogy egy molekula egyensúlyi geometriájának, illetve, az ehhez rendelhető energia számításához még ilyen, viszonylag egyszerű algoritmusok használata esetén is nagy mennyiségű numerikus munka szükséges. Ezért nem meglepő, hogy a molekulamechanika matematikai formalizmusa csak számítógépek alkalmazásával kezelhető, illetve csak ezáltal válhatnak az ilyen számítások a vegyész munkáját segítő mindennapos rutinná. A molekulamechanika algoritmusaira írt programok egy a következő oldalon bemutatott általános blokkdiagrammal jellemezhetők [5]. Mint az az ábrán látható, molekulánk kezdeti geometriája belső koordinátákkal, Descartes-koordinátákkal és röntgenanalízisből származó kristálykoordinátákkal adható meg. Descartes-koordináták alkalmazása esetén a molekulaserkezet egzakt definiálásához elengedhetetlen az atomkapcsolatok megadása. Az input az atomkapcsolatokat két részre osztva tárgyalja, megkülönbözteti az -A-B-C- típusú kapcsolódásokat és azokat, amikor egy nehézatomhoz hidrogén kötődik (-A-H csatolt típus), mivel ez utóbbiak a molekulagráf ágainak végén szerepelnek. A koordináták és az atomi kapcsolatok ismeretében a program a



molekulagráf elkészítésével definiálja az eljárás során számítandó kölcsönhatásokat. A nemkötő jellegű kölcsönhatásokat két részre választja, a nyújtási-hajlítási taggal modellezett 1,3-kölcsönhatásokra és más nemkötő jellegű kölcsönhatásokra.



Az így definiált kölcsönhatási listához a megfelelő energiatagokat rendelve, a program saját empirikus paraméterkészletéből paramétereket választ és kiszámítja a kezdeti geometriával jellemzett állapot energiáját.

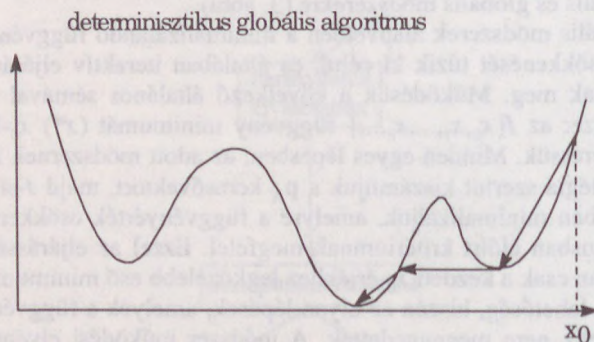
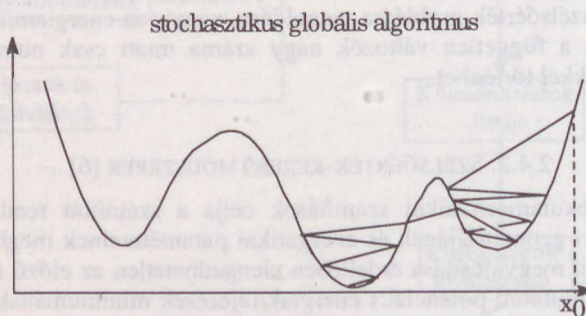
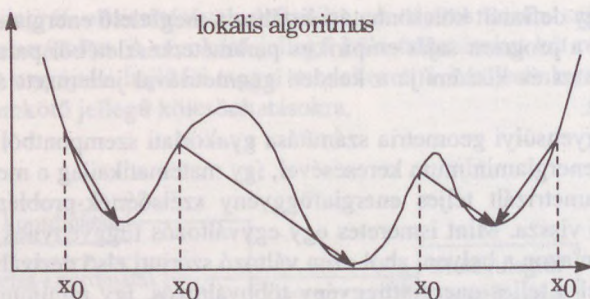
Az egyensúlyi geometria számítása gyakorlati szempontból egyet jelent az energiaminimum keresésével, így matematikailag a megfelelően parametrizált teljes energiafüggvény szélsőérték-problémájára vezethető vissza. Mint ismeretes egy egyváltozós függvénynek minimuma van azon a helyen, ahol ezen változó szerinti első deriváltja zérus. Mivel a teljes energiafüggvény többváltozós, így minimumának számítása egy többváltozós szélsőérték-problémához vezet. Ezen többváltozós szélsőérték-probléma megoldása, vagyis az energiaminimum számítása a független változók nagy száma miatt csak numerikus módszerekkel történhet.

#### 2.4.2. SZÉLSŐÉRTÉK-KERESŐ MÓDSZEREK [6]

A molekulamechanikai számítások célja a számított rendszerek egyensúlyi geometriájának és energetikai paramétereinek meghatározása. E cél megvalósítása érdekében elengedhetetlen az előző fejezetekben bemutatott potenciális energiakifejezések minimumának keresése. A minimumkereső algoritmusok alapvetően két részre oszthatók, lokális és globális módszerekre (3. ábra).

A lokális módszerek alapvetően a minimalizálandó függvény értékének csökkenését tűzik ki célul, és általában iteratív eljárásokban valósulnak meg. Működésük a következő általános sémával foglatható össze: az  $f\{x_0, x_1, \dots, x_k, \dots\}$  függvény minimumát ( $x^*$ )  $x_0$ -ból indulva keressük. Minden egyes lépésben, az adott módszernek megfelelő stratégia szerint kiszámítjuk a  $\mathbf{p}_k$  keresővektort, majd  $f$ -et abban az irányban minimalizáljuk, amelyre a függvényérték csökkenése az algoritmusban előírt kritériumnak megfelel. Ezzel az eljárással nyilvánvalóan csak a kezdeti  $x_0$ -értékhez legközelebb eső minimum elérésére van lehetőség, hiszen az olyan lépések, amelyek a függvényértéket növelik nem megengedettek. A módszer működési elvének egy további következménye, hogy a lokális eljárások a kiindulási pont értékválasztására is rendkívül érzékenyek.





3. ábra. Optimaló algoritmusok

A globális módszerek alkalmazásának célja éppen a lokális eljárások előzőekben részletezett hiányosságainak kiküszöbölése. A globális minimumkeresési módszerek között determinisztikus és stochasz-

tikus eljárásokat találunk. A determinisztikus megvalósításban egyre mélyebb lokális minimumok bejárása a cél, a keresővektorok ideális esetben alagútként hatolnak át a potenciálfelület lokális maximumain. Ezek a módszerek számítástechnikailag rendkívül költségesek, sikerességük csak szigorú feltételek teljesülése mellett biztosított [7-9]. A stochasztikus módszerek a potenciálfüggvény véletlenszerűen választott pontjainak szisztematikus manipulációjával dolgoznak [9-11], ilyen eljárás például a molekuladinamikában széles körben alkalmazott szimulált hőkezelés (simulated annealing) [12-15]. E fejezetben a molekulamechnikában leginkább használatos lokális módszereket foglaljuk össze.

### *A legmeredekebb csökkenés módszere [16]*

A peremfeltételek nélküli minimalizálási problémák megoldására szolgáló lokális iteratív technikák feltételezik a kiindulási pont és a keresővektort előállító algoritmus ismeretét. A kiindulásul választott  $x_0$  pontból  $k=0,1,2,\dots$  lépéseken keresztül jutnak  $x_k$ -ba, ahol konvergenciateszt következik. A konvergenciakritérium nem teljesülése esetén kerül sor a  $\mathbf{p}_k$  irányvektor és a megfelelő lépésköz ( $I_k$ ) számítására, amelynek segítségével az  $x_{k+1}$  pont az  $x_k + I_k \mathbf{p}_k$  formulával számítható. Ezen az elven működik a legegyszerűbb algoritmus, a legmeredekebb csökkenés módszere.

Ez esetben a keresővektor a gradiensvektor  $-1$ -szerese lesz:

$$\mathbf{g} = -\nabla E = -\left( \frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial Y_1}, \frac{\partial E}{\partial Z_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \frac{\partial E}{\partial Y_2}, \dots \right). \quad (67)$$

A  $k+1$ -ik pontot az alábbi összefüggésből kapjuk:

$$x_{k+1} = x_k + \lambda \frac{\mathbf{g}_k}{|\mathbf{g}_k|}. \quad (68)$$

A konvergencia gyorsítására léteznek olyan megoldások, ahol az  $I_k$  lépésközt 20%-kal növelik, ha az energia az  $x_{k+1}$  pontban kisebb, mint  $x_k$ -ban, vagy felére csökkentik, ha az energia az egymást követő lépésekben növekszik.

A legmeredekebb csökkenés módszerének alkalmazása különösen azokban az esetekben indokolt, ha a kiindulási pontként választott  $x_0$  a minimumtól nagy távolságra helyezkedik el. Az eljárás segítségével



kis számítási munka mellett gyorsan a minimum közelébe jutunk, ahol viszont ezzel a módszerrel a konvergencia elérése lényegesen lelassul. Ezért a módszert elsősorban előoptimalásra alkalmazhatjuk sikerrel.

### *Konjugált gradiens módszerek [17]*

A legmeredekebb csökkenés módszerét alkalmazva a keresővektor meghatározásához az első deriváltat minden egyes pontban számítjuk, de a derivált változásának mértékét nem vesszük figyelembe. A konjugált gradiens módszerekben az első derivált változását követve a második derivált alakulásáról is informálódhatunk. Ezáltal a legmeredekebb csökkenést jellemző  $\mathbf{g}_k$  vektor szerepét a konjugált gradiensnek megfelelő  $\mathbf{h}_k$  veszi át.

A legmeredekebb csökkenés módszerétől további eltérést jelent, hogy az ott megvalósított egydimenziós minimalizálást ez esetben valamennyi irányra kiterjesztjük. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a  $\mathbf{h}_k$  irányban végzett egydimenziós minimalizálást az energiaminimum elérését követően az új  $\mathbf{h}_{k+1}$  irányban induló minimalizálás követi addig, míg a konvergenciakritérium teljesül. Ezzel a módszerrel egyre növekvő lépésekkel haladhatunk a minimum felé mindaddig, amíg az adott irányban lévő minimumot körülhatároljuk. A minimum helyzetét ezt követően az energia és adott irányban vett deriváltjának köbös polinomos illesztésével interpoláljuk.

Abban az esetben, ha a minimalizálandó felület négyzetes lefutású, úgy jellemzésére az energia koordináták szerinti második deriváltjai, a Hess-mátrix elemei ( $A_{ij}$ ) is felhasználhatók. A mátrixelemeket az  $A_{ij} = \partial^2 E / \partial x_A \partial y_B$  összefüggéssel számítjuk, ahol  $A$  és  $B$  a számítandó  $N$  atomos rendszer atomjait jelentik. A konjugált gradiens definíciója ekkor:  $\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_j = 0$ .

A konjugált gradiens módszerek általános algoritmus a következő:

1. A kiindulási pont kiválasztását követően a konjugált gradiens kezdeti értékének a legmeredekebb csökkenés irányát választjuk:  $\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0$ .
2. A  $\mathbf{h}_k$  irányban végzett egydimenziós minimalizálás segítségével meghatározzuk a következő pontot, amelyben a gradienst számítva kapjuk  $\mathbf{g}_{k+1}$ -et. Amennyiben  $\mathbf{g}_k$  és  $\mathbf{g}_{k+1}$  négyzetes eltérése a konvergenciakritériumon belül van, a számítást befejezzük. Ha a konvergencia feltétele nem teljesül, továbblépünk.

3. A konjugált gradiens új értékét a  $\mathbf{h}_{k+1} = \mathbf{g}_{k+1} + \gamma_{k+1} \mathbf{h}_k$  formulával számítjuk, ahol  $\gamma_{k+1}$  koefficiens értékét  $\mathbf{g}_{k+1}$  és  $\mathbf{g}_k$  felhasználásával származtatjuk. A legismertebb módszerek  $\gamma_{k+1}$  koefficiensének képzésében különböznek.
4. Az előző pont alapján számított új konjugált gradiens segítségével az eljárást a 2. ponttól a konvergencia eléréséig folytatjuk.

A Fletcher–Reeves-algoritmusban a koefficiens számítására az alábbi összefüggés szolgál [18]:

$$\gamma_{k+1} = \frac{\mathbf{g}_{k+1} \cdot \mathbf{g}_{k+1}}{\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_k}. \quad (69)$$

A Polak–Ribiere-algoritmus szerint a koefficienst az alábbi formulával kapjuk [19]:

$$\gamma_{k+1} = \frac{(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k) \cdot \mathbf{g}_{k+1}}{\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{g}_k}. \quad (70)$$

A koefficiens értékének meghatározása a Hestenes–Stiefel-algoritmusban a következő összefüggéssel történik [20]:

$$\gamma_{k+1} = \frac{(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k) \cdot \mathbf{g}_{k+1}}{\mathbf{h}_k (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)}. \quad (71)$$

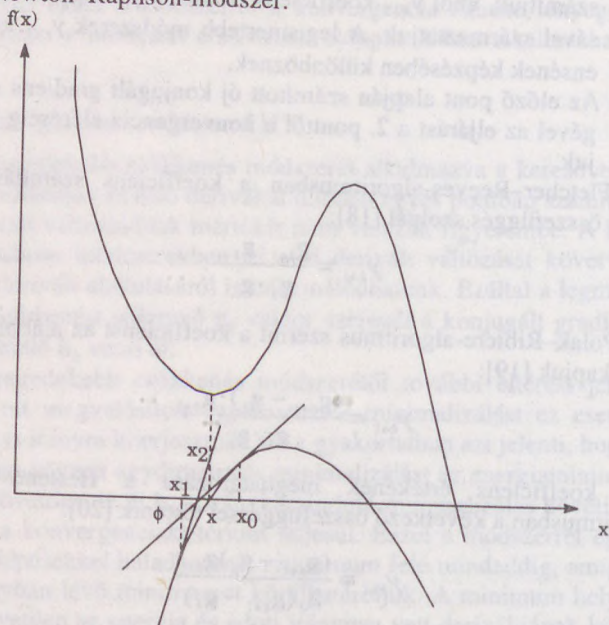
Az egyszerű kereső módszerek a potenciálfüggvénynek csupán az ereszkedő szakaszát vizsgálják, míg a fejlettebb eljárások a potenciális energia első és második deriváltjának vizsgálatát a görbületi szakaszra is kiterjesztik. A molekulamechanikában használatos Newton–Raphson-algoritmus [21, 22] a kereső módszerek utóbbi, fejlettebb csoportjába tartozik, működését a 4. ábrán látható egyváltozós problémán keresztül mutatjuk be.

Legyen a független változó  $x$ , és jelöljük a függő változót  $f(x)$ -el. Célunk: meghatározni azt az  $x$  értéket, ahol  $f(x)$ -nek lokális szélsőértéke van. Az  $x$  változó kezdeti értékét  $x_0$ -al jelölve a numerikus eljárás szerint [23] először  $f(x_0)$ -t majd  $f(x_0 + \Delta x)$ -t számítjuk ki. A két értéket összehasonlítva, a változás előjele megadja a szélsőérték hely irányát, míg a változás nagysága arról tájékoztat, hogy mekkora lépésekkel haladjunk a szélsőérték felé.

Az előzőekben vázolt szélsőérték-probléma megoldása során végeredményben az  $f(x)$  függvény deriváltjának gyökét kell megkeresnünk, vagyis meg kell oldanunk az  $f'(x) = 0$  egyenletet. A kérdéses



gyök közelítő meghatározására alkalmas eljárások egyike a bemutatandó Newton–Raphson-módszer.



4. ábra. Egydimenziós Newton–Raphson-minimalizálás

Bevezetve az  $f'(x)=g(x)$  jelölést, a megoldandó egyenlet  $g(x)=0$  alakba írható. Feltételezve, hogy  $g(x)$  kétszer differenciálható, és  $x_0$  az egyenlet gyöke, a  $g(x_0)$   $x_{0-1}$  pontra felírt háromtagú Taylor-sora:

$$f(x_p) = f(x_{n-1}) + f'(x_{n-1})(x_p - x_{n-1}) + \frac{f''(\xi)}{2}(x_p - x_{n-1})^2 \quad (72)$$

alakban írható fel. Csak a lineáris részt tekintve, figyelembe véve, hogy  $x_0$ -ben  $g(x_0)=0$ , illetve a jobb oldalon álló  $x_0$  helyébe  $x_0$ -t írva:

$$0 = f(x_{n-1}) + f'(x_{n-1})(x_n - x_{n-1}). \quad (73)$$

Végül az így kapott kifejezést  $x_0$ -re rendezve a Newton–Raphson-eljárást definiáló algoritmushoz jutunk:

$$x_p \approx x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (74)$$

Az analitikus módszer alkalmazásakor [24, 25] kiszámítjuk  $f'(x_0)$  értékét, amely egyrészt megmutatja, hogy milyen irányban kell haladnunk a szélsőérték helyé felé, másrészt abszolút értéke informál a következő korrekciós lépés nagyságáról. Ha ezek után alkalmazzuk a lokális szélsőértékre korábban ismertetett feltételt, amely szerint  $f'(x)$  első deriváltjának zérust kell adnia, úgy végső soron egy iterációs eljárásához jutunk, amelyben az iterációs paraméter  $x$ , az iterációs kritérium pedig  $f'(x)=0$ . Ezáltal a módszer a következőkben foglalható össze: választunk egy  $x_0$  kezdeti értéket, és kiszámítjuk  $f'(x_0)$ -t. Ezt követően a derivált előjeléből megállapítjuk, hogy a szélsőérték hely eléréséhez milyen irányban kell  $x_0$ -t változtatni, majd kiszámítjuk  $x_1$ -t. Ehhez a Newton–Raphson-eljárás szerint a  $g(x)=f'(x)$  függvényt Taylor-sorba fejtsük úgy, hogy csak a sor első tagját vesszük figyelembe. Ekkor a kezdeti  $x_0$  értékből  $x_1$  az alábbi összefüggés szerint számítható:

$$x_1 = x_0 - \frac{g(x_0)}{g'(x_0)} = x_0 - \frac{f'(x_0)}{f''(x_0)}, \quad (75)$$

illetve geometriai formalizmussal:

$$\tan \varphi = f''(x_0) = \frac{f'(x_0)}{\Delta x}. \quad (76)$$

Ezután számítjuk  $f'(x_1)$  értékét, összehasonlítjuk  $f'(x)$   $x_0$  helyen vett deriváltjával, és az iménti eljárást mindaddig folytatjuk, amíg az iterációs kritériumot elérjük. Az  $f'(x)=0$  iterációs kritériumot teljesítő  $x_0$  értéknél  $f(x)$ -nek szélsőértéke van.

Valós esetben, mikor célunk egy molekula energiaminimumhoz tartozó egyensúlyi geometriájának meghatározása, a szélsőérték hely keresése során nem csupán egyetlen független változóval dolgozunk. A probléma sokdimenzióssá válik, mivel a minimalizálást  $3N-6$  db független koordináta szerint kell elvégezni, ahol  $N$  a molekulát felépítő atomok száma. Ez általában  $3N-6$  független differenciálegyenletet jelent, amelyeknek a minimumban egyöntetűen zérust kell felvenni, így a problémát érdemes mátrix formába írni. Ezáltal az alábbi mátrixegyenlethez jutunk, ahol  $\mathbf{F}$  a második deriváltakból képezett mátrixot jelenti.

$$\nabla \nabla V(x) + \mathbf{F}(x) \Delta x = 0. \quad (77)$$

Innen kifejezve  $x_1$ -t:

$$x_1 = x_0 - \mathbf{F}^{-1} \Delta \nabla V(x), \quad (78)$$



majd az egydimenziós problémánál ismertetett módon iterációs úton meghatározzuk azt a változóhalmazt, amelyre a fenti mátrixegyenlet teljesül. A feltételt kielégítő változókészlet  $3N-6$  db olyan független koordinátából áll, amely az általunk számítani kívánt egyensúlyi geometriát egyértelműen leírja. A fenti mátrixegyenletet alapvetően kétféleképp oldhatjuk meg, a teljes  $\mathbf{F}$  mátrix figyelembevételével [26], illetve blokkdiagonális módszerrel [27, 28]. Mivel az utóbbi eljárás számítástechnikailag sokkal előnyösebb, az molekulamechanika programok döntő többsége a blokk-diagonális módszert használja a szóban forgó mátrixegyenlet iteratív megoldása során. Mint ismert, a két módszer között az az alapvető különbség, hogy míg a teljes mátrix módszer az egyenlet megoldásához a teljes  $\mathbf{F}$  mátrixot használja, addig a blokkdiagonális technika alkalmazásakor csak a mátrix főátlóban lévő elemeit vesszük figyelembe. A teljes  $\mathbf{F}$  mátrix felépítését az alábbi ábrán láthatjuk:

$$\begin{array}{|c|}
 \hline
 \begin{array}{c}
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 x_1} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 x_1} \dots \\
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 y_1} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 y_1} \dots \\
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 z_1} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 z_1} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \dots \\
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 x_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 x_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 x_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_2 x_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_2 x_2} \dots \\
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 y_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 y_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 y_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 y_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_2^2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_2 y_2} \dots \\
 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 z_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 z_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 z_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 z_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y_2 z_2} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial z_2^2} \dots
 \end{array} \\
 \hline
 \end{array}$$

Az ábrán megfigyelhető, hogy az  $\mathbf{F}$  mátrix  $3 \times 3$  mezőkre osztható. Ezen mezők közül az átlóban lévők csak egyetlen egy atom koordinátáit tartalmazzák, míg a többi mezőben két atom kölcsönhatására jellemző koordináták találhatók. A programok azért fordulnak a blokkdiagonális technikát megvalósító iterációhoz, mivel ennek segít-

ségével a molekula minimális energiája és az ehhez tartozó geometria rövidebb idő alatt, elfogadható pontossággal számítható.

Ezen megállapítás igazolásához írjuk fel újra a megoldandó mátrix-egyenletet:

$$\begin{aligned}\nabla V(x) + F(x)\Delta x &= 0, \\ x_1 &= x_0 - F^{-1}\nabla V(x).\end{aligned}\quad (79)$$

Az egyenlet megoldásához  $F$  mátrixot invertálni kell. Egy invertálható  $A$  mátrix inverze a következőképpen adható meg:

$$A^{-1} = \underline{A}^* / \det A, \quad (80)$$

ahol  $A^*$  az  $A$  mátrix transzponált adjungált aldeterminánsát,  $\det A$  pedig az  $A$  mátrix determinánsát jelenti.

Az  $A_{ij}^*$  adjungált aldetermináns a következőképp számítható:

$$A_{ij}^* = (-1)^{i+j} \det A_{ji}, \quad (81)$$

ahol  $\det A_{ji}$  az  $A$  mátrix  $j$ -edik sorának  $j$ -edik eleméhez tartozó aldetermináns. Az inverz mátrix számításához ezt előbb transzponálni kell, ha azonban  $A$  mátrix diagonális (vagyis az  $a_{ii}$  elemeken kívül minden más elem zérus), akkor az  $A_{ii}$  adjungált aldetermináns a főátlóban lévő elemek szorzata lesz, nem számítva az  $a_{ii}$ -ik elemet. Figyelembe véve továbbá, hogy diagonális mátrix transzponáltja önmaga, így a transzponált adjungált aldeterminánsok kiszámítása igen egyszerűvé válik. Az inverz mátrix  $a_{ii}^{-1}$  elemének számításához az  $A_{ii}^*$  transzponált adjungált aldeterminánst el kell osztani  $A$  mátrix determinánsával. Mivel egy diagonális mátrix determinánsa a főátlóban lévő elemek szorzata, így az inverz mátrix  $ii$ -edik eleme az eredeti mátrix  $ii$  eleméből egyetlen osztással előállítható:

$$D_{ii}^{-1} = 1/D_{ii}. \quad (82)$$

Ha tehát a megoldandó mátrixegyenletben  $F$  mátrixot diagonálisnak tekintjük, akkor  $F$  inverze egyszerűen számítható, ami a blokk-diagonális módszert, elsősorban nagy atomszámú rendszerek számítására, a teljes mátrix eljárásnál alkalmasabbá teszi.



### 2.4.3. ENERGETIKAI JELLEMZŐK SZÁMÍTÁSA

Egy molekulára a minimális energiájú állapotához tartozó geometria mellett számos energia jellegű mennyiség is jellemző. Ezen energiakifejezések közül szigorúan véve csak a zéruspont-energia rendelhető a minimális energiával jellemzett állapot geometriájához. Ez két tagból áll: egyrészt a hipotetikus nyúgalmi állapot energiájából, amely a kémiai kötéseknek köszönhető, másrészt pedig a zérusponti rezgési energiából. Magasabb hőmérsékleten a molekula termikus gerjesztés hatására magasabb kvantumállapotba kerül, így az imént említett energiafajták mellett megjelennek a translációs, vibrációs és rotációs energiatagok is. A molekulamechanika által feltételezett állapotban, szobahőmérsékleten és gázfázisban, a molekulák valamennyi rotációs és translációs szabadsági foka betöltött, ami egy nemlineáris molekulára összesen  $3RT$  energiát eredményez. Más a helyzet a rezgési szintekkel, amelyek csak részlegesen betöltöttek, így a molekula szobahőmérsékleten és gázfázisban vett teljes belső energiájának számításához szükséges az adott betöltöttséghez tartozó rezgési energia számítása. A rezgési energia számítására a statisztikus termodinamika harmonikus közelítése alapján felírt alábbi összefüggés szolgál:

$$U_{vib} = \sum_{i=1}^{3n-6} h\nu_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right), \quad (83)$$

ahol  $\nu_i$  a molekula rezgési frekvenciáját jelenti.

A fentiek értelmében tehát a molekula energetikai jellemzéséhez ki kell számítanunk a rezgési frekvenciát, amelyre a molekulamechanika egyszerű lehetőséget kínál. A geometria optimalizálásával foglalkozó részben bemutattuk, hogy az energia minimalizálásakor az iterációs kritériumként felírt mátrixegyenletben szerepel az  $\mathbf{F}$  mátrix inverze, amely  $\mathbf{F}$  a molekula teljes energiáját leíró potenciálfüggvénynek az összes  $3N-6$  koordináta szerint vett második deriváltjait tartalmazza. Ebből az  $\mathbf{F}$  mátrixból a vibrációs frekvencia egyszerűen számítható. Ehhez előbb a második deriváltakat tartalmazó mátrixot a  $3N \times 3N$ -es diagonális atomtömeg mátrix felhasználásával erőállandó mátrixá alakítjuk:

$$\mathbf{F}_q = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F}_x \mathbf{M}^{-1/2}. \quad (84)$$

Ezután már az  $F_q$  erőállandó mátrix ismeretében az  $\text{ABS}[F_q - E(\lambda)]$  összefüggés alapján a vibrációs frekvencia egyszerűen számítható:

$$\nu = \frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi}. \quad (85)$$

Az így számított frekvencia felhasználható a rezgési energiájárulék meghatározására, ezáltal a molekula sztérikus energiája számítható.

Az imént meghatározott sztérikus energia csak a sztereoizomerek csoportjára lehet jellemző, ha tehát két konformert szeretnénk energetikailag összevetni, akkor a köztük lévő energiakülönbség a sztérikus energiák különbségéből képezhető. Konformerek és izomerek esetében összehasonlítható energetikai paraméterként a sztérikus energia melletti a képződéshő is felhasználható. Két sztereoizomer jellemzésére a képződéshők különbsége használható fel, amelynek számítására a (86) kifejezés szolgál.

$$\Delta H(A-B) = \Delta E_0(A-B) + \Delta U_{vb}(A-B). \quad (86)$$

Más a helyzet a sztereokémiaiailag független molekulák esetében, ahol a sztérikus energiák különbsége már nem informatív. Az ilyen esetekben jellemző energetikai paraméterként csak a képződéshő választható.

Molekulák képződéshőjének számítására kézenfekvő lenne a kötési energiákat összegezni, ez azonban hibás eredményt adna. Ennek alapvető oka abban keresendő, hogy a különböző fizikai-kémiai táblázatok kötési energia adatai kizárólag nem feszített molekulákra vonatkoznak, így az ezek összegzésével számított képződéshő a sztérikus viszonyokat figyelmen kívül hagyja. Ezért a képződéshő számítása során a kötési energiatag mellett a sztérikus energiatag is megjelenik, figyelembe kell venni továbbá a translációból és a rotációból származó  $3RT$ -t, az ehhez tartozó  $RT$  energia-entalpia koefficiens, valamint a rezgési energiát is, amelyet általában egybevonnak a sztérikus energiataggal. Így a molekulák képződéshőjének számítására a következő összefüggés alkalmas:

$$\Delta H_f^0 = 4RT + E_{köt} + E_s. \quad (87)$$



Alkánok e módszerrel számított és kísérletileg mért képződéshőit összevetve [29] a kísérleti eredményektől tapasztalt megdöbbenően kicsi eltérés annak köszönhető, hogy a kötési energiatagban szereplő C-C és C-H kötési energiákat, valamint a szterikus energiatagban a primer, szekunder, tercier és kvaterner szénatomokra jellemző szterikus energiákat a legkisebb négyzetek módszerével a kísérleti adatokhoz igazították.

Az előzőekben ismertetett energetikai jellemzők mind nyílt láncú, mind gyűrűs vegyületek leírására alkalmasak. Gyűrűs vegyületek energetikai jellemzésére azonban célszerű bevezetni egy további energia jellegű mennyiséget, amellyel a gyűrűs rendszerekre jellemző feszültségek kvantitatíve is megadhatók. Ezt az energiafajtát feszülési energiának nevezzük [30]. A feszülési energia legnagyobb részét a Bayer-féle feszülési elmélet segítségével magyarázhatjuk. A szénatomok tetraéderes vegyérték-elrendeződésén alapuló elmélet alapfeltevése, hogy minden olyan molekulában, ahol a szénatomok vegyérték-orientációja eltér a tetraéderestől, feszültségek megjelenésével kell számolni. Ez a feszülés annál jelentősebb, minél nagyobb az eltérés a tetraéderes vegyérték szerkezettől, vagyis minél nagyobb a szögdeformáció. A molekulamechanika feszülési energiája a Bayer-féle ún. I-feszültségeken kívül más feszültséget eredményező tényezőket is figyelembe vesz, így tartalmazza a C-H kötések fedőállásából származó Pitzer-feszültséget, valamint a szubsztituensek kedvezőtlen térállásából származó B-feszültséget is. Emiatt egy molekula feszítettségére olyan definíciót kell adnunk, amelyben meg kell jelennie a feszítettségért felelős valamennyi hatásnak. Ezt a feltételt kielégítő definíció lehet például a következő: amennyiben egy molekula képződéshője jóval pozitívabb, mint az egy feszítetlen molekula megfelelő kötési energiáinak, valamint más, a képződéshő tárgyalásánál ismertetett energijárulékok figyelembevételével várható lenne, akkor a molekulát feszítettnek mondjuk.

A molekula feszített állapotát jellemző feszülési energia közvetlen méréssel nem határozható meg. Amennyiben számítását tisztán kísérleti adatok felhasználásával kívánnánk megvalósítani, úgy a kísérletileg nem tanulmányozott molekulák feszülési energiája nem lenne meghatározható. Figyelembe véve azonban, hogy a gyűrűs vegyületek feszülési energiája szoros összefüggésben áll szintézisük megvalósíthatóságával, kísérleti adatok hiányában olyan adatoktól esnénk el, amelyek egy esetleges szintézisstratégia megválasztásánál döntő fontosságúak lehetnek. Ennek elkerülésére célszerű egy olyan számítási

eljárást alkalmazni, amely a feszülési energia számítására nem kísérleti adatokat, hanem feszítetlen referenciavegyületeket használ. A molekulamechanikában alkalmazott módszer referenciavegyületeit paraffinok alkotják metántól hexánig, kiegészítve az izobutánnal és a neopentánnal. A referenciavegyületek feszítetlennek tekintett C-C és C-H kötéseit számítva a primer, szekunder, terciér, illetve kvaterner szénatomokra, feszültségmentes kötésadatokhoz jutunk. A kérdéses molekula képződéshőjét ezen adatokkal kiszámítva egy hipotetikus képződéshőértéket kapunk, amelyet akkor tapasztalhatnánk, ha molekulánk nem lenne feszített. Ezen hipotetikus képződéshőt a valós adatokból számított képződéshővel összevetve megállapítható, hogy molekulánk feszített. A feszítettség mértékét, vagyis a feszülési energia értékét a két képződéshő különbsége adja.

A gyakorlatban az így számított feszülési energiákat két csoportra osztjuk, a belső feszültségre és a teljes feszültségre [31, 32]. Tisztán belső feszültségről akkor beszélünk, ha a számított molekula csak egyetlen konformációban fordulhat elő, továbbá nem tartalmaz olyan nyílt láncú szerkezeti elemeket, amelyek a rendszer feszítettségére gyakorolt hatását külön torziós járulékkal kell figyelembe venni. A csak belső feszültséget tartalmazó rendszerek tehát egyszerűbben számíthatók, mivel belső és teljes feszültségük megegyezik. A nyílt láncú szénhidrogének és a közepes és nagy tagszámú gyűrűk esetében azonban az említett torziós járulékok miatt e két feszültség értéke olykor jelentős mértékben eltérhet [29]. Míg a propán teljes feszülési energiája tisztán a belső feszültségből származik, addig a butánra nem érvényes a belső feszültség definíciója, mivel egyrészt két konformációban fordulhat elő (*anti* és *gauche*), másrészt a feszülési energia számításánál torziós tagokat is figyelembe kell venni. Ezért a bután teljes és belső feszültsége között eltérés mutatkozik. A cikloalkánok feszülési energiája összhangban áll az ezen vegyületekről szerzett eddigi ismeretekkel. A ciklobután esetében a magas feszülési energia a szögfeszültségeknek tudható be, míg a ciklopentántól kezdődően már főként torziós feszültségekről beszélhetünk. A nagyobb tagszámú gyűrűk ugyancsak feszítettek, a torziós feszültségek növekedésével a teljes feszülési energia a belső feszültségekkel együtt a ciklodekánig nő. A ciklohexadekánál a belső feszültség csökken, a molekula nagy hajlékonysága miatt a teljes feszülési energia jóval nagyobb a belső feszültségnél.



#### 2.4.4. $\pi$ -RENDSZEREK SZÁMÍTÁSA

Az előző fejezetekben választ kaphattunk arra, hogyan számíthatjuk ki különböző szerkezeti egységekből álló, csak  $\sigma$ -kötéseket tartalmazó rendszerek minimális energiájú állapotához tartozó geometriát és energiát. Mivel a  $\pi$ -kötéseket is tartalmazó szerkezeti egységek a  $\pi$ -elektronok eltérő természete miatt nem kezelhetők a  $\sigma$ -rendszerekkel azonos módon, ezért a molekulamechanikai számítások algoritmusait további kiegészítésekkel kell alkalmassá tennünk az ilyen szerkezetek számítására.

A  $\pi$ -rendszerek számítása általában SCF számításokat igényel, különösen igaz ez a delokalizált rendszerek esetére. Létezik azonban egy kritérium, az ún.  $\sigma$ - $\pi$  szeparálhatóság, amelynek teljesülése esetén az ilyen számítások minimális numerikus munkát igényelnek, és így a molekulamechanika eszközeivel is végrehajthatók. Ehhez a  $\sigma$ - $\pi$  szeparálhatóságot kihasználva, előbb a meglévő erőterrel kiszámítják a  $\pi$ -rendszert, majd az erőállandókat a  $\pi$ -rendszer kötésiéhez igazítva azt a  $\sigma$ -rendszertől elkülönítve számolják [33].

Ez a megoldás első látásra igen egyszerűnek tűnik, a gyakorlatban azonban mégis számos problémát hordoz magában. Az egyik ilyen kritikus pont az, hogy az  $sp^2$  hibridállapotú szénatomok közötti nemkötő kölcsönhatások függenek a  $p_\pi$  orbitál elektronsűrűségétől. Figyelembe véve az  $sp^2$  szénatomokra vonatkozó kísérleti adatok hiányosságát, továbbá a molekulamechanika van der Waals-energia-tagjának alapvetően empirikus voltát, ezt a függőséget racionális úton nem határozhatjuk meg. Ezért a korai molekulamechanikai számításokban minden ilyen centrumra a grafit kísérletileg meghatározott értékeit alkalmazták. Ez a közelítés szénhidrogénekre igen helytállónak bizonyult, mivel e vegyületek  $sp^2$  centrumain a  $\pi$ -töltéssűrűség nagyon közel van az egységhez, egyéb konjugált rendszerek esetén azonban nem volt alkalmazható.

Ahhoz, hogy a molekulamechanikát  $\pi$ -rendszerek számítására is alkalmassá tegyük, nem csak a fent említett hiányosságot kell kiküszöbölni [34, 35]. Az 1-3 nemkötő kölcsönhatások molekulamechanikai értelmezésében kulcsszerepet játszó hajlítási paraméterek ugyanis szintén töltéssűrűség-függést mutatnak, továbbá a  $\pi$ -kötéshosszak egyensúlyi értéke sem azonos valamennyi  $\pi$ -rendszerre. Ami a hajlítási paramétereket illeti, ez az eltérés viszonylag egyszerűen kezelhető. A kis atomszámú olefinek kísérleti adatainak vizsgálata rámutatott arra, hogy a hajlítási paraméterek töltéssűrűség-függése jó közelítés-

sel elhanyagolható, továbbá figyelembe véve, hogy a konjugált rendszerek meglehetősen érzéketlenek az egyensúlyi kötősszög változására, ezen egyensúlyi értékek minden esetben  $120^\circ$ -nak vehetők.

A kötéstávolság függése a  $\pi$ -elektronsűrűségtől már régóta ismert, továbbá bebizonyították, hogy két atom közötti  $\pi$ -kötés elektronsűrűsége és az adott kötés kötésrendje között egyértelmű összefüggés mutatható ki. Ismert tehát az összefüggés a kötéstávolság és az elektronsűrűség, valamint az elektronsűrűség és a kötésrend között. Kérdés azonban, hogy létezik-e egzakt formában felírható kapcsolat a kötéstávolság és a kötésrend között. Amennyiben a kötésrendet az alábbi kifejezéssel definiáljuk:

$$p_{ij} = \sum N c_i c_j, \quad (88)$$

ahol  $N$  az elektronok száma az egyes elfoglalt pályákon,  $c_i$  és  $c_j$  pedig az egyes atomorbitálok lineárkoefficiensei, úgy a kötéstávolság és a kötésrend között a következő általános összefüggés írható fel:

$$l = l_1 - r p_{ij}, \quad (89)$$

ahol  $l_1$  és  $r$  értékét empirikusan kell meghatározni. Az ilyen alakú összefüggések jól leírják a planáris delokalizált rendszerek  $\pi$ -kötéstávolságait. A molekulamechanikai számításokhoz azonban olyan összefüggésre van szükség, amelyben az erőter  $l_0$  egyensúlyi kötéstávolsága szerepel. Ezen összefüggés matematikai alakjának meghatározásához két egyszerű  $\pi$ -rendszer, az etilén és a butadién adatait használták fel. Az így kapott egyensúlyi kötéstávolság-kötésrend összefüggés a következő alakban írható fel:

$$l_0 = 1,511 - 0,179 p_{ij}. \quad (90)$$

A nyújtási és a nyújtási-hajlítási energiatagok számításának feltétele  $\pi$ -rendszerek esetében a nyújtási erőállandó ismerete. Sajnálatos módon megfelelő pontosságú adatok csak néhány esetben ismeretesek, így csak korlátozott pontosságú összefüggés szerkeszthető:

$$k_s = 5,0 + 4,6 p_{ij}. \quad (91)$$

Ezen összefüggések ismeretében tehát számítható egy  $\pi$ -rendszer nyújtási, hajlítási és nyújtási-hajlítási energiatagja, továbbá figyelembe vehetők egyes nemkötő jellegű kölcsönhatások is. Mivel azonban



delokalizált állapotban is tapasztalható torziós energiagát, így a  $\pi$ -kötésrend nyilvánvalóan a torziós energiátág számításában is szerepet kap. Ez a hatás a torziós energiátág  $V_2$  paraméterének kötésrend-függésében nyilvánul meg:

$$V_{2ij} = 16,25 f p_{ij} \beta_{ij}^0, \quad (92)$$

ahol  $V_{2ij}$  az  $i$ - $j$  kötés körüli torziós paraméter,  $\beta_{ij}$  az  $i$ - $j$  kötésre vonatkozó rezonanciaintegrál,  $f$  a rendszer planaritására jellemző érték. Planáris rendszerekre  $f=1$ , nem planáris rendszerekre:

$$f = \frac{\sum_{i < j} (p_{ij} \beta_{ij}^0 - p_{ij} \beta_{ij}^0(\text{valós}))}{\sum_{i < j} p_{ij} \beta_{ij}^0 (1 - \cos \omega_{ij})}, \quad (93)$$

ahol  $\beta_{ij}$  a torzult állapothoz tartozó rezonanciaintegrál, míg  $\omega_{ij}$  a planaritástól való eltérésre jellemző szög.

Ezen összefüggések bevezetésével az eddig csak  $\sigma$ -rendszerek számítására alkalmas molekulamechanikai erőteret  $\pi$ -rendszerek számítására is alkalmassá tettük. Az egyes energiátágok összegzésével kapott kezdeti sztérikus energiát a már ismertett Newton-Raphson-módszerrel minimalizáljuk. Amennyiben a geometria a minimalizáló lépést követően jelentősen változik, úgy a kötésrendet ismételtelen ki kell számítani, és ennek felhasználásával az eredeti erőteret a fenti összefüggések segítségével újra kell parametrizálni. Mikor a  $\pi$ -rendszer molekulageometriája már csak kevésbé változik az egyes iterációs ciklusokat követően, a minimalizálást az éppen érvényes paraméterkészlettel folytatják mindaddig, amíg a rendszer önkonzisztenssé nem válik [36].

A  $\pi$ -rendszerek egyensúlyi geometriájának számítására alkalmas erőterekben a konjugált rendszer jellemzésére energia jellegű mennyiségeket is felhasználhatunk [37]. Ilyen például a képződéshő, amelyet a kötési, sztérikus, valamint eltolási, forgási illetve rezgési energiátágok összegzésével számíthatunk ki.  $\pi$ -Rendszerek esetén a képződéshő számításához szükséges kötési energia két részből tevődik össze: a konjugációs energiából és a nem konjugált szerkezeti egységek kötési energiájából:

$$E_{\text{kötés}} = E_{\text{konj}} + E_{\text{nkonj}}. \quad (94)$$

Az  $E_{konj}$  konjugációs energia két tag összegeként írható fel, az  $sp^2$  centrumokat összekötő  $p$  és  $s$  kötések energiájának felhasználásával:

$$E_{konj} = \sum (E_{ob}^{C=C} + E_{\pi b}^{C=C}). \quad (95)$$

A konjugációs energiát a Morse-függvénnyel közelítve:

$$E_b^{C=C} = E_e^{C=C} [2 \exp[-a(R_{ij} - R_e)] - \exp[-2a(R_{ij} - R_e)]] , \quad (96)$$

ahol  $a = \sqrt{k_e / 2E_e^{C=C}}$ .

Itt  $E_e^{C=C}$  az egyensúlyi kötési energia,  $k_e$  a  $\sigma$ -kötés erőállandója,  $R_e$  pedig az egyensúlyi kötéstávolság. Ezt az összefüggést az etilén és a benzol megfelelő kísérleti adatai alapján parametrizálva a konjugációs energia számítható.

A nem konjugált szerkezeti egységek  $E_{nkonj}$  energiájának számítására az alábbi összefüggés szolgál:

$$E_{nkonj} = E_{Csp^2-H} + E_{Csp^3-H} + E_{Csp^2-Csp^3} + E_{Csp^3-Csp^3}. \quad (97)$$

Ezáltal a  $\pi$ -rendszerek képződéshője az  $E_b = E_{konj} + E_{nkonj}$  összefüggés figyelembevételével, a  $\sigma$ -rendszerekkel azonos módon számítható, összességében tehát az így kiegészített erőter  $\sigma$ - és  $\pi$ - rendszerek leírására egyaránt alkalmassá vált.

## IRODALOM

1. W. T. WIPKE—A. WHETSTONE: *Comput. Graphics* **5**, 10 (1971).
2. O. ERMER: *Struct. Bonding (Berlin)* **27**, 161 (1976).
3. D. H. FABER—C. ALTONA: *Comput. Chem.* **1**, 203 (1977).
4. A. BALABAN (Ed.) *Chemical Application of Graph Theory*, Academic, London 1976.
5. U. BURKERT—N. L. ALLINGER: *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington DC 1982.
6. T. SCHLICK in: *Reviews in Computational Chemistry*, B. LIPKOWITZ—D. B. BOYD, Eds., Vol. 3, p. 1, VCH, Weinheim 1993.
7. L. PIELA—J. KOSTROWICZKI—H. A. SCHERAGA: *J. Phys. Chem.* **93**, 3339 (1989).
8. A. R. LEACH in: *Reviews in Computational Chemistry*, B. LIPKOWITZ—D. B. BOYD, Eds. Vol.2, VCH, Weinheim 1991.
9. C. A. FLOUDAS—P. M. PARDALOS Eds.: *Recent Advances in Global Optimization*, Princeton Series in Computer Sciences, Princeton University Press, New Jersey 1991.



10. A. H. RINNOY KAN—G. T. TIMMER in: *Handbooks in Operations Research and Management Science*, G. L. NEMHAUSER—A. H. G. RINNOY KAN—M. J. TODD Eds., Vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1989.
11. R. H. BYRD—C. L. DERT—A. H. G. RINNOY KAN—R. B. SCHNABEL: *Math. Prog.* **46**, 1 (1990).
12. P. J. M. VAN LAARHOVEN—E. H. L. AARTS: *Simulated Annealing: Theory and Applications*, Reidel, Dordrecht 1987.
13. E. AARTS—J. KORST: *Simulated Annealing and Boltzmann Machines*, John Wiley & Sons, Tiptree, Essex 1990.
14. S. KIRKPATRICK—C. D. GELATT—M. P. VECCHI: *Science*, **220**, 671 (1983).
15. A. DEKKERS—E. AARST: *Math. Prog.* **50**, 367 (1991).
16. R. FLETCHER: *Practical Methods of Optimization*, John Wiley & Sons, Tiptree, Essex 1987.
17. M. R. HESTENESS: *Conjugate Direction Methods in Optimization*, Springer Verlag, New York 1980.
18. R. FLETCHER—C. M. REEVES: *Comput. J.* **7**, 149 (1964).
19. E. POLAK—G. Ribiere: *Rev. Fr. Inform. Rech. Oper.* **16**, 35 (1969).
20. M. R. HESTENES—E. SEIFEL: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 409 (1952).
21. J. E. DENNIS—R. B. SCHNABEL in: *Handbooks in Operations Research and Mathematical Sciences*, G. L. NEMHAUSER—A. H. G. RINNOY KAN—M. J. TODD Eds., Vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 1.
22. J. E. DENNIS—R. B. SCHNABEL: *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1983.
23. R. H. BOYD: *J. Chem. Phys.* **48**, 2574 (1968).
24. N. L. ALLINGER: *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
25. A. WARSHEL—S. J. LIFSON: *J. Chem. Phys.* **53**, 582 (1970).
26. M. W. THOMAS—D. EMERSON: *J. Mol. Struct.* **16**, 473 (1973).
27. D. N. J. WHITE—G. A. SIM: *Tetrahedron* **29**, 3933 (1973).
28. D. N. J. WHITE: *J. Comput. Chem.* **1**, 225 (1977).
29. N. L. ALLINGER: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
30. SZÁNTAY Cs.: *Elméleti szerves kémia*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1984.
31. E. M. EUGLER—J. D. ANDOSE—P. v. R. SCHLEYER: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
32. P. v. R. SCHENGLER—J. E. WILLIAMS—K. R. BLANCHARD: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
33. N. L. ALLINGER—J. T. SPRAGUE: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973).
34. A. WARSHEL—M. KARPLUS: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5616 (1972).
35. A. WARSHEL: *Comput. Chem.* **1**, 195 (1977).
36. N. L. ALLINGER—J. C. TAI: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2081 (1965).
37. N. L. ALLINGER—J. C. TAI—T. W. STUART: *Theor. Chim. Acta* **8**, 101 (1967).

### 3. ALKALMAZÁSOK

A molekulamechanikával szemben, főleg a kvantumkémikusok között kezdetben idegenkedés mutatkozott, használata azonban mára igen széles körben elterjedt és sokféle probléma vizsgálatára alkalmazták. A sikeres alkalmazás feltétele, hogy ismerjük a módszer korlátait is, hiszen már említettük, hogy a molekulamechanika interpolációs technikának is tekinthető, és csak olyan rendszerek esetében ad megbízható eredményeket, melyek a paraméterek illesztéséhez összeállított molekulacsaládba tartoznak. Az alábbi rövid áttekintést a könyvhöz mellékelt bibliográfia egészíti ki.

#### 3.1. KLASSZIKUS MOLEKULÁK

A molekulamechanika olyan, itt klasszikusnak nevezett molekulák esetében a legsikeresebb, melyek egyes, kettős vagy aromás kötéseket, illetve magányos párokat tartalmaznak szén- hidrogén- nitrogén- oxigén- vagy halogénatomok részvételével. Telített szénhidrogének esetében a módszerrel szinte tökéletesen vissza lehet adni a kísérleti molekulageometriákat, képződéshőket, dipólusnyomatékokat és konformációs energiaviszonyokat [1], erre példa a 4. és 5. táblázat is.

4. táblázat. Különböző molekulamechanikai módszerekkel számított és kísérleti konformációs átmeneti energiák összehasonlítása (kJ/mol) [2]

| Molekula (átmenet)                       | MM2  | MM3  | CFF89       | Kísérleti |
|------------------------------------------|------|------|-------------|-----------|
| <i>n</i> -bután ( <i>transz-gauche</i> ) | 3,6  | 3,4  | 3,6; 3,2*   | 3,7       |
| ciklohexán ( <i>szék-kád</i> )           | 22,4 | 24,1 | 30,8; 26,6* | 24,7±2,5  |

\* zérusponttrezgési energiakorrekciónal

Amennyiben egy molekula heteroatomokat is tartalmaz, a pontosság kissé csökken, de meghaladja a legtöbb ab iníció kvantumkémiai módszerét (1. a 6. táblázatot).



5. táblázat. Ciklobután molekulamechanikai módszerekkel számított és kísérleti geometriai paramétereinek összehasonlítása [2]

| Paraméter                 | AMBER | CFF89 | Kísérleti |
|---------------------------|-------|-------|-----------|
| <i>kötéshossz</i> (pm)    |       |       |           |
| CC                        | 153,0 | 155,3 | 155,4     |
| CH                        | 109,1 | 110,9 | 110,9     |
| <i>kötésszög</i> (fok)    |       |       |           |
| CCC                       | 90,0  | 88,9  | 88,3      |
| CCH1                      | 112,9 | 112,4 | 111,4     |
| CCH2                      | 112,9 | 117,1 | 119,3     |
| HCH                       | 113,2 | 108,1 | 106,4     |
| <i>torziós szög</i> (fok) |       |       |           |
| CCCC                      | 0     | 16    | 20        |
| CCCH1                     | 115   | 98    | 93        |
| CCCH2                     | 115   | 136   | 143       |
| H1CCH1                    | 0     | 22    | 30        |
| H1CCH2                    | 130   | 104   | 94        |
| H2CCH2                    | 130   | 148   | 155       |

6. táblázat. Alifás aminok MM3 parametrizációval számított és kísérleti képződéshő (kcal/mol) [3]

| Molekula               | Számított képződéshő | Kísérleti képződéshő |
|------------------------|----------------------|----------------------|
| metilamin              | -5,04                | -5,50                |
| dimetilamin            | -4,04                | -4,43                |
| trimetilamin           | -6,09                | -5,67                |
| etilamin               | -11,92               | -11,35               |
| dietilamin             | -17,41               | -17,33               |
| triethylamin           | -21,49               | -22,17               |
| <i>n</i> -propilamin   | -16,95               | -16,77               |
| izopropilamin          | -20,31               | -20,02               |
| <i>n</i> -butilamin    | -21,85               | -21,98               |
| <i>sec</i> -butilamin  | -24,31               | -25,06               |
| izobutilamin           | -23,51               | -23,57               |
| <i>tert</i> -butilamin | -28,90               | -28,90               |
| piperidin              | -11,83               | -11,76               |
| 2-metilpiperidin       | -20,30               | -20,19               |
| ciklobutilamin         | 9,90                 | 9,90                 |
| ciklopentilamin        | -13,70               | -13,13               |
| kinuklidin             | -1,29                | -1,03                |
| diizopropilamin        | -31,67               | -34,41               |
| ciklohexilamin         | -24,86               | -25,06               |
| pirrolidin             | -0,94                | -0,80                |
| átlagos négyzetes hiba | 0,69                 |                      |

A molekulamechanika megbízhatósága ma már lehetővé teszi, hogy széles körben használják szerves kémiai szintézisutak értelmezésénél, sőt megtervezésénél [4]. Már korán sikerrel alkalmazták pl. laktónizációs reakciók térbeli vonatkozásainak [5], a feszülési energia szolvólízisben [6] vagy az aldolkondenzációban [7] játszott szerepének leírására. Az utóbbi időkben használata kiterjedt szintézisutak számítógépes előrejelzésére, sztereokémiai vizsgálatokra, szintézis-tervezésre, sőt fotokémiai és makrociklusos reakcióutakra is [4].

### 3.2. NEM-KLASSZIKUS MOLEKULÁK

A csak szén- hidrogén- nitrogén- és oxigénatomot tartalmazó alifás vegyületek esetében elért meglepő pontosság arra ösztönözte a kutatókat, hogy a molekulamechanikai parametrizációt kiterjesszék más vegyületcsaládokra is. Így már több mint tizenöt éve kifejlesztettek erőtereket pl. a szilíciumtartalmú vegyületekre [9], később halogénezett származékokra [10] és kéntartalmú vegyületekre [11] is. Újabban átmenetifém-ionokat tartalmazó rendszerekre is végeztek molekulamechanikai számításokat, melyek figyelembe veszik a  $d$ -pályák irányítottságát és a Jahn–Teller-torzulást is [12].

Külön említést érdemelnek azok a molekulamechanikai munkák, melyekben valamely kémiai átalakulás átmeneti „állapotát”, pontosabban a reakció-energiafelület nyeregpontjának megfelelő komplexet modellezik [13]. A legegyszerűbb eset a konformációs változás, mert ennek során a kötéstípusok nem változnak, a kötéspáraméterek és a nemkötő kölcsönhatások paraméterei átvihetők az átmeneti komplexre is, így a klasszikus erőterek változtatás nélkül alkalmazhatók. Lényegesen bonyolultabb a helyzet akkor, ha egy vagy több kémiai kötés felszakadásával vagy keletkezésével jár valamely átalakulás. Ebben az esetben kihasználják azt, hogy a megfigyelések szerint sok reakció átmeneti komplexében a kötéshosszak és más geometriai páraméterek csak igen szűk határok között változnak. Például szén- vagy oxigéntartalmú molekulák alkénekre történő gyökös addíciója esetén a támadás szöge és a keletkező kötés hossza  $105 \pm 3^\circ$ , illetve  $225 \pm 1$  pm körül ingadozik [14]. Ez a sajátosság lehetővé teszi, hogy az erőter paraméterezése során az átmeneti komplexben fixálják a keletkező vagy felszakadó kötés hosszát, illetve ezt a szerkezetet úgy tekintsék, mintha helyi minimum lenne. Erre azért van szükség, mert a nyereg-pont modellezése - ahol az energiahiperfelület geometriai változók



szerinti második deriváltjai egy kivételével pozitívak - különleges matematikai nehézségeket támaszt. A legtöbb számítást azonban olyan rendszerre végezték, melyben az átmeneti komplex geometriája és erőállandói hasonlóak a kiindulási szerkezetre kifejlesztett erőter megfelelő paramétereire.

A nem-klasszikus rendszerekre kifejlesztett erőterek paraméterezése csak kisebb mértékben történhet kísérleti adatok alapján, mivel ezek sokszor nem állnak rendelkezésre vagy nem elégségesek. Ezért általában egyszerű modellekre végzett nagy pontosságú ab iníció számításokkal kapják meg az energia-hiperfelületet, és a molekulamechanikai paramétereket ehhez illesztik, esetenként az előbbi megkötéssel vagyis az átmeneti komplexet a felület helyi minimumaként kezelve. A nyilvánvaló technikai és elvi problémák ellenére az alkalmazások száma meghaladja a hatvanat [13]. Újabban egyre terjed az a megoldás, hogy a modellezni kívánt, igen nagy kovalens rendszereket felosztják egy ún. kvantum-régióra, amelyre lokalizálható a kémiai átalakulás (pl. kötésfelszakadás), és amelynek mérete viszonylag kicsi, valamint egy klasszikus régióra. A kvantum-régiót molekulapályamódszerrel, a klasszikus régiót molekulamechanikával írják le [15, 16]. Ezáltal válik lehetővé a számítási munka jelentős csökkentése mellett az átmeneti komplexek pontosabb modellezése is.

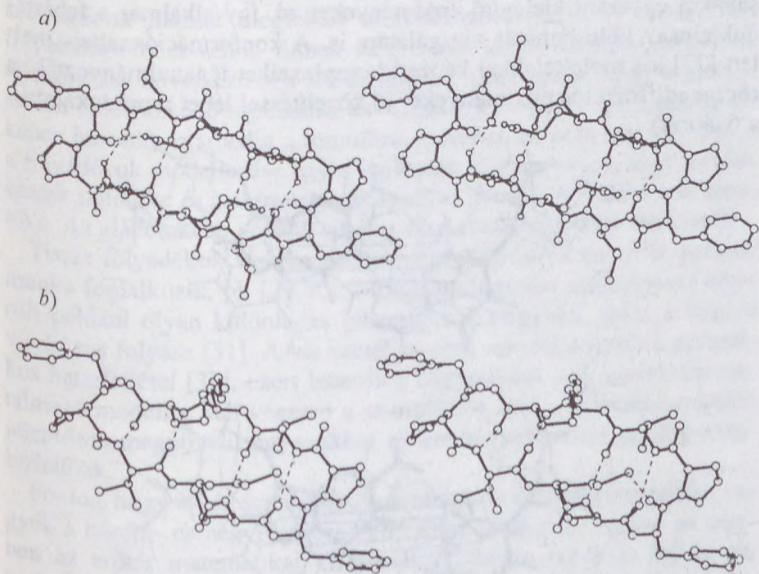
### 3.3. POLIMEREK

A molekulamechanika legnagyobb előnye abban mutatkozik, hogy számításigénye lényegesen kisebb a többi módszernél, miáltal akár több ezer atomos rendszerek modellezésére is alkalmas. Ezek közül legelőször a biopolimerek, elsősorban a *fehérjék* keltették fel a kutatók érdeklődését [17, 18]. A cél egyrészt az volt, hogy számítás útján meghatározzák adott fehérje térszerkezetét az elsődleges aminosavsorrendből kiindulva, másrészt modellezzék annak biológiai hatását, pl. enzimatis aktivitását. Számos erőteret fejlesztettek ki az évek során, ezek közül a legfontosabbakat a 2.2. fejezetben említettük. Az erőterek megbízhatósága mellett különleges technikai problémát jelent, hogy a fehérjék rendkívül nagy konformációs szabadsági foka miatt az energia-hiperfelületen rengeteg, több ezer vagy tízezer helyi minimum található, és nem lehet tudni, melyik felel meg az élő szervezetben kialakuló szerkezetnek. Ez egyesek szerint az abszolút energiaminimum, mások szerint egy olyan helyi minimum, melybe a fehérje bioszintézise során előre beprogramozottan kerül a molekula.

A többszörös minimum-probléma megoldására számos módszer ismeretes [19].

A fehérjék konformációs analízisében a molekulamechanika ma már nélkülözhetetlen és általában kielégítő pontossággal képes reprodukálni a kísérleti eredményeket. Sikerrel lehetett megjósolni pl. tizenhétből tizenhat esetben különböző poliaminosav-hélixek menetirányát [20]. Az 5. ábrán látható, hogy elég pontosan modellezhető a röntgendiffrakciós módszerrel kísérletileg meghatározott fehérjeszerkezet is.

A sikerek ellenére nem egyértelmű a fehérjékre kifejlesztett molekulamechanikai erőterek megbízhatósága. A módszerek nem mindig vethetők össze, elsősorban a legnehezebben parametrizálható elektrostatikus kölcsönhatási energiatag miatt. Bár a hidrogénhid-kötések erőssége abszolút értékben nem nagyon tér el egymástól (l. a 7. táblázatot), jelentősen változik a sorrend az egyes módszereknél, sőt kisebb mértékben akkor is, ha azonos módszerben különböző diektromos állandót használunk.



5. ábra. A gramicidin S ornitin oldallánca és egy fenilalanin gerincen elhelyezkedő karbonilcsoport között kialakuló hidrogénhid-kötés ECEPP módszerrel számított a) és röntgendiffrakcióval meghatározott b) szerkezete [21]

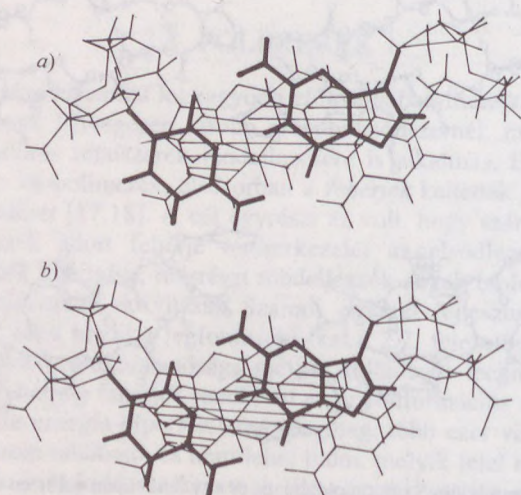


7. táblázat. Hidrogénhíd-kötések különböző molekulamechanikai erőterekkel számított erőssége (kJ/mol) [22]

| Kötés     | GROMOS | AMBER ( $\epsilon=R$ ) | AMBER ( $\epsilon=1$ ) | CHARMM |
|-----------|--------|------------------------|------------------------|--------|
| NH...víz  | -29,1  | -24,3                  | -21,8                  | -25,1  |
| NH...OC   | -24,2  | -29,3                  | --                     | -33,9  |
| víz...víz | -27,6  | -26,8                  | -21,3                  | -28,5  |
| CO...víz  | -20,7  | -29,7                  | -28,0                  | -31,0  |

Az előzőek alapján nem meglepő, hogy egy 14 aminosavból álló  $\alpha$ -hélix és 2 db., 6-6 aminosavból álló  $\beta$ -redő elektrosztatikus kölcsönhatási energiakülönbsége a különböző erőterekkel számítva igen nagy szórást mutat. Míg a GROMOS erőter  $+11,7$ , addig a CHARMM éppen zérus, az ECEPP pedig  $-13,8$  kJ/mol energiakülönbséget jósol [22].

A fehérjék mellett sikerrel alkalmazzák a molekulamechanikát a nukleinsavakra is. Leginkább az AMBER erőteret használják (l. a 2.2.3. fejezetet), aminek egyik előnye az, hogy fehérjékre és nukleinsavakra egyaránt kielégítő eredményeket ad, így alkalmas a fehérje-nukleinsav kölcsönhatás vizsgálatára is. A konformációanalízis mellett [23] kis molekulákkal képzett komplexeiket is tanulmányozták, a röntgendiffrakciós eredményeket jó közelítéssel lehet reprodukálni (l. a 6. ábrát).



6. ábra. A d(CpG)-proflavin komplex molekulamechanikával a) és röntgendiffrakcióval b) meghatározott szerkezete [24]

Újabban viszonylag megbízható erőtereket fejlesztettek ki a *szénhidrátokra* [25], és nem-biológiai *polimerekre* is [26]. Ezekre a rendszerekre számos alkalmazás ismert, a molekulamechanika teljesítőképesége némely esetben olyan mértékű, hogy sikerrel alkalmazzák új anyagok, pl. polimerkeverékek tervezésénél is [27].

### 3.4. FOLYADÉKOK

A szabadsági fokok nagy száma és az intermolekuláris kölcsönhatások meghatározó jellege miatt a folyadékok és oldatok számítógépes modellezése különleges problémát jelent [28]. Szinte a molekulamechanikai erőterek jelentik az egyedüli alternatívát más módszerekkel szemben, és alapját képezik a Monte Carlo és molekuladinamikai számításoknak, melyek nélkülözhetetlenek a folyadékok leírásánál. Alapvető probléma a modellek mérete, amit korlátoz a véges számítógép-kapacitás. Ennek áthidalására feltételezik, hogy megfelelően nagy „elemi cella” végtelen sokszor ismétlődik a folyadékban, így a szomszédok hatását megfelelő szimmetriaműveletekkel egyszerűen figyelembe lehet venni. Ennek az ún. periodikus határfeltételnek az alkalmazása következtében áthidalható az a probléma, hogy a modell szélén elhelyezkedő molekulák környezete a folyadék felszínén lévőkéhez hasonlít, márpedig a tömbfázis esetében ez nem így van. Mára a folyadékok modellezése egyre szélesebb körben terjed, amit a módszerek fejlődése és a számítógép-kapacitás jelentős bővülése tesz lehetővé. Az alábbiakban néhány sikeres alkalmazásról adunk áttekintést.

Tiszta folyadékok viselkedésének szimulációjával ma már számos munka foglalkozik, pl. [29,30]. Molekuladinamika segítségével sikerült például olyan különleges jelenséget is tárgyalni, mint a benzol-viszkózus folyása [31]. A víz esetében nem mindig teljesül a periodikus határfeltétel [32], ezért lehetőleg nagyméretű, sok molekulát tartalmazó modellre kell végezni a szimulációt, ami a számítási munkát jelentősen megnöveli, ugyanakkor az eredmények nem mindig megbízhatóak.

Fontos, hogy a kétrészeske-kölcsönhatások mellett figyelembe vegyék a három- és négyrészeske-kölcsönhatásokat is. Ebben az esetben az erőter matematikai kifejezésében olyan tagok is fellépnek, melyekben három atom koordinátái egyszerre szerepelnek és nem fejezhetők ki csupán kétatomos tagok összegeként. Ha csak a kétrészeske-kölcsönhatásokat vesszük figyelembe, jól reprodukálható a kísérleti csúcsok helyzete, a viszonylagos erőssége azonban már nem,



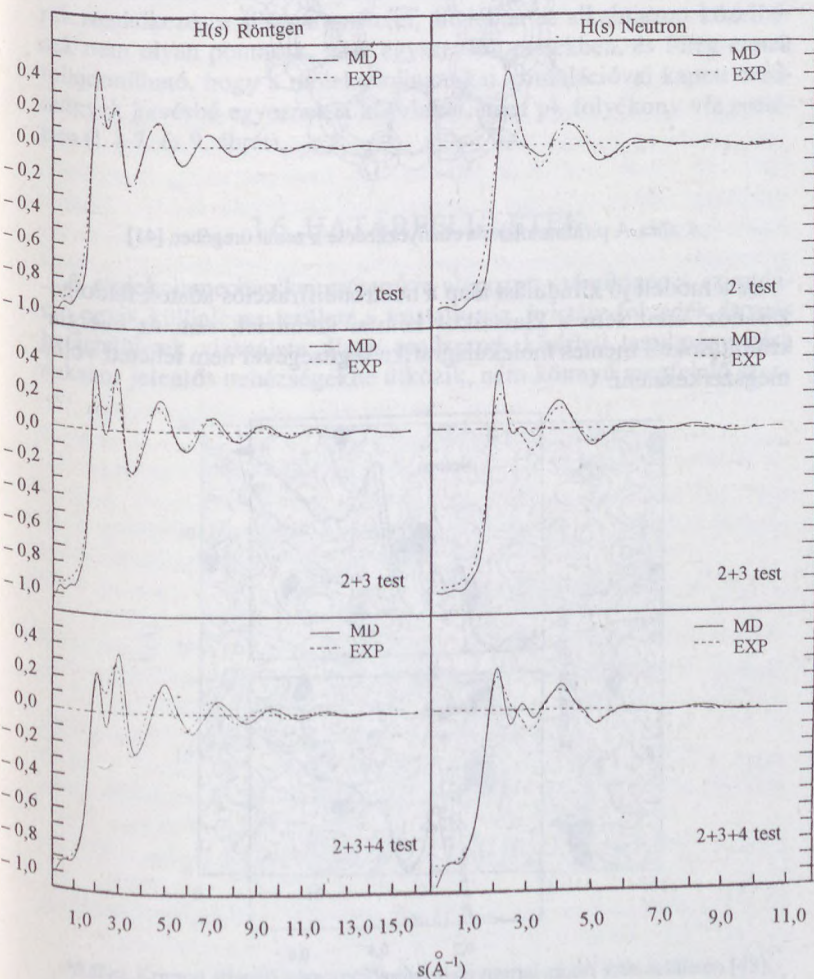
amit csak a három- és négyrészezske-kölcsönhatások figyelembevételével lehet viszonylag megbízhatóan visszaadni. Tanulságos a kísérleti belső energia összevetése a számított adatokkal. A két-, három- és négyrészezske-közelítés 28,5; 32,2 és 37,5 kJ/mol értéket ad, ezt a kvantum-korrekció 33,6 kJ/mol-ra csökkenti. A kísérleti érték 33,9 kJ/mol, a kísérleti és számított érték között szinte tökéletes az egyezés.

Kifejlesztettek olyan erőtereket is, melyek különösen alkalmasak biopolimerek hidratációjának leírására [33]. Az ilyen szimulációk révén számos adat nyerhető, melyet kísérletileg nem tudunk meghatározni, ezért a molekulamodellezés ebben az esetben kiegészíti, akár helyettesíti is a méréseket. Foglalkoztak kis molekulák és ionok olda-taival [29, 34], valamint vizes fázisban végbemenő kémiai reakciók modellezésével is [35]. Ezekben az esetekben is fontos többletinfor-máció szerezhető a kísérleti adatokhoz képest.

### 3.5. SZILÁRD FÁZISÚ RENDSZEREK

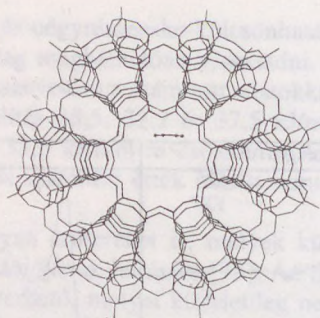
A molekulamechanikai erőterek, elsősorban Monte Carlo és molekuladinamikai számítások keretében, széles körben alkalmazhatók kristályos, mikroporozus és amorf szilárd fázisok szimulálására. Bár a szilárd fázisok leírására alkalmazott erőterek általános matematikai alakja nem különbözik a 2.1. pontban leírttól, a modellek rendkívül nagy mérete miatt több egyszerűsítést vezetnek be, ennek megfelelően változik az empirikus paraméterek értéke is a kis molekulákra használatosaktól. Kovalens kristályos rendszerek esetében pl. sokszor figyelmen kívül hagyják a nemkötő energijárlékokat, molekulakris-tályok esetében rögzítik a kötéshosszakat és a kötésszögeket, valamint a torziós paramétereket. Így jelentősen csökken a számítási munka, ugyanakkor a molekuláris rendszer sajátosságai miatt a pontosság szinte nem változik.

Az elmúlt tíz évben egyre több közlemény jelent meg, mely szilárd fázisú rendszerek szimulációjával foglalkozik. Jó összefoglaló találha-tó a *Journal of Computer-Aided Molecular Design* 1989. decemberi számában és a *Nature*-ben [36]. Szimuláltak például magashőmér-sékletű szupravezetőket [37], üvegeket [38], sőt folyadékkristályos állapotú rendszereket [39], amorf szilíciumot [40], valamint zeolitokat is [41]. A 8. ábrán látható, hogyan helyezkedik el a piridinmolekula egy zeolit üregében.



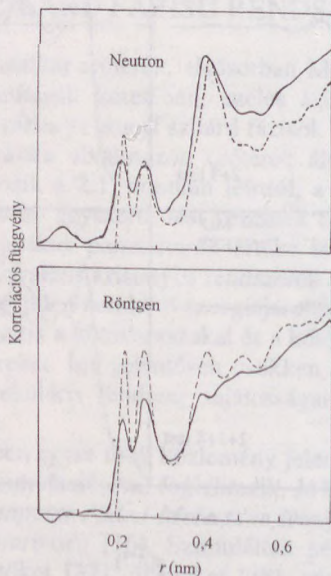
7. ábra. A víz röntgen- (balra) és neutrontdiffrakciós (jobbra) szórásintenzitása különböző közelítésekben. Felül: kétrészecske-, középen: két- és háromrészecske-, alul: két-, három- és négyrészecske-kölcsönhatások figyelembevételével kapott görbék [32]. (Folytonos vonal: kísérlet, szaggatott vonal: szimuláció)





8. ábra. A piridinmolekula elhelyezkedése a zeolit üregében [41]

Ez a modell jó kiindulási alap a neutroddifrakciós adatok feldolgozásához, amit sem a klasszikus kémiai szemlélet, sem az energiaszámításoktól mentes molekulagrafika segítségével nem lehetett volna megszerkeszteni.

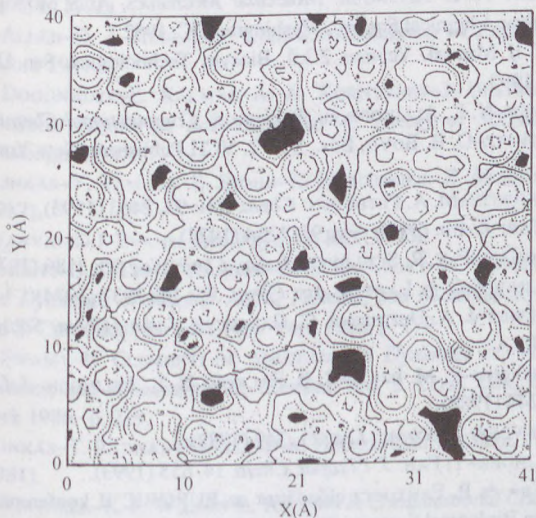


9. ábra. Üvegszerű  $2\text{BaF}_2\text{3ZrF}_4$  korrelációs függvénye kísérleti neutroddifrakciós (felső ábra) és röntgenndifrakciós (alsó ábra) mérések (folytonos vonal), valamint molekuladinamikai szimuláció (szaggatott vonal) alapján [43]

Ugyancsak fontos a molekuladinamikai modellezés szerepe a kristályokban tapasztalható rendezetlenség leírásában, ez a megközelítés kiegészíti a diffrakciós technikával kapott kísérleti információkat [42]. Exotikus rendszerek esetében, mint pl. a halid-üvegek, az erőterek rendelkezésre álló paraméterei, általában az alkalmazott közelítések nem olyan pontosak, mint egyszerűbb esetekben, és főleg ennek tulajdonítható, hogy a molekuladinamikai szimulációval kapott eredmények kevésbé egyeznek a kísérlettel, mint pl. folyékony víz esetében (l. a 7. és 9. ábrát).

### 3.6. HATÁRFELÜLETEK

A molekulamechanikai erőterekre alapozott számítógépes szimuláció egyik különleges területe a kristály-gáz, kristály-folyadék és más határfelületek vizsgálata. Ilyen rendszerek kísérleti tanulmányozása sokszor jelentős nehézségekbe ütközik, nem könnyű megfelelő szer-



10. ábra. Kripton állandó adszorpciós energiakontúrjai amorf szén felületén [48].

A feketített részek az erősen adszorbeáló tartományokat jelölik, ahol a kölcsönhatási energia meghaladja a 11 kJ/mol-t. A modell alapján nyilvánvaló, hogy a kripton-gáz a felületeken kialakuló, véletlenszerűen elhelyezkedő szigeteken adszorbeálódik



kezeti modellek szerkesztése, ezért a szimuláció kiegészíti a mérési eredményeket és a határfelületek korábbinál jóval részletesebb elemzését teszi lehetővé. Akárcsak a szilárd fázisú rendszerek esetében, itt is az erőkerek általános alakját alkalmazzák, de esetenként több tagot (pl. a kötésnyújtási és a csatolási járulékokat) elhanyagolnak, miközben kiemelt fontossággal bírnak a nemkötő kölcsönhatásokat leíró van der Waals- és elektrosztatikus járulékok.

Foglalkoztak például kőszó oldódásával vízben [44], a fizikai adszorpcióval szilárd felületen [45], kristály-folyadék határfelületekkel [46], sőt olyan bonyolult problémával is, mint a  $C_{60}$  összetételű fullerénmolekula ütközése a gyémánt (111) felületével [47]. Modellezhetők amorf fázisok határfelületei is, a 10. ábrán láthatjuk a kripton adszorpciójának energiaviszonyait az amorf szén felületének egy modelljén.

## IRODALOM

1. U. BURKERT-N. L. ALLINGER: *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington DC. 1982.
2. INSIGHT II Manual, Version 2.3.0, Biosym Technologies, San Diego, CA, USA 1993.
3. J. P. BOWEN-N. L. ALLINGER in: *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. LIPKOWITZ-D. B. BOYD, Eds., Vol. 2, VCH Publishers, New York 1991, p. 81.
4. K. B. LIPKOWITZ-M. A. PETERSON: *Chem. Rev.* 93, 2463 (1993).
5. D. F. DeTAR: *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1254 (1974).
6. R. C. BINGHAM-P. V. R. SCHLEYER: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3189 (1971).
7. N. C. ALLINGER-G. A. LANE: *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2937 (1974).
8. R. R. HOLMES-J. A. DEITERS-J. C. GALLUCCI: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7393 (1978).
9. R. M. FRIERSON-R. M. IMAM-V. B. ZALKOW-N. L. ALLINGER: *J. Org. Chem.* 53, 5248 (1988).
10. G. A. CROWDER: *Spectrosc. Lett.* 21, 349 (1988).
11. N. L. ALLINGER-YI FAN: *J. Comput. Chem.* 14, 655 (1993).
12. I. P. COMBA és P. FANTUCCI előadásait az EUROBIC II konferencián, Metal Ions in Biological Systems, Firenze, 1994.
13. J. F. EKSTEROWICZ-K. N. HOUK: *Chem. Rev.* 93, 2439 (1993).
14. K. N. HOUK-M. N. PADDON-ROW-D. C. SPELLMEYER-N. G. RONDAN-S. NAGASE: *J. Org. Chem.* 51, 2874 (1986).
15. A. WARSHHEL-M. LEVITT: *J. Mol. Biol.* 103, 227 (1976).
16. P. A. BASH-M. J. FIELD-M. KARPLUS: *J. Am. Chem. Soc.* 109, 8192 (1987).

17. G. N. RAMACHANDRAN-C. RAMAKRISHNAN-V. SASISEKHARAN: *J. Mol. Biol.* 7, 95 (1963).
18. G. NÉMETHY-H. A. SCHERAGA: *Biopolymers* 3, 155 (1965).
19. H. A. SCHERAGA: *Int. J. Quant. Chem.* 42, 1529 (1992).
20. H. A. SCHERAGA: *Harvey Lectures* 63, 99 (1969).
21. H. A. SCHERAGA: *Isr. J. Chem.* 27, 1 (1986).
22. J. A. C. RULLMAN-P. T. VAN DUJNEN: *Repts. Mol. Theory* 1, 1 (1990).
23. V. I. POLTEV-A. V. TEPLUKHIN-V. P. CHUPRINA in: *Structure and Dynamics of Nucleic Acids, Proteins, and Membranes*, E. CLEMENTI and S. CHIN, Eds., Plenum, New York 1986, p. 51.
24. R. KURODA-S. NEIDLE in: *Steric Aspects of Biomolecular Interactions*, G. NÁRAY-SZABÓ and K. SIMON, Eds., CRC Press, Boca Raton, 1987, p. 213.
25. A. D. FRENCH-J.W. BRADY, Eds. *Computer Modeling of Carbohydrate Molecules*, ACS Symposium Series 430, American Chemical Society, Washington DC, 1990.
26. J. BICERANO, Ed., *Computational Modeling of Polymers*, Dekker, 1992.
27. G. V. NELSON-S. H. JACOBSON-D. J. GORDON: *Chem. Des. Automat. News* 7, No. 1, 1 (1992).
28. M. P. ALLEN-D. J. TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford 1987.
29. R. R. DOGONADZE-E. KÁLMÁN-A. A. KORNYSHEV-J. ULSTRUP, Eds., *The Chemical Physics of Solvation, Part A: Theory of Solvation*, Elsevier, Amsterdam 1985.
30. G. PÁLINKÁS-Y. TAMURA-E. SPOHR-K. HEINZINGER: *Z. Naturforsch.* 43a, 43 (1987).
31. A. BARANYAI-D.J. EVANS: *Mol. Phys.* 71, 835 (1990).
32. E. CLEMENTI-G. C. LIE-L. HANNON-D. C. RAPAPORT-M. WOJCIK in: *Structure and Dynamics of Nucleic Acids, Proteins, and Membranes*, E. CLEMENTI and S. CHIN, Eds., Plenum, New York 1986, p. 179.
33. K. N. SWAMY-E. CLEMENTI in: *Structure and Dynamics of Nucleic Acids, Proteins, and Membranes*, E. Clementi and S. Chin, Eds., Plenum, New York 1986, p. 219.
34. G. PÁLINKÁS-T. RADNAI-G.I. SZÁSZ-K. HEINZINGER: *J. Chem. Phys.* 74, 3522 (1981).
35. R. M. WHITNELL-K. R. WILSON in: *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. LIPKOWITZ, D. B. BOYD, Eds., Vol. 4, VCH Publishers, New York 1993, p. 67.
36. C. R. A. CATLOW-G. D. PRICE: *Nature (London)* 347, 243 (1990).
37. N. L. ALLAN-W. C. MACKRODT: *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 3, 299 (1989).
38. L. GALEENER-R. A. BARRIO-E. MARTINEZ-R. J. ELLIOT: *Phys. Rev. Lett.* 53, 2429 (1984).



39. M. P. ALLEN-M. R. WILSON: *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 3, 335 (1989).
40. F. WOOTE-K. WINER-D. WEAIRE: *Phys. Rev. Letters* 54, 1392 (1985).
41. S. RAMDAS: *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2, 137 (1988).
42. J. O. THOMAS-M. A. ZENDEJAS: *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 3, 311 (1989).
43. J.M. PARKER: *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 3, 327 (1989).
44. H. OHTAKI-N. FUKUSHIMA: *Pure Appl. Chem.* 61, 179 (1989).
45. W. A. STEELE: *Chem. Rev.* 93, 2355 (1993).
46. B. B. LAIRD-A. D. HAYMET: *Chem. Rev.* 92, 1825 (1992).
47. R. C. MOWREY-D. W. BRENNER-B. I. DUNLAP-J. W. MINTMIRE-C. T. WHITE:  
*J. Phys. Chem.* 95, 7138 (1991).
48. M. J. BOJAN-W. A. STEELE: *Langmuir* 8, 901 (1992).

# RENDEZETLENSÉG KONDENZÁLT FÁZISOKBAN

BARANYAI ANDRÁS  
PUSZTAI LÁSZLÓ

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| Bevezetés                                                      | 103 |
| I. Alkalmazások                                                | 107 |
| 1.1. A kondenzáció                                             | 109 |
| 1.2. A kondenzáció típusai                                     | 113 |
| 1.3. A kondenzáció szerepe a természetben                      | 114 |
| 1.4. A kondenzáció szerepe a technológiában                    | 114 |
| 1.5. A kondenzáció szerepe a környezetben                      | 115 |
| 1.6. A kondenzáció szerepe a mezőgazdaságban                   | 116 |
| 1.7. A kondenzáció szerepe a biológiában                       | 118 |
| 1.8. A kondenzáció szerepe a geológiában                       | 120 |
| 1.9. A kondenzáció szerepe a kozmológiában                     | 122 |
| 1.10. A kondenzáció szerepe a meteorológiában                  | 124 |
| 1.11. A kondenzáció szerepe a klimatológiában                  | 126 |
| 1.12. A kondenzáció szerepe a szociológiában                   | 128 |
| 1.13. A kondenzáció szerepe a pszichológiában                  | 130 |
| 1.14. A kondenzáció szerepe a pedagógiában                     | 132 |
| 1.15. A kondenzáció szerepe a jogban                           | 134 |
| 1.16. A kondenzáció szerepe a művészetekben                    | 136 |
| 1.17. A kondenzáció szerepe a sportban                         | 138 |
| 1.18. A kondenzáció szerepe a médiában                         | 140 |
| 1.19. A kondenzáció szerepe a kommunikációban                  | 142 |
| 1.20. A kondenzáció szerepe a kultúrában                       | 144 |
| 1.21. A kondenzáció szerepe a filozófiában                     | 146 |
| 1.22. A kondenzáció szerepe a vallásban                        | 148 |
| 1.23. A kondenzáció szerepe a tudományban                      | 150 |
| 1.24. A kondenzáció szerepe a műveltségben                     | 152 |
| 1.25. A kondenzáció szerepe a társadalomban                    | 154 |
| 1.26. A kondenzáció szerepe a gazdaságban                      | 156 |
| 1.27. A kondenzáció szerepe a jogszabályokban                  | 158 |
| 1.28. A kondenzáció szerepe a közigazgatásban                  | 160 |
| 1.29. A kondenzáció szerepe a köznevelésben                    | 162 |
| 1.30. A kondenzáció szerepe a felsőoktatásban                  | 164 |
| 1.31. A kondenzáció szerepe a kutatómunkában                   | 166 |
| 1.32. A kondenzáció szerepe a műveltségterületekben            | 168 |
| 1.33. A kondenzáció szerepe a szakképzésben                    | 170 |
| 1.34. A kondenzáció szerepe a felnőttképzésben                 | 172 |
| 1.35. A kondenzáció szerepe a társadalmi integrációban         | 174 |
| 1.36. A kondenzáció szerepe a társadalmi kohézióban            | 176 |
| 1.37. A kondenzáció szerepe a társadalmi mobilitásban          | 178 |
| 1.38. A kondenzáció szerepe a társadalmi egyenlőségben         | 180 |
| 1.39. A kondenzáció szerepe a társadalmi igazságban            | 182 |
| 1.40. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségben         | 184 |
| 1.41. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 186 |
| 1.42. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 188 |
| 1.43. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 190 |
| 1.44. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 192 |
| 1.45. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 194 |
| 1.46. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 196 |
| 1.47. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 198 |
| 1.48. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 200 |
| 1.49. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 202 |
| 1.50. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 204 |
| 1.51. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 206 |
| 1.52. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 208 |
| 1.53. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 210 |
| 1.54. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 212 |
| 1.55. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 214 |
| 1.56. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 216 |
| 1.57. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 218 |
| 1.58. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 220 |
| 1.59. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 222 |
| 1.60. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 224 |
| 1.61. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 226 |
| 1.62. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 228 |
| 1.63. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 230 |
| 1.64. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 232 |
| 1.65. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 234 |
| 1.66. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 236 |
| 1.67. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 238 |
| 1.68. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 240 |
| 1.69. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 242 |
| 1.70. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 244 |
| 1.71. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 246 |
| 1.72. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 248 |
| 1.73. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 250 |
| 1.74. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 252 |
| 1.75. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 254 |
| 1.76. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 256 |
| 1.77. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 258 |
| 1.78. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 260 |
| 1.79. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 262 |
| 1.80. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 264 |
| 1.81. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 266 |
| 1.82. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 268 |
| 1.83. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 270 |
| 1.84. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 272 |
| 1.85. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 274 |
| 1.86. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 276 |
| 1.87. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 278 |
| 1.88. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 280 |
| 1.89. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 282 |
| 1.90. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 284 |
| 1.91. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 286 |
| 1.92. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 288 |
| 1.93. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban         | 290 |
| 1.94. A kondenzáció szerepe a társadalmi befolyásolásban       | 292 |
| 1.95. A kondenzáció szerepe a társadalmi ellenőrzésben         | 294 |
| 1.96. A kondenzáció szerepe a társadalmi felelősségvállalásban | 296 |
| 1.97. A kondenzáció szerepe a társadalmi együttműködésben      | 298 |
| 1.98. A kondenzáció szerepe a társadalmi szolidaritásban       | 300 |
| 1.99. A kondenzáció szerepe a társadalmi toleranciában         | 302 |
| 1.100. A kondenzáció szerepe a társadalmi nyitottságban        | 304 |





# TARTALOM

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bevezetés .....                                                                                        | 103 |
| Irodalom .....                                                                                         | 107 |
| I. A tökéletes rend .....                                                                              | 109 |
| Irodalom .....                                                                                         | 113 |
| II. A szerkezetvizsgálat kísérleti módszerei .....                                                     | 114 |
| II.1. A párkorrelációs függvény, $g(r)$ .....                                                          | 114 |
| II.2. A szórási jelenség .....                                                                         | 117 |
| II.3. A szórási kép értelmezése .....                                                                  | 118 |
| II.4. A röntgendiffrakciós technika .....                                                              | 124 |
| II.4.1. Az anomális röntgenszórás – egy lehetőség a parciális függvények<br>kiszámítására .....        | 126 |
| II.5. Rendezetlen rendszerek szerkezetének vizsgálata neutrondiffrakciós<br>kísérleti módszerrel ..... | 129 |
| II.5.1. Az izotóphelyettesítés módszere a neutrondiffrakciós kísérletekben .....                       | 131 |
| II.6. A diffrakciós kísérletekből nyerhető információ; összefoglaló .....                              | 133 |
| II.7. A röntgenabszorpciós technikák .....                                                             | 139 |
| II.8. Az atomi szerkezet felderítésére alkalmas indirekt kísérleti módszerek ..                        | 144 |
| II.9. Rendezetlenség a makroszkopikus szerkezet szintjén: a kisszögű szórás ..                         | 147 |
| Irodalom .....                                                                                         | 149 |
| III. Számítógépes szimulációk .....                                                                    | 151 |
| III.1. Általános jellemzők .....                                                                       | 152 |
| III.1.1. A kölcsönhatások modellezése .....                                                            | 152 |
| III.1.2. Számítási időt megtakarító technikák .....                                                    | 153 |
| III.2. A molekuladinamika .....                                                                        | 154 |
| III.2.1. A módszer lényege .....                                                                       | 154 |
| III.2.2. Termodinamikai peremfeltételek .....                                                          | 156 |
| III.3. A Monte Carlo módszer .....                                                                     | 159 |
| III.4. A fordított Monte Carlo módszer .....                                                           | 163 |
| III.5. Egyéb szerkezeti modellek .....                                                                 | 165 |
| Irodalom .....                                                                                         | 167 |



|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV. A topologikus rendezetlenség jellemzése .....                                         | 169 |
| IV.1. A rendezetlenség kvantitatív mérése .....                                           | 170 |
| IV.2. Koordinációs viszonyok leírasi lehetőségei topologikus rendezetlenség esetén .....  | 172 |
| IV.3. Gömbfüggvények invariánsai mint rendparaméterek .....                               | 175 |
| IV.4. A Dirichlet–Voronoi-poliéderek .....                                                | 179 |
| Irodalom .....                                                                            | 182 |
| V. A topologikus rendezetlenség legismertebb típusai: konkrét rendszerek szerkezete ..... | 183 |
| V.1. Folyadékok .....                                                                     | 183 |
| V.1.1. Elemi folyadékok .....                                                             | 184 |
| V.1.2. Sólóvadékok .....                                                                  | 189 |
| V.1.3. Molekuláris folyadékok .....                                                       | 196 |
| V.1.4. Folyadékkristályok .....                                                           | 202 |
| V.1.5. Makromolekulák folyadékfázisai .....                                               | 207 |
| V.2. Amorf szilárd anyagok .....                                                          | 210 |
| V.2.1. A fémüvegek szerkezetének néhány jellemző vonása .....                             | 211 |
| V.2.2. Kovalens üvegek, az elemi amorf félvezetők példáján keresztül .....                | 214 |
| V.3. Folyadékok stacionárius külső hatások alatt .....                                    | 218 |
| Irodalom .....                                                                            | 222 |

## BEVEZETÉS

*Kondenzált fázisok szerkezeti viszonyainak tanulmányozása* ma mindenekelőtt az azokban fellelhető *rendezetlenség* vizsgálatát jelenti. A rendezetlenség természetesen a tökéletes rendezettséget mutató *ideális kristály*hoz képest értendő, hiszen a molekulák egymáshoz való közelsége szükségszerűen megkövetel bizonyos rendeződést. A tökéletes rendnek megfelelő szerkezet a molekuláris alkotórészek ismeretében geometriai vagy energetikai megfontolások alapján meghatározható. Ez a szerkezet egy elméleti határeset, amelytől a valós rendszerek nagyon sokféleképpen térhetnek el, s az eltérések mértéke is különböző lehet. Célszerű tehát elmondani, hogy ebből a sokféleségből melyekkel akarunk a továbbiakban foglalkozni.

Csak *homogén* rendszereket tárgyalunk, amelyek tulajdonságai *makroszkopikus* értelemben függetlenek a helytől. Ezeken belül is csak azokat a struktúrákat mutatjuk be, ahol a rendezetlenség már néhány molekulányi távolságban is jelentkezik. Ilyen mikroszkopikus méretekben érvényesülő szerkezeti tökéletlenségek vizsgálatára ugyanis kitűnően alkalmazhatók a *számítógépes szimulációk*, amelyek háromdimenziós modelljei felbecsülhetetlen segítséget nyújtanak ezen a területen.

A homogén rendezetlen rendszereket tovább csoportosíthatjuk. ZIMAN [1] meghatározását elfogadva *celluláris* és *topologikus* rendezetlenséget különböztethetünk meg. A celluláris elnevezés arra utal, hogy a molekuláris alkotók elhelyezkedése lényegében megfelel valamilyen periodikus elrendeződésnek, más szóval a kristályos struktúra olyan mértékig megmarad, hogy az elméleti tárgyalás szempontjából még érdemes rá támaszkodni. Ilyenformán cellulárisnak tekinthető pl. a helyettesítési vagy a mágneses rendezetlenség [1].

Többkomponensű kristályos anyagokban (pl. ötvözetekben) a rendezetlenség egy kézenfekvő oka a *helyettesítési* rendezetlenség, amikor a rend felbomlását az idézi elő, hogy adott rácspontban a transzlációs szimmetriának megfelelő molekuláris alkotót egy másik helyettesít. A helyettesítés nyilvánvalóan a molekuláris alkotók kristályhe-



lyek szerinti periodicitásának megbontásán kívül a kristályrács bizonyos mértékű torzulását is eredményezi, hiszen megváltoztatja a kölcsönhatási viszonyok periodicitását is. A *mágneses* rendezetlenség esetében a részecskék elhelyezkedési periodicitása érvényesül ugyan, mágneses momentumaik azonban rendezetlenek marad(hat)nak. Ugyanide sorolhatók a kristályrácsot alkotó molekulák *orientációs* jellegű rendezetlenségei, amelyek többkomponensű rendszerekben gyakoriak. Sok esetben kinetikai okok hozzák őket létre, a kristályosodás során befagyott nemegyensúlyi állapotot tükröznek.

A molekulák sajátságai is vezethetnek érdekes szerkezetek megjelenésére. Példaként a *para*-polifenilek konformációs instabilitása okozta szerkezeti különlegességekre utalunk [2]. A homológ sor első képviselője, a bifenil alacsony hőmérsékleten *inkommenzurábilis* kristályos fázist alkot. Az elnevezés arra utal, hogy az elemi cella által meghatározott periodicitásra még egy további moduláció is ráakódik, amely hullámhosszának az elemi cella megfelelő irányú éléhez való aránya nem adható meg kis egész számok hányadosaként. Érdekes következmény, hogy ez a nem tökéletes rend még az abszolút nulla fok közelében is érvényesülni látszik. Az inkommenzurabilitás egy másik ismert példája a grafitrácsra leválasztott kripton réteg [3]. Itt az kriptonatomok számára a grafitrács periodicitása nem optimális, ami egyfajta kompromisszumként vezet egy sajátságos szerkezet kialakuláshoz.

Az előbbi két bekezdés rendezetlenségei jelenleg a kísérleti vizsgálatok homlokterében állnak. Rájuk nézve információ szerezhető a *diffúziós* szórás képéből, úgy is mondhatnánk a hagyományos kristályszerkezet meghatározás „zajából”. Bár ez egy új és lényeges fejlődési irány, a továbbiakban nem foglalkozunk vele. Ennek oka egyrészt az, hogy e jelenség csoportosításunk szerint a celluláris rendezetlenség kategóriájába tartozik; másrészt pedig számítógépes szimulációs vizsgálat sok esetben megvalósíthatatlan a rendezetlenség viszonylag kis mértéke, illetve a rendszerek komplexitása miatt. Nagy hangsúllyal tárgyaljuk viszont azokat a szerkezeti irregularitásokat, amelyek a topologikus rendezetlenség kategóriájába sorolhatók. Ebben az esetben translációs szimmetriájú struktúra már nem használható kiindulási modellként.

A hagyománynak megfelelően a kondenzált rendszereket folyadékokra és szilárd anyagokra oszthatjuk fel. (A gázklasztereket mikroszkopikus folyadékcseppeknek tekinthetjük.) A hétköznapi szemléletnek megfelelően egy fázis folyékonnak tekinthető, ha tetszőlegesen

kicsiny nyíróerők hatására is folyni kezd. Látni fogjuk azonban, hogy ez az egyértelmű, makroszkopikus evidencián alapuló elhatárolás a mikroszkopikus szerkezet szempontjából sokszor hasonló, többé-kevésbé rokon elrendeződéseket helyez el a választóvonal két oldalán.

Az adott körülmények között kialakuló szerkezet elsődlegesen a molekuláris alkotók sajátosságainak függvénye. Mindenekelőtt a molekuláknak a taszítóerők által meghatározott alakja szabja meg, hogy milyen illeszkedési viszonyok esetében lesz egy fázis stabil. Egyensúlyi rendszerekben a stabilitást az adott peremfeltételeknek megfelelő termodinamikai potenciálfüggvény szélsőértéke jellemzi. A rendezetlen rendszerek egy jelentős része azonban nincs termodinamikai egyensúlyban, jóllehet semmilyen külső hatás nem lép fel, amely az egyensúlyba való kerülést megakadályozná. Ide tartoznak azok a – hétköznapi példa alapján – *üvegszerűnek* nevezett elrendeződések, amelyek folyékony halmazállapotú fázisukból hűtéssel (vagy ritkábban összenyomással) keletkeztek, de a hőelvonás sebessége túl nagy volt ahhoz, hogy az átalakulás termodinamikai szempontból stabilis, rendezett fázist eredményezzen. Az egyensúlyba kerülésnek tehát kinetikai akadálya van. Az üvegszerű anyagok szerkezete ilyenformán függ előállításuk körülményeitől (mindenekelőtt a hűtési sebességtől).

Az üvegek vizsgálata közben azonosítottak elsőként kísérletileg *kvázikristályos* anyagokat is [4]. Utóbbiak elméleti érdekességét az adja, hogy ezek a struktúrák szabályos és makroszkopikusan homogen elrendeződést jelentenek ugyan, de nincs bennük translációs periodicitás. A molekuláris alkotók ugyanis olyan koordinációt preferálnak (pl. öt vagy tíz első szomszéd), amely a valós térben translációval nem eredményez szabályos térkitöltő struktúrát. A kvázikristályok nagymérvű lokális rendezettséget mutató fázisok, s egyszerű szerkezeti elemek: *mozaikok* (tilings) is azonosíthatók bennük. Mindazonáltal szólunk róluk, mert jelentősen eltérnek a kristályoktól, s igen sokféle topológikus rendezetlenség hátterében lehet azonosítani ilyen struktúrákat.

Egy fázis rendezettsége befolyásolható külső hatásokkal. *Konzervatív*ak vagy *disszipatív*ak lehetnek ezek a hatások. Az elsőre jó példa az elektrosztatikus tér hatása alatt lévő folyadék, a másodikra a planáris Couette-áramlás nemegyensúlyi folyadékja. Mindkét esetben nő a rendezettség a térmentes esethez képest. Igaz, nemegyensúlyi folyadékok esetében a külső erők általában makroszkopikusan inhomogénná teszik a rendszert, ezért viszonylag kevés a Couette-áramlás modelljéhez hasonló, vizsgálataink körébe eső példa létezik.



E rövid összefoglaló nem vállalkozhat arra, hogy kimerítően tárgyalja az egyes rendezetlenség típusokat. Inkább csak egy széles körű, bevezető jellegű tájékoztatást kíván nyújtani közérthető formában. A hivatkozási lista sem tekinthető teljes körűnek emiatt. Először ismertetjük a folyadékok szerkezeti tulajdonságait, s csak ezután foglalkozunk a szilárd anyagok jellemzőivel. Az egyre növekvő rend irányában haladó tárgyalásnak az az oka, hogy nem kívánunk foglalkozni a kismértékű rendezetlenség lehetőségeivel (mint pl. *hibahe-lyek*, *hibavonalak* és *-síkok* stb.), így utóbbiak taglalását egyszerűen elhagyjuk. A tökéletes kristály szimmetria-tulajdonságait mégis a munka elején tárgyaljuk, hiszen továbbra is csak ehhez lehet viszonyítani a megvalósuló rendet, illetve annak hiányát.

Nem foglalkozunk dinamikus, azaz időfüggő szerkezeti problémákkal. Csak a statikus struktúrákat vizsgáljuk. Ugyanígy minden olyan kérdés, amely kvantummechanikai gyökerű, illetve bemutatása vagy értelmezése elkerülhetetlenné teszi ilyen modellek ismertetését, kívül esik e könyv választott tematikájának körén.

Az elmondottaknak megfelelően az első fejezet a kristályrácsok szimmetria-tulajdonságait ismerteti. E bevezető fejezet rövidségét indokolja, hogy inkább a témakör teljessége miatt van rá szükség, hiszen minden szilárdtest-fizikai tankönyv tartalmazza ezeket az alapvető tényeket. A második fejezet mutatja be a legfontosabb közvetlen és közvetett kísérleti módszereket, amelyekkel kondenzált fázisok szerkezete felderíthető. A következő fejezet a számítógépes szimulációk alapvető jellemzőit tárgyalja. E két rész kicsit részletesebb a többihez képest, mivel – a terjedelmi korlátokon belül – igyekszik minél érthetőbb metodikai leírásokat adni az érdeklődőknek.

A negyedik fejezet a topologikus rendezetlenség megragadásáról (definíciójáról és esetleges mérhetőségéről) szól. Végso soron egyszerű folyadékok és üvegek szerkezeteinek (korlátozott) leírási lehetőségeit ismerteti.

Mindezek után, egyetlen fejezeten belül vesszük sorra a topologikus rendezetlenség legismertebb megvalósult típusait, az általunk legfontosabbnak (vagy legszemléletesebbnek) tartott konkrét rendszerek példáin. A folyadékalap állapotban a legegyszerűbb részecskék (*merev gömbök*) rendszerétől indulva a *folyadékkristályok*ig jutunk. Utóbbiak olyan, a gömbszimmetriától erősen eltérő és merev molekulákból álló folyékony anyagok, amelyek már nem rendelkeznek az egyszerű folyadékokra jellemző izotrópiával. Röviden bemutatjuk megvalósult szerkezeteiket, amelyek a külső körülmények (pl. hőmérséklet) függ-

vényében egymásba alakulhatnak. A folyadékokról szóló egységet – a teljesség igénye és a fontosság parancsa miatt – a *polimer olvadékok* legfontosabb szerkezeti jellemzőinek tárgyalásával zárjuk, hiszen legaszimmetrikusabbként ezen molekulák zárják a molekulaalakok hierarchiáját.

Mivel az üvegek – leggyakrabban – magasabb hőmérsékletű folyadékalapotuk *inherens* szerkezetét őrzik, ismertetésük követi a folyadékalapotról szóló részeket. A *kvázikristályos anyagok* felfedezése szorosan kötődik az üvegszerű állapot tanulmányozásához, ezért bemutatásukat is közvetlenül az üvegekről szóló részhez csatoljuk.

Az üvegek és a kvázikristályok már szilárd halmazállapotú anyagok, jóllehet szerkezeti jellemzőik sokban rokonítják őket a folyadékfázishoz. A topologikus rendezetlenség megjelenési formáit kutatva még három érdekes szerkezeti lehetőséget mutatunk be, amelyek a folyadék és a szilárd kristályos fázis határán fordulnak elő. Ezek a *szuperionos vezetők*, a molekulakristályokban gyakran fellépő *rotátor fázis*, valamint annak vizsgálata, hogy hogyan változik a folyadékok szerkezete külső tér hatása alatt.

Az elmondottakból kiderült, hogy a rendezetlenségnek csak egy korlátozott tartományát mutatjuk be. A szerzők egyéni érdeklődésének, illetve kutatási tapasztalatainak önkényességén belül két rendszer szempont érvényesült a könyv anyagának kiválasztása során. Az első az a lehetőség, hogy – amint azt már említettük – az adott szerkezet jól modellezhető legyen a statisztikus mechanikai alapú számítógépes szimulációkkal. A második pedig az, hogy az olvasó számára érzékelhető legyen a lehetséges szerkezetek sokfélesége, különös tekintettel azokra a legújabban felfedezett szerkezeti lehetőségekre, amelyek teljesen új szemléletet kívánnak meg a kondenzált fázisok szerkezetének kutatóitól. A súlyozást illetően fontosabbnak tartottuk a metodikai fejezetek részletesebb ismertetését, mint az egyes megvalósuló struktúrák kimerítő felsorolását. Ez utóbbiakkal kapcsolatban az irodalom részletes összefoglalókkal rendelkezik.

## IRODALOM

- [1] J.M. ZIMAN: *Models of Disorder*. Cambridge University Press, Cambridge 1979
- [2] A. BARANYAI – R. WELBERRY: *Molec. Phys.* **75**, 661 (1992)
- [3] F.F. ABRAHAM – W.E. RUDGE – D.J. AUERBACH – S.W. KOCH: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 445 (1984)
- [4] CH. JANOT: *J. Non-Cryst. Sol.* **156-158**, 852 (1993)





## I. A TÖKÉLETES REND

A következőkben ismertetjük a kristályos anyagok szerkezetének leírási módját. A bevezetett fogalmak bizonyára már ismertek az olvasók többsége számára, ezért csak röviden, a teljesség igénye miatt tesszük ezt meg. Annál is inkább, mivel a későbbi fejezetek megértése sem igényli a kristálygeometriák részletes és átfogó ismeretét.

Az emberi környezetben kőzetek, ásványok formájában kezdettől fogva megtalálhatók a szilárd kristályos anyagok. Külső megjelenésük vizsgálatai – az oldallapok, élek és csúcsok előfordulási viszonyainak felismert törvényszerűségei – is elegendőek voltak ahhoz, hogy már a múlt század elején feltételezzék, hogy ezek az anyagok egymással vonzással és tasztítással kölcsönhatásban lévő alkotóelemek háromdimenziós, térben periodikus elrendeződései [I.1,2]. Egy évszázaddal később e hipotézisek kísérletileg is beigazolódtak, a röntgen-diffrakció felfedezésének köszönhetően (Laue, 1912 [I.3]; Bragg, 1913 [I.4]).

Egy molekula geometriáját az atomok térbeli elrendeződésével, a magok egyensúlyi pozíciójával tudjuk jellemezni. Azt a műveletet, amely egy adott atomegyüttest önmagába transzformál *szimmetria-operációnak* nevezzük. A lehetséges szimmetria-operációk jellemzik az elrendeződés szimmetriáját. Minden szimmetria-operációhoz tartozik egy *szimmetriaelem*: pont, egyenes vagy sík; amelyre vonatkozóan az operáció történik. Ötféle szimmetria-operáció van, amelyek legalább egy pont helyzetét változtatlanul hagyják a térben. Ezek az azonosság (E), az  $n$ -szeres forgatás (szimmetria eleme az  $n$ -fogású tengely,  $C_n$  a tükrözés (tükrőrsík,  $\sigma$ ), az inverzió (szimmetria középpont,  $i$ ) és az  $n$ -szeres forgástükrözés ( $n$ -szeres forgástükrözéses tengely vagy giroid,  $S_n$ ). A felsorolt operációk alkotják a *szimmetriapontcsoportokat*.

Kristályok esetében a pontcsoport-transzformációk kiegészülnek a *transzlációval*, és így alkotják a *szimmetria-tércsoportokat*. Értelemszerűen ugyanis a térben periodikusan ismétlődő atom-, ion- vagy molekulapozíciók megfelelő eltolása is önmagába viheti a kristályrá-



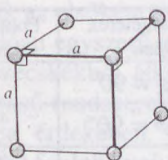
csot. A rács végtelenül nagy mérete miatt a kristályt azzal a legkisebb térbeli egységével, az *elemi cellával* jellemezzük, amelynek a tér három irányába való eltolása reprodukálja a teljes kristályt. Mivel az elemi cella ugyanabból a rácsból többféleképpen is kijelölhető, meg- egyezés szerint a legnagyobb szimmetriájú paralelepipedont választ- juk, amelynek eltolása mindegyik él irányában az élhossz egészszá- mú többszörösével előállítja a teljes rácsot.

A paralelepipedon egyik csúcsából kiinduló három éle a rács *eg- ségvektorait* határozza meg. Az egységvektorok egész számú eltolásai az elemi cella csúcsain levő atomok alrácsát adják. Az elemi cella élein, lapjain és belsejében levő atomokat az **a**, **b**, és **c** közös origójá- ból felmért további  $s_i$  vektorokkal jellemezhetjük. Az ilyen – nem csúcson levő – atomok alrácsát is az **a**, **b** és **c** egészszá- mú többszörö- sei határozzák meg, ha ezekhez még hozzáadjuk az adott  $s_i$  vektort is. Ha az elemi cella másutt is tartalmaz a csúcsokon levőkkel kémiai- lag azonos atomokat, akkor nem célszerű csak a csúcsokon levők alrácsát tekinteni, hanem minden azonos atom alrácsát.

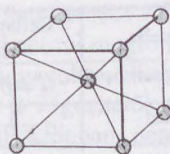
Az alapvető rács típusok geometriai megfontolások alapján szár- maztathatók. Az alkalmazható szimmetria-operációknál figyelembe kell venni a térkitöltés kívánalmait is. A forgatások közül csak a  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  és  $C_6$ , azaz  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  és  $2\pi/6$  szöggel, illetve ezek egészszá- mú többszöröseivel való elforgatások lehetségesek, mi- vel pl. az  $2\pi/5$ -ös vagy  $2\pi/7$ -es forgatás nem képes térkitöltő rács lét- rehozására. Ez a nyilvánvaló geometriai tény választja el egymástól a kristályokat és a translációs szimmetriával nem bíró kvázikris- tályokat.

A csak azonos atomot tartalmazó kristályokra kétdimenzióban öt különböző *rács típust* lehet levezetni. Ezeket a rács típusokat *Bravais- féle rácsok*nak nevezik [I.5]. Az öt rács típusból az első az általános vagy ferde rács típust jelenti. A következő *I.1. táblázatban* összefoglal- juk e rács típusok legfontosabb tulajdonságait.

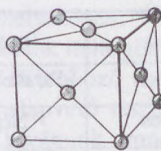
Három dimenzióban a csak egyfajta atomot tartalmazó kris- tályoknak hét típusa (kristályrendje) lehetséges. Ezekben belül össze- sen 14 eltérő Bravais-féle rács található. A következő *I.1. ábrán* a 14 különböző rács elemi celláit mutatjuk azok konvencionális ábrá- zolásában. Az *I.2. táblázat* a kétdimenziós rács típusokhoz hasonlón összefoglalja a Bravais-féle rácsok alapvető tulajdonságait. A táblázatból látható, hogy az általános, azaz legkisebb szimmetriájú kristályrend a triklin.



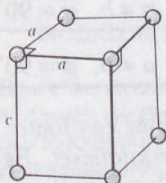
Kocka P



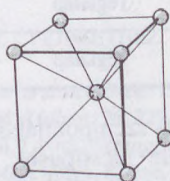
Kocka I



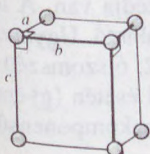
Kocka F



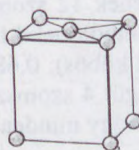
Tetragonális P



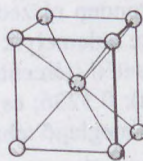
Tetragonális I



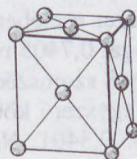
Ortorombikus P



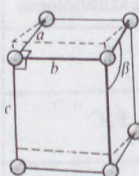
Ortorombikus C



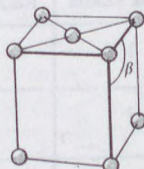
Ortorombikus I



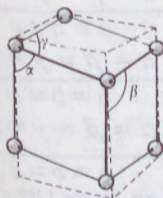
Ortorombikus F



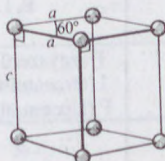
Monoklin P



Monoklin C



Triklin



Hexagonális



Trigonális

I.1. ábra. A 14 Bravais-rács elemi cellái



I.1. táblázat. Kétdimenziós rács típusok

| Rács típus           | Elemi cella     | Cellaparaméterek korlátai      | Pontcsoport-szimmetriák |
|----------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------|
| Ferde                | Parallelogramma | $a \neq b, \phi \neq 90^\circ$ | 2                       |
| Négyzetes            | Négyzet         | $a = b, \phi = 90^\circ$       | 4 mm                    |
| Hexagonális          | Rombusz         | $a = b, \phi = 120^\circ$      | 6 mm                    |
| Egyszerű négyyszögös | Téglalap        | $a \neq b, \phi = 90^\circ$    | 2 mm                    |
| Centrált négyyszögös | Téglalap        | $a \neq b, \phi = 90^\circ$    | 2 mm                    |

A további tárgyalás szempontjából még egy fontos dolgot kell megemlíteni: a különféle rács típusok *térkitöltését*. Egyforma gömbök rendszerében a lapcentrált köbös és a hexagonális szoros illeszkedésű kristály az, amely a legteljesebb térkitöltést eredményezi. Mindkét rendszer esetében minden részecskének 12 szomszédja van. A teljes térfogat 0,7405 része valamelyik gömbön belül található. Ugyanez az arány 8 szomszéd esetén (tércentrált köbös): 0,6802; 6 szomszéd esetén (egyszerű köbös): 0,5236; és végül 4 szomszéd esetén (gyémánt-rács): 0,3401. Nem meglepő tehát, hogy minden egykomponensű kö-

I.2. táblázat. Háromdimenziós rendszerek rács típusai

| Rend         | Rácsok száma | Rácsok szimbóluma                                                    | Cellaparaméterek jellemzői                                          |
|--------------|--------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Triklin      | 1            | P                                                                    | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma$                |
| Monoklin     | 2            | P, C                                                                 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$        |
| Ortorombos   | 4            | P, C, I, F                                                           | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$           |
| Tetragonális | 2            | P, I                                                                 | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              |
| Köbös        | 3            | P (egyszerű köbös)<br>I (tércentrált köbös)<br>F (lapcentrált köbös) | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Trigonális   | 1            | R                                                                    | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Hexagonális  | 1            | P                                                                    | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   |

zel gömbszimmetrikus részecskékből álló rendszer előszeretettel kristályosodik az elsőként említett két rács valamelyikében.

Hasonlóan egyszerű geometriai megfontolások nem gömbszimmetrikus részecskékből álló anyagokra, illetve különböző méretű, többkomponensű rendszerekre is végezhetők az alapvető viszonyok meghatározása érdekében. Mi azonban nem kívánunk ennek további részleteivel foglalkozni.

#### IRODALOM AZ I. FEJEZETHEZ

- [I.1] R.J. HAÛY: *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*. Paris 1784
- [I.2] A. L. SEEBER: *Annalen der Physik (Gilbert)* **76**, 229-248; 349-372 (1824)
- [I.3] W. FRIEDRICH – P. KNIPPING – M. LAUE: *Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Math.-Phys. Klasse*, pp. 303-322 (1912)
- [I.4] W.L. BRAGG: *Proc. Roy. Soc. London* **A89**, 248 (1913)



## II. A SZERKEZETVIZSGÁLAT KÍSÉRLETI MÓDSZEREI

A kristályos anyagokkal ellentétben az ezen munka témájáról szóló *rendezetlen* kondenzált fázisok szerkezete nem képzelhető el pontosan meghatározott szerkezeti egységek (elemi cella) periodikus ismétlődéseként. Rácssíkok távolsága helyett – a síkok hiányából fakadóan – atomok (ionok, esetleg molekulák) átlagos távolsága határoz meg egy *átlagos* szerkezetet. (Lásd II.1. alfejezet.) A szerkezet meghatározására törekvő kísérletek tehát az atomtávolságok eloszlásának („távolság-spektrum”) meghatározását tűzhetik ki célul. A mikroszkopikus szerkezet direkt tanulmányozására elsősorban *diffrakció*s (vagy más néven *szórás*i) kísérletek használatosak [II.1]. Ezért e fejezet a röntgen- és neutrodiffrakciós módszerekre koncentrál, amelyeket *rendezetlen*, kondenzált fázisú anyagokon rutinszerűen alkalmaznak. Bár az elektronok szóródása – az elveket tekintve – nem különbözik lényegesen a neutronokétól vagy a (röntgen) fotonokétól, de mivel az elektrondiffrakciót leginkább gázfázisú rendszerek tanulmányozására használják, itt azt nem részletezzük. A diffrakciós kísérleteken kívül a rövid távú szerkezet meghatározásának céljából egyre gyakrabban fordulnak röntgenfotonok *abszorpcióján* alapuló módszerekhez. Ezek közül a talán legismertebbet, az ún. EXAFS („Extended X-ray Absorption Fine Structure”, „röntgenabszorpció finomszerkezet”) spektroszkópiát [II.2] ismertetjük röviden.

### II.1. A PÁRKORRELÁCIÓS FÜGGVÉNY, $g(r)$

A mikroszkopikus szerkezet leírására talán leggyakrabban alkalmazott eszköz a részecskék (szórócentrumok) kölcsönös páronkénti elhelyezkedését megadó *párkorrelációs függvény*,  $g(r)$ . Mint ahogy ez a jelölésből már kiolvasható, e függvény a legegyszerűbb esetben (homogén, izotrop rendszerek) egydimenziós, csak a távolság függvénye, tehát egyfajta „távolság spektrum”.  $g(r)$  triviális definíciója következik:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho^0} = \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr \rho^0}, \quad (\text{II.1})$$

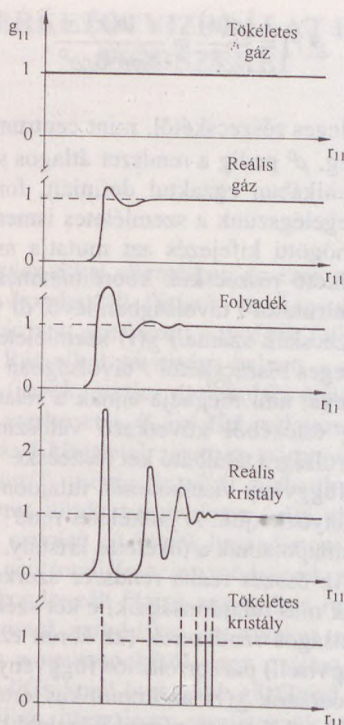
ahol  $\rho(r)$  egy tetszőleges részecskétől, mint centrumtól  $r$  távolságban észlelt lokális sűrűség,  $\rho^0$  pedig a rendszer átlagos sűrűsége.  $\rho(r)$ -nek a statisztikus mechanikában egzaktul definiált, fontos szerepe van, lásd pl. [II.5]. Itt megelégszünk a szemléletes ismertetéssel. A második egyenlőséggel mögötti kifejezés azt mutatja meg, hogyan lehet  $g(r)$ -t a rendszert alkotó részecskék koordinátáinak ismeretében kiszámítani. ( $n(r)$  a centrumtól  $r$  távolságban lévő,  $dr$  vastagságú gömbhéjban található részecskék száma.)  $g(r)$  szemléletes jelentése ennek megfelelően: tetszőleges részecskétől  $r$  távolságban a lokális és az átlagos sűrűség viszonya, ami megadja annak a relatív valószínűségét (az átlagos sűrűség értékéből következő valószínűséghez képest), hogy egymástól  $r$  távolságra található két részecske.

A párkorrelációs függvény viselkedését, tulajdonságait a II.1. ábra segítségével tanulmányozhatjuk. A „tökéletes rend” és „tökéletes rendezetlenség” szélső állapotainak a tökéletes kristály, illetve a tökéletes gáz felelnek meg. Az összes reális rendszer szerkezete (és így  $g(r)$  függvénye), akárcsak más tulajdonságaik, e két szélsőség között helyezkedik el. A valóságos rendszerek (az ábrán ezeket a reális gáz, illetve a folyadék képviseli) párkorrelációs függvényei alapján intuitív módon is meghatározhatók  $g(r)$  aszimptotikus értékei. Kis távolságoknál (a legközelebbi első szomszédnál közelebb)  $g(r)$  értéke zérus, a részecskék kizárt térfogatából következően. Nagy távolságoknál a pozíciók egyre kevésbé korreláltak,  $\rho(r)$  értéke  $\rho^0$ -éhoz, így  $g(r)$ -é 1-hez tart. A  $g(r)$  jelentésének egy újabb megfogalmazását adhatjuk a II.1. ábra segítségével:  $g(r)$  annak a mértékét adja meg, amennyire a vizsgált (esetünkben izotrop) rendszer szerkezete eltér a teljesen véletlenszerű szerkezettől, amit a tökéletes gáz modellje reprezentál.

A párkorrelációs függvénynek igen sok egyszerű transzformáltja használatos, attól függően, hogy a szerkezet mely tulajdonságait kívánják hangsúlyozni. A teljesség igénye nélkül következzenek néhány gyakrabban előforduló rokon függvény. A *radiális eloszlásfüggvény* (gyakran használt angol rövidítése *RDF*),  $J(r)$  az egy tetszőleges centrumtól  $r$  távolságban lévő,  $dr$  vastagságú gömbhéjban található részecskék számát adja meg:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho^0 g(r). \quad (\text{II.2})$$





II.1. ábra. Egykomponensű rendszer vázlatos párkorrelációs függvényei

$J(r)$ -nek az  $r=0$ -tól vett távolság szerinti integrálja egy adott sugarú gömbön belül található részecskék átlagos számát adja. Ezen integrál alapján lehetséges diffrakciós adatokból kiszámolni az egyes koordinációs szférákra átlagosan jellemző *koordinációs számot*, ami a tisztán diffrakciós mérésekből nyerhető legrészletesebb információ.

A hosszú távú szerkezet erőteljesebb hangsúlyozása céljából alkalmazzák a *redukált* radiális eloszlásfüggvényt (az angol nyelvű irodalomban: RRDF):

$$G(r) = 4\pi\rho^0 r[g(r) - 1]. \quad (\text{II.3})$$

$G(r)$ -t különösen az amorf szerkezetek jellemzésére használják, a nagy távolságoknál fellépő sűrűségfluktuációk megjelenítése céljából.

(Vegyük észre, hogy mind  $K(r)$ , mind pedig  $G(r)$  aszimptotikus limitjei különböznek  $g(r)$ -étől.)

Az eddig elmondottak egykomponensű rendszerekre érvényesek, általánosításuk több komponensre kézenfekvő. A *parciális* párkorrelációs függvény,  $g_i(r)$ , jelentése például: az  $i$  típusú részecskéktől, mint centrumoktól  $r$  távolságban található  $j$  típusú részecskék lokális (mikroszkopikus) sűrűségének, valamint a  $j$  típusú részecskék átlagos (makroszkopikus) sűrűségének aránya. A parciális párkorrelációs függvények kísérleti meghatározása többkomponensű rendszerek szerkezetének leírásához alapvető fontosságú, azonban sajnos igen bonyolult, és ráadásul csak speciális anyagokra kivitelezhető (lásd II.4.1. és II.5.1. fejezeteket).

## II.2. A SZÓRÁSI JELENSÉG

Visszatérve fejezetünk fő témájához: a szerkezetet tehát fotonok és neutronok szóródásán keresztül kívánjuk tanulmányozni. „Szóródás”-on a beeső sugárzás *irányának* az anyaggal való kölcsönhatás következtében való megváltozását értjük.

A különféle szóráselméletek általában részecskéknek (fotonok, elektronok, neutronok) a vizsgált rendszer alkotóival (atomok vagy más szórócentrumok) való kölcsönhatásaként írják le a szórás jelenségét [II.3,4,6]. Ebben a megközelítésben előbb minden egyes szórócentrumra kiszámolják az egyes szóródó részecskék viselkedését, majd ezen egyedi járulékokból összegzik a teljes rendszer – ami szórócentrumok halmaza – szórási képét. Ez az út járható, azonban meglehetősen komplikált. Célunknak, ami a részecskehalmozatok szórási képe és a halmaz szerkezete közötti összefüggés felépítése, egyszerűbb módszer is megfelel. Ebben a sugárzás, mint *hullám* terjedésének a részecskehalmozaton való áthaladás hatására történő megváltozását vizsgáljuk (lásd II.3. alfejezet).

A beeső és a szórt sugárnyalábok által bezárt szög, a *szórási szög*, mindenekelőtt az illető anyag szerkezetétől és a sugárzás hullámhosszától függ. A statikus szerkezetről a *rugalmas*, tehát energiaátadás nélküli szórás ad információt. Ez könnyen érthető, hiszen a megváltozott energiájú (azaz megváltozott *hullámhosszú*) sugárzás a megváltozott energiának (hullámhossznak) megfelelő szöggel szóródna. A továbbiakban „diffrakció” alatt mindig rugalmas szóródást értünk. (Ez egyébként az angol szakirodalom nevezéktanát is követi, amenny-



nyiben a „diffraction” szó mindig „elastic scattering”-re utal.) A rugalmatlan szórás *dinamikai* tulajdonságok (rácsrezgések stb.) megismerését segíti elő. Ezek a statikus szerkezettől csak közvetetten függenek, így e munkában a rugalmatlan szórást nem tárgyaljuk.

Az atomi pozíciók térbeli eloszlása (azaz a  $g(r)$  függvény) akkor járul jelentős mértékben hozzá a szórási jelenségek eredményeként a szórt sugárzásban megnyilvánuló változáshoz, ha a sugárzás hullámhossza nagyjából az atomok közötti távolságok nagyságrendjébe esik, vagy annál valamivel kisebb. Ez a hullámhossztartomány kb.  $0,5 - 2 \text{ \AA}$  között található. ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m.}$ ) A látható fény hullámhosszán ( $\sim 5000 \text{ \AA}$ ) egyszerű optikai tükrözés lép fel, míg a jelentősen nagyobb energiájú (azaz kisebb hullámhosszú) sugárzás csak igen kis szög alatt szóródik.

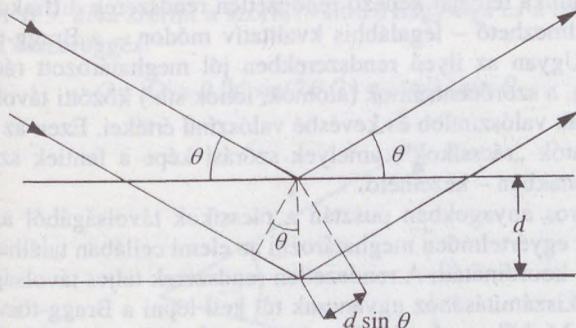
Amennyiben a különálló atomokról szóródó sugárzás összemérhető amplitúdóval és azonos fázissal rendelkezik, interferencia-jelenségek (erősítés, kioltás, gyengítés) lépnek fel, azaz a vizsgált anyag „diffrakciós rács”-ként viselkedik. E „rács” szerkezetéről az azonos fázisban szórt (és ezért interferáló) hullámok elemzéséből tudhatjuk meg a legtöbbet. Az ilyen szóródást a továbbiakban *koherens szóródásnak*, a nem azonos fázisban történő szóródást pedig *inkoherens szóródásnak* fogjuk nevezni. Az inkoherens szóródás a sugárzásnak az egyes egyedi atomokon történő szóródásához kapcsolódik, és egy irányfüggetlen (tehát a térben közel egyenletes eloszlású) háttérszóródást produkál.

A „rács”-hasonlat kristályos anyagok esetében tökéletes: a szórt sugárzás egymástól jól elkülöníthető, éles csúcsokból (vonalakból, ill. pontokból) áll, amelyek meghatározott rácssíktávolságokhoz köthetők (lásd **I. fejezet**). A nemkristályos anyagokról kapott szórási kép ezzel ellentétben széles, egymással átfedő csúcsokból, sávokból áll, megfelelően annak a képnek, hogy az ilyen rendszerekben nincsenek szabályos (rács)síkok.

### II.3. A SZÓRÁSI KÉP ÉRTELMEZÉSE

A diffrakciós kép legegyszerűbb, egyben legkorábban kialakult analízise a *Bragg-törvény* alapján végezhető el. Ehhez tekintsük a *II.2. ábrát*, amely egy kétdimenziós kristályrácsot (egy háromdimenziós rács vetületét) mint egymástól  $d$  távolságra elhelyezkedő rácssíkok halmazát mutatja. Képzeljünk minden egyes rácssíkot egyúttal a

sugárzást visszaverő (tükröző) síknak. Az egyes síkok által visszatükrözött hullámok között csak a sugárzásnak szigorúan meghatározott beesési szöge mellett játszódhat le a *konstruktív interferencia* jelensége, amely a diffrakciós kép vonalaiért (vagy csúcsaiért) felelős.



II.2. ábra. A Bragg-összefüggés értelmezéséhez

Az ábrán látható két sugárnyaláb úthosszainak különbsége:

$$AB + BC = 2d \sin \theta, \quad (\text{II.4})$$

ahol  $\theta$  a beesési szög. A legtöbb beesési szög mellett az úthosszkülönbség nem egész számú többszöröse a hullámhossznak, így a hullámok destruktív módon interferálnak. Amikor azonban az úthosszkülönbség egész számú többszöröse a hullámhossznak (azaz  $AB + BC = n\lambda$ ), akkor a visszavert hullámok azonos fázisba kerülnek és ilyen módon konstruktívan, egymást erősítve interferálnak. Ebből az következik, hogy diffrakciós kép (a II.2. ábra „kristályáról” legalábbis) csak akkor alakul ki, ha a beesési szög kielégíti a Bragg-törvényt:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (\text{II.5})$$

Egy valóságos kristályban természetesen igen sok különböző  $d$  rácssíktávolság képzelhető el. A fentiek alapján mindegyikhez tartozik egy – adott hullámhossz mellett – szigorúan meghatározott beesési szög, amelynél konstruktív interferencia lép fel (és a szórás képben ennek megfelelően *reflexiót*, azaz vonalat, csúcsot vagy intenzív, fénylő pontot tapasztalunk, a felvétel típusától függően). A



szórási kép – mint ahogy erre már utaltunk – tehát a reflexióknak, a konstruktív interferenciák megjelenési formáinak a  $\theta$  beesési szög függvényében való előfordulása. A Bragg-törvény legfontosabb alkalmazása a rácssíkok közötti távolságok meghatározása, amit a (II.5) összefüggés alapján végeznek.

Az e munka témáját képező rendezetlen rendszerek diffrakciós képe is értelmezhető – legalábbis kvalitatív módon – a Bragg-törvény alapján. Ugyan az ilyen rendszerekben jól meghatározott rácssíkok nincsenek, a szórócentrumok (atomok, ionok stb.) közötti távolságoknak vannak valószínűbb és kevésbé valószínű értékei. Ezen az alapon definiálhatók „rácssíkok”, amelyek szórási képe a fentiek szerint – nagy vonalakban – kezelhető.

Kristályos anyagokban pusztán a rácssíkok távolságából azonban nem lehet egyértelműen meghatározni az elemi cellában található összes atom koordinátáit. A rendezetlen rendszerek teljes távolságspektromának kiszámításához ugyancsak túl kell lépni a Bragg-törvényen. A szórási képből nyerhető információt a reflexiók *helyén* kívül a reflexiók *intenzitása* tartalmazza. Az intenzitások és a szórócentrumok pozíciói közötti kapcsolatot – sematikusan – *Laue* nyomán adhatjuk meg (lásd [II.1]).

Egy haladó síkhullám amplitúdója az  $\mathbf{x}$  pontban, az  $\mathbf{x}=0$  helyen („forrás”) felvett amplitúdóhoz viszonyítva:

$$F(\mathbf{x}) = F_{\mathbf{x}=0} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)], \quad (\text{II.6})$$

ahol  $\mathbf{k}$  a hullámvektor,  $\omega$  pedig a körfrekvencia. A hullámhossz  $\mathbf{k}$  nagyságából ( $k = |\mathbf{k}|$ ) mint  $\lambda = 2\pi/k$  származtatható. A továbbiakban – állandó hullámforrást feltételezve – mindent a  $t = 0$  időpillanatra adunk meg.

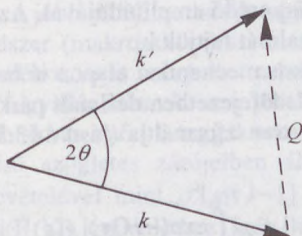
A haladó hullám útjába most behelyezzük a vizsgálandó mintát, amin belül tetszőlegesen választunk egy  $O$  origót. Feltételezzük, hogy a minta a hullám haladását nem befolyásolja, sem törésmutatója, sem az alkotókkal való energiacsere útján. (Neutronokra és röntgenfotonokra a törésmutató jó közelítéssel 1.) Ekkor a beeső hullám amplitúdója egy, a mintán belüli  $\mathbf{r}$  pontban:

$$F(\mathbf{r}) = F_{\mathbf{x}=0} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (\text{II.7})$$

Az  $\mathbf{r}$  pontban található atom a beeső sugárzás egy részét eltéríti, „kiszórja”. (Hogy mekkora hányadát, az a sugárzás-szórócentrum

kölcsönhatástól, végső fokon tehát az anyagi minőségtől függ, lásd a későbbiekben.) A szórt sugárzás hullámvektora legyen  $\mathbf{k}'$  ( $|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}'|$ , mivel nincs energiacsere). A szóródáshoz a beeső és szórt hullámok vektorainak különbsége, a  $\mathbf{Q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$  szórási változó kapcsolódik, ezért célszerű a szórt hullám amplitúdóját mint  $\mathbf{Q}$  függvényét megadni. A II.3. ábra szerint a szórási változó nagysága és a beesési szög közötti összefüggés:

$$Q = |\mathbf{Q}| = 2 |\mathbf{k}| \sin(2\theta/2) = (4\pi/\lambda) \sin \theta. \quad (\text{II.8})$$



II.3. ábra. A szórási változó definíciójához

A rendszer részecskéit független szórócentrumoknak tekintve az eredő szórt hullám amplitúdója  $\mathbf{Q}$  egy adott értékére az egyes centrumokon szóródott hullámok szuperpozíciójából adódik:

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N f(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_k). \quad (\text{II.9})$$

Az összefüggésben  $N$  a rendszerben található szórócentrumok száma,  $\mathbf{r}_i$  pedig az  $i$ -edik részecske pozíciója.  $f(\mathbf{Q})$  a részecskék „szóróképességére” jellemző *szórási amplitúdó*, amely röntgen-, ill. neutrontdiffrakció esetében eltérően adható meg (lásd a későbbiekben). (II.9) számunkra pillanatnyilag fontos része a szórócentrumok pozíciójától függő „fázis tag”.

A koherens szórt sugárzás intenzitása az amplitúdó négyzetével arányos:

$$I(\mathbf{Q}) = A(\mathbf{Q})A^*(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N f^2(\mathbf{Q}) \exp[-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k)]. \quad (\text{II.10})$$



A \* a komplex konjugálás jele. A kettős szumma pozíciófüggő tagjának a részecskeszámmal normált kifejezését – megkülönböztetett szerepe folytán – külön névvel is ellátták:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N [\exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r}_l) \exp(i \mathbf{Q} \mathbf{r}_k)]. \quad (\text{II.11})$$

$S(\mathbf{Q})$  a statikus *struktúra faktor* (vagy szerkezeti tényező), amely tehát közvetlen kapcsolatba hozható a szórócentrumok összessége által szórt hullám (sugárzás) eredő amplitúdójával. Az alábbiakban a struktúra faktor fizikai tartalmát fejtjük ki.

Szigorúan statisztikus mechanikai alapon is bebizonyítható, hogy a struktúra faktor a II.1. alfejezetben definiált párkorrelációs függvénynek egyszerű Fourier-transzformáltja (lásd a [3.5] hivatkozás 5.1. fejezetét):

$$S(\mathbf{Q}) = 1 + \rho \int \exp(-i \mathbf{Q} \mathbf{r}) [g(\mathbf{r}) - 1] d(\mathbf{R}). \quad (\text{II.12})$$

A levezetés ismertetéséhez számos, e könyv keretein messze túlmutató fogalmat, definíciót, függvényt kellene bevezetnünk. Szemléletes módon, nem szigorú matematikai megfontolások alapján a (II.12) összefüggéshez a következőképpen lehet eljutni:

A (II.10) egyenlet jobb oldalát kettéválaszthatjuk egy ún. *self term*-re, ami a részecskék saját szórását összegzi (amikor az  $k=l$ , azaz  $\mathbf{r}_k=\mathbf{r}_l$ ) valamint egy, a szórócentrumok egymástól való távolságától függő részre. Bevezetve a szórócentrumoknak az  $i$ -edik szórócentrumra vonatkoztatott (valószínűségi) *sűrűség függvényét*,  $\rho_k(\mathbf{r}_{kl})$ , az egyik részecskéken futó összegzést lecserélhetjük a teljes térfogaton vett integrálással (amely művelet végeredménye ugyanannyi, mint a szummázásé):

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N f^2(\mathbf{Q}) + \sum_{k=1}^N f^2(\mathbf{Q}) \int \rho_k(\mathbf{r}_{kl}) \exp[-i \mathbf{Q} \mathbf{r}_{kl}] d\mathbf{r}_{kl}. \quad (\text{II.13})$$

Az összes részecskére átlagolt (mikroszkopikus) sűrűségfüggvény mint

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho_k(\mathbf{r}_{kl}) \rangle$$

írható. A jobb oldal második tagjából kiemelhetünk egy, csak az átlagos (makroszkopikus) sűrűségtől ( $\rho^0$ ) függő tagot:

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^N f^2(\mathbf{Q}) + \sum_{k=1}^N f^2(\mathbf{Q}) \int [\rho(\mathbf{r}) - \rho^0] \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{kl}] d\mathbf{r}_{kl} + \sum_{k=1}^N f^2(\mathbf{Q}) \int \rho^0 \exp[-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{kl}] d\mathbf{r}_{kl}. \quad (\text{II.14})$$

Megmutatható, hogy a jobb oldal harmadik tagja csak az igen hosszú távú, a vizsgált rendszer (makroszkopikus) méreteivel összemérhető távolságoknál ad járulékot, amit azonban – a hozzá tartozó igen kicsi szórási szög miatt – a gyakorlatban ki sem lehet mérni (lásd pl. [II.6] referencia). A továbbiakban ezért e taggal nem foglalkozunk. A második tagban az első szögletes zárójelben álló kifejezés a (II.1) egyenlet figyelembevételével mint  $\rho^0[g(\mathbf{r})-1]$  is megadható. Ezzel elérkeztünk egy, a (II.12) egyenlethez igen hasonló, azt magában foglaló összefüggéshez, amelyet most céljainknak megfelelően tovább alakítunk.

Rendszereinkben ne legyenek kitüntetett orientációk, azaz az  $\mathbf{r}_{kl}$  és  $\mathbf{Q}$  vektorok az összes irányt azonos valószínűséggel vegyék fel. Megfontolásaink ettől a ponttól kezdve csak izotrop pontthalmazokra – amilyenek a tárgyalandó rendezetlen, azaz hosszú távú rendezettséggel nem bíró rendszerek is – érvényesek. Az izotrop rendszerekben a mikroszkopikus sűrűség gömbszimmetrikus eloszlást követ, ennek megfelelően a sűrűségfüggvények egyváltozósak (egydimenziósak). A (II.14) kifejezés exponenciális tagjában végezzük el a kijelölt skalárszorzást, majd feltételezve, hogy a  $\mathbf{Q}$  és  $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k$  vektorok egymással  $\theta$  szöget zárnak be, az exponenciálist mint  $\exp(-iQr_{kl} \cos\theta)$ -t is írhatjuk. Térjünk át egyúttal az egy változó,  $r = |\mathbf{r}_{kl}|$  szerinti integrálásra, amit  $2\pi r^2$ -tel való beszorzással, valamint az exponenciális tagnak a teljes térre való  $\cos\theta$  szerinti kiintegrálásával tehetünk meg (lásd a Descartes-koordinátákról gömbi koordinátákra való áttérést):



$$\begin{aligned}
& \int \rho^0 [g(\mathbf{r}) - 1] \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\
& = \rho^0 \int r^2 [g(r) - 1] \int_{-1}^1 \exp(-iQr \cos \theta) d\theta dr = \quad (\text{II.15}) \\
& = 4\pi\rho^0 \int r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr.
\end{aligned}$$

Ekkor – a szórócentrumok száma szerinti összegzéseket is behelyettesítve – a szórócentrumoknak egy izotrop halmazán diffraktált sugárzás (hullámok) intenzitása:

$$I(Q) = Nf^2(Q) \left[ 1 + 4\pi\rho^0 \int_{r=0}^{\infty} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right]. \quad (\text{II.16})$$

Az  $S(Q)$  struktúra faktort a szórt sugárzás intenzitásából – a (II.11) és (II.12) egyenletekkel összhangban – a következőképpen származtatják:

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{Nf^2(Q)}. \quad (\text{II.17})$$

Ezzel tehát sikerült kapcsolatot teremteni a szórt sugárzás intenzitása és egy izotrop rendszer átlagos mikroszkopikus szerkezete között. A továbbiakban e kapcsolat konkrét kísérletek formájában történő felderítését mutatjuk be.

## II.4. A RÖNTGENDIFFRAKCIÓS TECHNIKA

Az atomi szerkezet meghatározására leggyakrabban alkalmazott módszer a *röntgendiffrakció* (az angol nyelvű szakirodalomban: *X-ray diffraction*). Ennek oka a technika előnyös vonásaiban keresendő: igen kis mennyiségű (mm-es nagyságnál is kisebb méretű) minta elegendő teljes értékű vizsgálathoz; a röntgensugarak áthatoló képessége nagy (kicsi az abszorpciós veszteség, ellentétben pl. az elektronokkal); mind a megfelelő sugárzás előállítása, mind pedig a szórt sugarak detektálása a mai viszonyok között rutinszerűnek mondható. (A technikai részletek iránt érdeklődőknek a [II.6] vagy a [II.1] irodalom ajánlható.)

Az elvi kérdések közül a legfontosabb az  $f(Q)$  atomi szórási amplitúdók mibenlétének tisztázása. Azt már az előzőekben említettük, hogy  $f(Q)$  valamilyen módon az atomok „szórási képességét” jellemzi. A röntgendiffrakció esetében – a *klasszikus* közelítésben – viszonylag egyszerűen megkapható  $f(Q)$  egzakt értéke.

A röntgensugarak az elektronokon szóródnak, mivel az atommagok túlnehezek ahhoz, hogy a röntgenfotonok hatást tudjanak rájuk gyakorolni. (Pontosabban fogalmazva: a röntgensugárzás, mint elektromágneses sugárzás, az elektronok elektromos terével hat kölcsön, és ezáltal szóródik.) Az elektronoknak az atomon belüli sűrűségeloszlása igen jó közelítéssel (a zárt héjakra pontosan) gömbszimmetrikus, azaz csak az atommagtól való távolságtól függ. A szabad atom atomi szórási amplitúdója,  $f(Q)$ , és az elektronok sűrűségeloszlása,  $\rho^{\text{el}}(r)$ , közötti összefüggés:

$$f(Q) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho^{\text{el}}(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr. \quad (\text{II.18})$$

Ha a teljes elektronsűrűséget az  $r=0$  pontba koncentrálnánk, akkor a fenti integrál értékéhez az integrandusz csak a  $Qr=0$  esetben adna hozzájárulást (ekkor  $(\sin Qr)/Qr=1$ ), amikor is  $f(Q)=Z$ , ami az atomban található elektronok száma. Az atomi szórási amplitúdó tehát az atom teljes elektroneeloszlása, valamint az atom középpontjába helyezett *egyetlen* elektron szórási amplitúdóinak hányadosa. Vegyük észre továbbá, hogy a szórási amplitúdó maximális, amikor  $Q$ , vagyis végső soron a szórási szög,  $\theta=0$ . A szórási szög növekedésével  $f(Q)$ , és vele együtt a szórt sugárzás intenzitása (lásd II.3. fejezet) rohamosan csökken, ami a mérés kiértékelésének bizonytalanságát növeli. Igen fontos belátnunk, hogy  $f(Q)$  maximális értéke monoton nő az atomban található elektronok számával. Ebből az következik, hogy a nehezebb atomok  $Z$ -tel arányosan erősebben szórnak, mint a kisebb rendszámú elemek atomjai. Többkomponensű rendszerek esetében ez azt is eredményezheti, hogy a jelenlévő nehézatomoktól származó intenzitás teljesen elnyomja a kisebb atomoktól származót, s így ez utóbbiak „észrevehetetlenné” válnak. (Ez utóbbi esetre jó példa a víz, ahol a hidrogénatomok szórása elenyésző az oxigénekéhez képest.)

Néhány gondolat a mérés gyakorlatáról: A röntgendiffrakciós kísérlet a mérendő minta méretétől és minőségétől függően *transzmissziós* vagy *reflexiós* elrendezésben végezhető el. Az alkalmazott sugárzás



hullámhossza ( $\text{MoK}_\alpha$ :  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ , illetve a másik elterjedt sugárforrás esetében  $\text{CuK}_\alpha$ :  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) meghatározza a befogható szórásiváltozó ( $Q$ ) tartomány felső határát ( $Q_{\max} = 17,7 \text{ \AA}^{-1}$ , illetve  $8,2 \text{ \AA}^{-1}$ , lásd (II.8) összefüggés). A legalacsonyabb  $Q$  érték a legkisebb detektálható szórásiszög függvénye:  $Q_{\min}$  általában  $0,2$  és  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  között változik. A berendezés által közvetlenül szolgáltatott (nyers) intenzitás-szórásiszög görbe a vizsgálandó rendszer szerkezetétől függő, számunkra hasznos információon kívül még sok egyéb, a mi szempontunkból felesleges járulékot tartalmaz, amelyektől meg kell szabadulnunk. A legfontosabb korrekciók (lásd [II.5], [II.6] vagy [II.7]) a hátersugárzásra (zaj), az abszorpcióra (mintáé és a minta környezetéé egyaránt), valamint az energiacserével járó (inelasztikus, pl. Compton-) szórásra vonatkozóak. Gyakran előfordul, hogy a minta közvetlen környezetének (pl. a mintatartónak) saját diffrakciós képe is van, amit szintén le kell vonni. Az intenzitást egy adott kísérleti berendezés a konkrét megvalósítástól függő önkényes egységekben adja meg. Ezt minden esetben a formalizmusból következő (lásd II.3. fejezet) elektronszámnégyzet dimenziójúra kell hozni, hiszen a II.3. fejezetben megismert összefüggések csak ekkor alkalmazhatók további átalakítás nélkül.

Röviden érdemes megemlíteni, hogy a jelenlegi legmodernebb röntgendiffrakciós berendezések az ún. „szinkrotron sugárforrások” köré települtek, ahol a sugárforrás gyorsított elektronok felhasználásával működik (lásd pl. [II.8]). Az ilyen eszközök legnagyobb előnye a generált röntgenfotonok kis,  $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$  körüli minimális hullámhossza, minek köszönhetően jelentősen megnő a befogható szórásiváltozó tartomány. E források egyaránt fontos tulajdonsága a folytonos energiaspektrum, ami által a köré települt berendezések „hangolhatóvá” válnak.

#### II.4.1. AZ ANOMÁLIS RÖNTGENSZÓRÁS – EGY LEHETŐSÉG A PARCIÁLIS FÜGGVÉNYEK KISZÁMÍTÁSÁRA

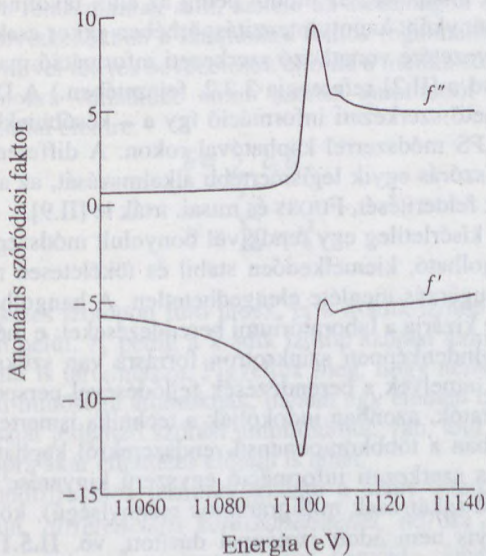
Az  $f(Q)$  atomi szórásiványezők a  $Q$  impulzustranszfer (szórásiválytozó) értékén kívül a sugárzás *frekvenciájától* (energiájától) is függenek:

$$f(Q, E) = f^0(Q) + f'(Q, E) + if''(Q, E). \quad (\text{II.19})$$

$f^0(Q)$  azonos az előzőekben bevezetett (frekvenciától független) szórási tényezővel (azaz az elektronok atomon belüli töltéssűrűségének Fourier-transzformáltja). A másik két faktor, amelyeket diszperziós korrekcióknak is szokás nevezni, csak akkor jelentős, ha  $E$  az atom valamelyik (röntgen-)abszorpciós éléhez (absorption edge) közeli.

Miután a röntgenabszorpción további fontos technikák alapulnak (lásd **II.7. fejezet**), talán érdemes egy pár gondolatot e jelenség leírásának szentelni. Egy adott típusú atom egy egész sorozat röntgenabszorpciós éllel rendelkezik, amely élek egy-egy karakterisztikus elektrónátmenethez tartoznak. Ilyen átmenet pl. egy  $1s$  elektron kibocsátása a  $K$  héjról (ez egyébként a leggyakrabban használt abszorpciós él a gyakorlatban). Az abszorpciós éleket az elektront kibocsátó elektrónhéjnak megfelelően nevezik el, a fenti esetben pl.  $K$ -élnek.

$f'(Q, E)$ , illetve  $f''(Q, E)$  energiafüggését a **II.4. ábra** adja meg szemléletesen. (Megjegyzendő, hogy elvileg a – magreakcióval járó – termális neutronbefogást is fel lehet használni szerkezetvizsgálati célokra, azonban ez olyan kevés atommag esetében szignifikáns, hogy gyakorlati jelentősége elhanyagolható.)



**II.4. ábra.** Az  $f'$  és  $f''$  anomális röntgenszórási tényezők energiafüggése



A fentiek szerint tehát ha lehetséges a röntgensugárzás energiájának (hullámhosszának) tetszés szerinti változtatása („hangolható sugárforrás”), akkor ilyen módon megváltoztatható egy adott atomfajta szórási tényezője. Ezáltal elvileg tetszőleges számú *független* (azaz egymástól eltérő struktúra faktort szolgáltató) diffrakciós kísérlet hajtható végre egyazon anyagon, a minta megváltoztatása nélkül. Elvileg tehát tetszőleges számú komponenst tartalmazó rendszer *összes* parciális párkorrelációs függvénye meghatározható lenne. (E gondolat részletes kifejtését lásd a **II.5.1.** alfejezetben.) A gyakorlatban azonban  $f'$ , ill.

$f''$  a sugárzás energiájával csak kevésbé, még a legkedvezőbb eseteken is mindössze  $f^0$  nagyságának néhányszor tíz százaléknyi erejéig változik. Ennek legfontosabb – negatív – következménye a nyerhető parciális függvényekben talált extrém nagy, jórészt statisztikus eredetű hiba.

Az anomális röntgenszórást ezért viszonylag ritkán, és elsősorban *differenciális* módon alkalmazzák (DAXS - „Differential Anomalous X-ray Scattering”). A kísérlet során a mérést egy adott  $A$  típusú (rendszeralkotó) atom valamely kényelmesen elérhető abszorpciós élénél kb. 50, valamint kb. 300 eV-tal kisebb energiáknál végzik, majd a kapott spektrumokat kivonják egymásból. (Az előbbi energiérték az élhez közelinek, az utóbbi pedig az éltől távolinak tekinthető.) Az eredményként kapott intenzitásgörbében ekkor csak az  $A$  típusú atom környezetére vonatkozó szerkezeti információ marad. (Részletesebben lásd a [II.2] referencia 3.2.2. fejezetében.) A DAXS technikával nyerhető szerkezeti információ így a – későbbiekben tárgyalandó – EXAFS módszerrel kaphatóval rokon. A differenciális anomális röntgenszórás egyik legismertebb alkalmazását, az amorf GeSe szerkezetének felderítését, FUOSS és mtsai. írták le [II.9].

A (D)AXS kísérletileg egy rendkívül bonyolult módszer, amelyhez finoman hangolható, kiemelkedően stabil és tökéletesen reprodukálható röntgensugárzás megléte elengedhetetlen. A hangolhatóság igénye már eleve kizárja a laboratóriumi berendezéseket: e mérések kivitelezéséhez mindenképpen szinkrotron forrásra van szükség. Potenciális előnyei, amelyek a berendezések fejlődésével perspektivikusan felszínre hozhatók, azonban indokolják a technika ismertetését. Ezek közül elsősorban a többkomponensű rendszerekről kapható (kémiai) elemspecifikus szerkezeti információ egyszerű kinyerése említendő: igen kisméretű (akár csak milligrammos mennyiségű), könnyen előállítható (vagyis nem adott izotóppal dúsított, vö. **II.5.1 alfejezet**) mintákból gyors eredményeket szolgáltat, akár több különböző típusú atom környezetéről.

## II.5. RENDEZETLEN RENDSZEREK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA NEUTRONDIFFRAKCIÓS KÍSÉRLETI MÓDSZERREL

E bevezetésre jó okot szolgáltat, hogy mindeddig az ún. „izotóphelyettesítéses” neutrondiffrakciós kísérletek bizonyultak a többkomponensű rendszerek szerkezet-azonosítása terén a legsikeresebbnek, hiszen a diffrakciós technikák közül ez az egyetlen, amellyel a *parciális* párkorrelációs függvények közvetlenül, és egyúttal elfogadható statisztikai hibán belül meghatározhatók. A technika legnagyobb hátránya exkluzív volta, hiszen a neutronok előállításához atomreaktorra vagy protongyorsítóra van szükség.

A neutronok az *atommaggal* való kölcsönhatás eredményeképpen szóródnak. Bár a neutronok elsősorban részecskeként (korpuszkulárisan) viselkednek, szóródásuk jól leírható a II.3. fejezetben leírt (hullámjelenség alapú) módon. A legfontosabb különbség a röntgendiffrakcióhoz képest az egyes atomok szórási képességét jellemző szórási amplitúdók természetében van. A neutronokra vonatkozó szórási amplitúdók *nem* függenek a szórási szögtől, és nem monoton függvényei a rendszámnak sem, hanem az atommagok *spin*jével változnak. A következőkben a számunkra fontos fogalmakat egyszerűen definiáljuk, mivel tételes bevezetésük eltolná e munka súlypontját.

A neutronokra vonatkozó atomi szórási amplitúdót  $b$ -vel jelölve egy adott kémiai elemre:

$$\begin{aligned}\bar{b} &= \sum_k c_k b_k, \\ \overline{b^2} &= \sum_k c_k b_k^2,\end{aligned}\tag{II.20}$$

ahol  $k$  az összes izotópon futó index,  $c_k$  a  $k$ -adik izotóp aránya a kémiai elemen belül,  $b_k$  pedig a  $k$ -adik izotóp szórási amplitúdója;  $b$  és  $b^2$  a magspint is tartalmazza. Figyeljük meg, hogy nemcsak a különböző kémiai minőségű atomoknak, hanem egy elemen belül az izotópoknak is saját jellemző szórási amplitúdójuk van, ami ráadásul izotópról izotópra akár ellentétes előjelű is lehet.

A neutrondiffrakciós terminológiában a szórt intenzitás mérhető értékét az ún. *differenciális keresztmetszettel*,  $d\sigma/d\Omega$ , hozzák kapcsolatba, ami a beeső neutronok azon hányada, amely a  $d\Omega$  térszögelembe szóródik. ( $\sigma = 4\pi \overline{b^2}$  a teljes szórási keresztmetszet, amin



belül  $\sigma_c = 4\pi \bar{b}^2$  a *koherens* szórási keresztmetszet.) A pl. a [II.3] referenciában megtalálható teljes levezetést mellőzve a következő összefüggéshez juthatunk:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{l=1}^N \sum_{k \neq l=1}^N \langle b_k b_l e^{-iQ(r_l - r_k)} \rangle + \sum_{l=1}^N \sum_{k \neq l=1}^N \langle b_k b_l e^{-iQ(r_l - r_k)} \rangle = \\ &= \bar{b}^2 + \sum_{l=1}^N \sum_{k \neq l=1}^N \langle \bar{b}^2 e^{-iQ(r_l - r_k)} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

(II.21) teljes egészében analóg a II.3. fejezetben ismertetekkel (vö. (II.10) és (II.11) összefüggések). Az ott elmondattakkal összhangban korlátozzuk magunkat izotrop rendszerek tanulmányozására:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \bar{b}^2 A(Q) + \bar{b}^2, \\ A(Q) &= 1 + 4\pi \rho^0 \int_{r=0}^{\infty} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr, \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

ahol  $A(Q)$  az ún. Faber–Ziman struktúrafaktor [II.10], amely egykomponensű esetben megegyezik a II.3. fejezetben megismert  $S(Q)$  struktúrafaktoral. (II.22) szerint tehát a Faber–Ziman struktúrafaktor a *koherens* módon szóródott neutronok intenzitását fejezi ki.

A többkomponensű rendszerekről szóródott sugárzás intenzitása, illetve annak koherens alkotója az egyes részecskék szórásának – azok részaránya és szórási amplitúdója szerinti – súlyozott átlaga:

$$\begin{aligned} F(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_y [A_{xy}(Q) - 1] + \\ &+ c_y^2 \bar{b}_y^2 [A_{yy}(Q) - 1]. \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

(A rendszer összetétele  $X_{c_x} Y_{c_y}$ , ahol  $c_y = 1 - c_x$ .)

A kiértékelés során figyelembe kell venni a háttérsugárzást, le kell vonni a mintatartó, valamint a kísérleti berendezés sugárzásba eső részének a szórását. Mindezek után korrigálni kell a minta abszorpciójára, a többszörös szórásból származó intenzitásra, valamint az itt is fellépő – a röntgendiffrakciónál megismert Compton-szórással azonos hatású – inelasztikus szórásra. Ez utóbbi a neutronok és a szóró-

centrumok közötti energiacseréből származik, és különösen a könnyebb atommagok esetében (a fontosabbak: hidrogén, lítium, szén) súlyos szisztematikus hibákat okozhat. A felsorolt korrekciók részletesebb leírása és kivitelezésének módja HOWE és mtsai. közleményében található meg [II.11].

### II.5.1. AZ IZOTÓPHELYETTESÍTÉS MÓDSZERE A NEUTRONDIFFRAKCIÓS KÍSÉRLETEKBEN

Az olyan neutron-atommag kölcsönhatások parciális differenciális keresztmetszete, amelyek eredménye a neutronok szóródása, az atommag (és a neutron) spinjének függvénye. Az atommagok spinje viszont akár ugyanazon kémiai specieszbe tartozó izotópok esetében is lehet teljesen különböző, ami általában különböző szórási amplitúdókhoz vezet. Ez a jelenség lehetőséget ad arra, hogy többkomponensű rendszerek *parciális* párkorrelációs függvényeit is meghatározzák, az ún. *izotóphelyettesítéses* módszer segítségével [II.12].

A technika elve igen egyszerű. Egy  $n$  komponensű rendszer parciális párkorrelációs függvényeinek száma  $n(n+1)/2$ , így elvileg  $n(n+1)/2$  független – azaz eltérő  $b_i$  szórási amplitúdókkal jellemzett – neutrondiffrakciós kísérletből az összes  $g_{ij}(r)$  egyértelműen meghatározható. A gyakorlatban ezt általában csak kétkomponensű rendszerekre alkalmazzák (lásd pl. [II.12, II.13]) („elsőrendű differencia módszer”). Feltéve, hogy van egy XY kétkomponensű rendszerünk, amelyben Y-nak 3 különböző szórási amplitúdóval rendelkező izotópja ismert (X-nek csak egy), a három kísérletből nyerhető  $F(Q)$  koherens szórási függvények a következő lineáris egyenletrendszert alkotják:

$$\begin{aligned} F^1(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_{y1} [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_{y1}^2 [A_{yy}(Q) - 1], \\ F^2(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_{y2} [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_{y2}^2 [A_{yy}(Q) - 1], \\ F^3(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_{y3} [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_{y3}^2 [A_{yy}(Q) - 1], \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

ahol az  $A_{xx}(Q)$ ,  $A_{xy}(Q)$  és  $A_{yy}(Q)$  parciális struktúra faktorok természetesen mindhárom esetben ugyanazok (ugyanarról a kémiai elemről van szó!), csak a  $\bar{b}_{yi}$  koefficiensek változnak. Így az együtthatókból felépülő mátrix invertálásával nyert mátrix soraiban találha-



tó elemekkel  $F(Q)$ -t,  $F^2(Q)$ -t,  $F^3(Q)$ -t rendre beszorozva megkaphatók a parciális függvények:

$$\begin{aligned} A_{XX}(Q) &= M_{11}^i F^1(Q) + M_{12}^i F^2(Q) + M_{13}^i F^3(Q), \\ A_{XY}(Q) &= M_{21}^i F^1(Q) + M_{22}^i F^2(Q) + M_{23}^i F^3(Q), \\ A_{YY}(Q) &= M_{31}^i F^1(Q) + M_{32}^i F^2(Q) + M_{33}^i F^3(Q), \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

ahol az  $M^i$ -k az inverz mátrix elemei. Vegyük észre, hogy a (II.24) és (II.25) egyenletek által meghatározott procedúra a már ismertett (D)AXS módszer (II.4.1. fejezet) esetére könnyedén átalakítható, pusztán a (II.24)-ben szereplő  $b$  koefficiensek helyét foglalják el az energiafüggő  $f(Q, E)$  röntgenszórási amplitúdók.

A lineáris algebrából ismeretes a „rosszul meghatározott” egyenletrendszer fogalma (lásd pl. [II.14]), amikor az (II.24) egyenletben feltüntetett koefficiensek között nincs meg az egyértelmű szeparációhoz szükséges megfelelő különbség. Ez a probléma elsősorban az eddigiekben ismertett, ún. *direkt szeparáció* esetében jelentős, főleg amikor az szisztematikus hibákkal (inelasztikus korrekció rossz kivitelezése;  $\bar{h}$ -k, esetleg a darabsűrűség helytelen ismerete) párosul. E nehézségek megkerülésére alkalmazzák legújabban az *indirekt* típusú kiértékelési eljárásokat [II.15], melyek során a parciális pátkorrelációs függvényekre valamilyen, általában a mért anyaggal rokon vegyület már ismert  $g_{ij}(r)$ -jeiből becsült formát tételeznek fel, majd ezeket addig változtatják, amíg a mért  $d\sigma/d\Omega$  differenciális keresztmetszetekkel konzisztens  $g_{ij}(r)$ -eket nem találnak. Ily módon a direkt Fourier-transzformáció során mindig fellépő levágási hiba hatása is csökkenthető.

Az izotóphelyettesítéses neutroindiffrakciós kísérletek eredményeinek indirekt kiértékelésével nyert parciális pátkorrelációs függvények a legrészletesebb információ, amit tisztán kísérleti alapon nyerhetünk a rendezetlen rendszerek szerkezetéről. Amellett, hogy a  $g_{ij}(r)$  csak a szerkezet egy átlagos leírását adja (a koordinációs szám meghatározásával bezárólag), e legfejlettebb technika alkalmazását az elérhető izotópok kis száma korlátozza. (A legismertebb „jó” izotópokkal bíró elemek a Ni és a Cl.)

## II.6. A DIFFRAKCIÓS KÍSÉRLETEKBŐL NYERHETŐ INFORMÁCIÓ; ÖSSZEFOGLALÓ

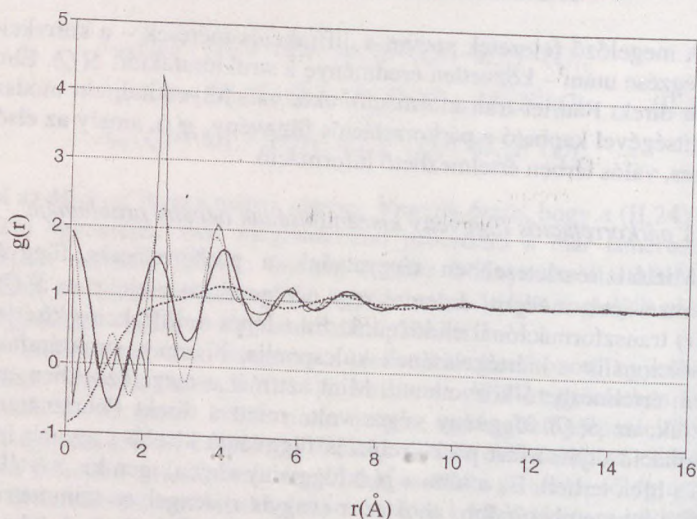
A megelőző fejezetek szerint a diffrakciós mérések – a korrekciók elvégzése utáni – közvetlen eredménye a struktúrafaktor,  $S(Q)$ . Ebből akár direkt Fourier-transzformáció, akár valamilyen indirekt módszer segítségével kapható a párkorrelációs függvény,  $g(r)$ , amely az elsődleges, valós térben értelmezhető információ.

### *A párkorrelációs függvény kiszámításának néhány problémája*

Mielőtt részletesebben tárgyalnánk a párkorrelációs függvény elemzésének módjait, érdemes egy pár gondolat erejéig az  $S(Q) \Rightarrow g(r)$  transzformációnál elidőznünk. Ez a lépés a diffrakciós kísérlet – tradicionális – kiértékelésének kulcspontja, hiszen a struktúrafaktor nem értelmezhető közvetlenül. Mint azt már a megelőzőekben említettük, az  $S(Q)$  függvény véges volta miatt a direkt Fourier-transzformáció útján nyert párkorrelációs függvényt kisebb-nagyobb levágási hiba terheli. Ez a hiba a  $g(r)$  függvény elején, igen kis  $r$  értékeknél a legszembetűnőbb, ahol az  $x$  (vagyis  $r$ ) tengelyre szimmetrikus ún. áloszcillációk formájában jelentkezik (lásd II.5. ábra). A hiba hatása ebben a távolságtartományban általában könnyen kikerülhető: mivel a részecskesugarak összegénél közelebb a részecskék nem kerülhetnek egymáshoz. Így kis távolságoknál az áloszcillációk a legtöbb esetben egyszerűen figyelmen kívül hagyhatók. Sajnos, a levágási hibák a teljes távolságtartományon jelentkeznek, igaz,  $r$  növekedésével csökkenő intenzitással. Ezzel magyarázható, hogy néha negatív  $g(r)$  értékeket találunk, elsősorban az első valódi maximum után, vagy hogy „váratlan” helyeken kisebb vállak, helyi minimumok stb. jelennek meg. (lásd pl. a [II.16] munkában publikált párkorrelációs függvényt.) Ezen, szintén nem valódi jegyek kiszűrése rendkívül problematikus vagy gyakorlatilag lehetetlen, mivel nem ismerjük az álhullámok pontos intenzitását. Vegyük azonban észre, hogy a tisztán levágási problémák még mindig az egyszerűbb eset, ugyanis a struktúrafaktorban – leggyakrabban nagy hullámhosszú, kis amplitúdójú oszcillációk formájában – meglévő *szisztematikus* hibák hasonló módon jelentkeznek. A különbséget elsődlegesen a  $g(r)$  első valódi maximum előtt ragadhatjuk meg: a szisztematikus hibákból származó áloszcillációk itt sokszor igen nagy, a valódi csúcsokkal összemérhető vagy azokat meghaladó amplitúdójúak, az  $r$  tengelyre legtöbbször



aszimmetrikusak. E két forrásból származó hiba néha gyakorlatilag a teljes távolságtartományon dominál (lásd pl. [II.17] munka).



II.5. ábra. A direkt transzformációval nyert párkorrelációs függvényeknél fellépő levágási hiba. Az első valódi csúcs az  $r=2,2$  Å-nél jelentkező, az azt megelőzőek mesterséges maximumok

Az  $S(Q) \Rightarrow (r)$  átmenet indirekt módszerekkel való megvalósítására több javaslat született, melyek közül sajnálatos módon csak egyet, talán a legkevésbé hasznosat, a „Maximum Entropy” (MaxEnt) típusút publikálták mindenki számára hozzáférhetően [II.15]. A legmodernebb algoritmus(ok) a Monte Carlo (MC) technikát alkalmazzák [II.18] (az MC részletesebb leírását lásd a III. fejezetben). Az  $r$  teret diszkrét  $dr$  tartományokra osztják és minden egyes tartományhoz egy „mérési” pontot rendelnek. E pontokhoz tartozó  $g(r)$  értékeket véletlenszerűen, egyenként, folyamatosan és kismértékben változtatják, miközben minden egyes változtatásnál kiszámolják az aktuális struktúrafaktort, az *inverz* Fourier-transzformáció felhasználásával (lásd pl. (II.22) egyenlet). Ha egy változtatás után a számolt  $S^c(Q)$  jobban közelíti a mért  $S^e(Q)$ -t, mint a változtatás előtt, akkor a változtatással előállított  $S^c(Q)$ -t tekintik a továbbiakban aktuális értéknek. Ellenkező esetben a változtatás előtti állapotot tartják meg. Ilyen módon nagyszámú lépés (változtatás) után olyan párkorrelációs függvény áll

elő, amelynek (inverz) Fourier-transzformáltja megegyezik a mért struktúrafaktoral. (A módszer alkalmazható a parciálisok szeparálására is, némileg bonyolultabb kivitelezéssel, de elvileg a fenti leírással megegyezően.) E közvetett módszerek előnye kézenfekvő: mivel a maximális  $r$  érték,  $r_{\max}$ , megválasztásában csak a számítógép kapacitása (és nem a kísérleti berendezés korlátai) szab határt;  $r_{\max}$ -ot olyan nagyra választják, hogy az inverz transzformáció során már ne lépjen fel levágási hiba. Ezzel a direkt transzformáció egyik nagy gyengeségét kiküszöbölhetik. A szisztematikus hibák nagyságára is lehet ezen indirekt technikák segítségével következtetni. Ha ugyanis a mért struktúrafaktort nem sikerül megfelelő pontossággal reprodukálni, akkor a hiba forrása csak a mérési adat lehet; az eltérés nagysága pedig arányos a szisztematikus (vagy jobb esetben *normálási*) hibákkal.

Ha összevetjük – akár csak a fenti vázlatos ismertetés alapján – a direkt és indirekt módszereket, egyértelmű, hogy a direkt Fourier-transzformációnak egyetlen előnye van: egyszerűbben kivitelezhető. Minden más – tudományos – szempontból indokolt lenne, hogy az indirekt technikák kiszorítsák a tradicionális kiértékelési eljárást. Hogy ez mégis így, sőt, az indirekt módszert pusztán egy számszerűleg majdhogynem jelentéktelen kisebbség alkalmazza, azt talán leginkább az erőteljes propaganda hiányának, valamint az erőteljes ellenpropaganda jelenlétének köszönhetjük.

### *A párkorrelációs függvényből nyerhető további információ*

Amennyiben sikerül a párkorrelációs függvényt előállítani, felmerül a kérdés: Mit tudhatunk meg belőle az anyag mikroszkopikus szerkezetére vonatkozóan? A triviális megoldás – amely a legtöbb diffrakciós mérést leíró közleményben megjelenik – a maximumok (és esetleg minimumok) helyének meghatározása. A maximum-(minimum) pozíciók megadják a rendszerben relatíve nagyobb (kisebb) valószínűséggel előforduló részecsketávolságokat. A  $g(r)$  függvényből megállapítható az a maximális távolság, amelyen túl már egyáltalán nincs korreláció az atomi pozíciók között: ez a távolság az utolsó észlelhető maximum helye. Megjegyzendő, hogy már eme, már-már magától értetődő eredmények is értékes új információt hordoznak néhány speciális esetben, elsősorban bonyolultabb (pl. molekuláris) rendszerek esetében.

A diffrakciós kísérletek legrészletesebb ismeretet nyújtó végeredménye a (*parciális*) *koordinációs szám*. Ugyan rendezetlen rendsze-



rekben nem lehetséges a koordinációs szférák egyértelmű kijelölése, a párkorrelációs függvény ad némi segítséget: a minimumhelyeken az átlagosnál kevesebb, a maximumhelyek környezetében pedig az átlagosnál több részecskét találunk. Ennek megfelelően a minimumhelyek hozzávetőlegesen megadják a koordinációs szférák határait. A leginkább használatos (mert – a viszonylag éles minimumhelynek köszönhetően – talán a legjobban definiált) az első koordinációs szám. A párkorrelációs függvényből ezt annak az első minimumhelyig történő integrálásával kaphatjuk:

$$n_{ij}^I = 4\pi\rho \int_0^{\min^I(g_{ij}(r))} r^2 g_{ij}(r) dr, \quad (\text{II.26})$$

ahol az  $ij$  alsó index egy adott,  $i$  és  $j$  típusú részecskékből álló párra vonatkozik (parciális koordinációs szám). Az első koordinációs szám gyakran törtszám, ami  $n_{ij}^I$  átlag mivoltából fakad. A tapasztalatok szerint  $n_{ij}^I$  értéke maximum 10%-os pontossággal vehető egzaktan. Ez a hiba elsősorban a párkorrelációs függvény kiszámításából, valamint a minimumhely meghatározásának bizonytalanságából származik.

A maximumok helyéből kiindulva kiszámíthatunk – bár meglehetősen bizonytalansággal – az adott rendszerben valószínűsíthető („kötés”)-szögeket is. Ehhez olyan háromszögeket képzeljünk el, amelyek két befogójának hossza az első maximumhellyel, átfogójának hossza pedig a második maximum távolságával egyezik meg. Ez a háromszög egy valószínű *átlagos részecske*-konstellációt ír le. A háromszög szögei a rendszerre legjellemzőbb átlagos („kötés”)szögek lesznek. (A *kötés* szót azért használjuk idézőjelben, mert ezen szögek meglétéhez valódi kémiai kötés jelenléte nem szükséges; a kötésszög itt pusztán geometriai tartalommal bír.)

A standard kiértékelés ennél tovább nem juthat az anyag mikroszkopikus szerkezetének leírásában. Részletesebb képet a **III. fejezet**-ben ismertetendő *számítógépes szimulációk* segítségével nyerhetünk.

*A parciális párkorrelációs függvények egy újabb megjelenési formája: A Bhatia–Thornton-formalizmus*

Kétkomponensű rendszerek esetében a (II.24) egyenletekben szereplő (Faber–Ziman típusú) felbontás mellett a totális koherens szórási függvények,  $F(Q)$ , más módon is megkomponálhatók valamiféle

„parciális” függvényekből. Egy igen hasznos megfogalmazás a *Bhatia–Thornton (BT)-formalizmus* [II.19], amely a különböző kémiai minőségű (szórócentrum-)párok szétválasztása helyett az atomi pozíciók közötti korrelációk közül a *globális struktúrához*, valamint a *kémiai alapú rendeződéshez* („chemical ordering”) hozzájárulókat szeparálja.

A totális koherens szórási függvény a BT-formalizmus szerint a II.5.1 fejezetben bevezetett modellvegyületre:

$$F(Q) = \bar{b}^2 S_{NN}(Q) + (\bar{b}_x - \bar{b}_y)^2 S_{CC}(Q) + 2\bar{b}(\bar{b}_x - \bar{b}_y) S_{NC}(Q) - \bar{b}^2, \quad (\text{II.27})$$

ahol az  $S_{ij}$  BT parciális struktúrafaktorok jelentését rövidesen ismertetjük;  $\bar{b}^2$  és  $\bar{b}_i$  a (II.20) egyenletek szerint értelmezett, továbbá  $\bar{b} = c_x \bar{b}_x + c_y \bar{b}_y$ .

$S_{NN}(Q)$  az ún. *szám-szám* („number-number”, innen az alsó index) BT parciális struktúrafaktor, amelynek Fourier-transzformáltja egy olyan párkorrelációs függvény, amelyben a szórócentrumoknak csak a pozíciója releváns, a kémiai minősége nem. (Tehát ez egy olyan rendszer  $g(r)$  függvénye, amelyet kétkomponensű mivolta ellenére egykomponensűnek tekintenénk.)

$S_{CC}(Q)$  a *koncentráció-koncentráció* BT parciális struktúrafaktor, amelynek Fourier-transzformáltja az  $S_{NN}(Q)$  által specifikált szórócentrumok közötti kémiai rendeződést írja le.  $S_{CC}(Q)$ -nak leginkább ez első extrémumát vizsgálják; amennyiben az negatív, akkor a különböző kémiai minőségű részecskék, ha pozitív, akkor pedig az azonos kémiai minőségű részecskék preferálják egymás szomszédságát.

$S_{NC}(Q)$  a fenti két BT parciális struktúrafaktor keresztkorrelációja. E mennyiség fizikai tartalma nehezen megfogható, így a BT struktúrafaktorok elemzése leggyakrabban  $S_{NN}(Q)$  és  $S_{CC}(Q)$  diszkussziójában merül ki.

A Bhatia–Thornton és a Faber–Ziman parciális struktúrafaktorok közötti összefüggések kétkomponensű rendszer esetében:

$$\begin{aligned} S_{NN}(Q) &= c_X^2 A_{XX}(Q) + c_Y^2 A_{YY}(Q) + 2c_X c_Y A_{XY}(Q), \\ S_{NC}(Q) &= c_X c_Y \{c_X [A_{XX}(Q) - A_{XY}(Q)] - c_Y [A_{YY}(Q) - A_{XY}(Q)]\}, \quad (\text{II.28}) \\ S_{CC}(Q) &= c_X c_Y \{1 + c_X c_Y [A_{XX}(Q) + A_{YY}(Q) - 2A_{XY}(Q)]\}. \end{aligned}$$



### *A struktúrafaktor kapcsolata termodinamikai mennyiségekhez*

Bár nem tartozik szorosan a tárgyhoz, az érdekesség kedvéért talán mégis érdemes megemlíteni, hogy a szerkezetet leíró függvények relatíve szoros kapcsolatot tartanak egyes, elsősorban a sűrűség-fluktuációkból levezethető termodinamikai mennyiségekkel.  $A_{ij}(Q)$ -nak (és  $F(Q)$ -nak) a sűrűség-fluktuációkkal való kapcsolatából vezethetők le a következő összefüggések [II.20]:

$$\begin{aligned}A_{ii}(0) &= \rho k_B T \kappa_T - \frac{1}{c_i}, \\A_{ij}(0) &= \rho k_B T \kappa_T, \\A_{jj}(0) &= \rho k_B T \kappa_T - \frac{1}{c_j},\end{aligned}\tag{II.29}$$

ahol  $\kappa_T$  az izotermális kompresszibilitási tényező, melynek értéke sűrű (tehát nem gázállapotú) rendszerekre gyakran csak pontatlanul ismert. Sűrű rendszerekben viszonylag alacsony (a kritikus ponttól távoli) hőmérsékleten  $\rho k_B T \kappa_T$  értéke kicsi, így

$$F(Q \rightarrow 0) = - \sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i^2 + \delta, \tag{II.30}$$

ahol  $\delta$  a kompresszibilitásból származó hozzájárulás. (II.29) és (II.30) mint a „struktúrafaktor termodinamikai határértékei” is ismertek [II.20].

### *Összefoglaló: A diffrakciós technikák kritikai összevetése*

A kísérletezőnek a gyakorlatban legtöbbször nincs lehetősége eldönteni, hogy milyen típusú diffrakciós mérést hajtson végre – inkább a problémákat választja meg úgy, hogy azok az elérhető eszközön jól vizsgálhatók legyenek. Elvi alapokról indulva pontosan a fordított sorrendnek kellene működnie – előbb való a fontos probléma, és utána a mérés eszköze már csak technikai kérdés. (Ezt az utat csak igen kisszámú szerencsés kutató járhatja.) Akármelyik utat is járjuk azonban, rendkívül fontos tisztán látni az egyes módszerek előnyeit (hátrányait), a meghatározó gyakorlati kérdések (anyagi eszközök, idő) mellett elsősorban amiatt, mert tudnunk kell, hogy az egyes

technikák teljesítőképességének hol van az elvi határa. Azaz pontosan tudnunk kell, mivel mit lehet megmérni. E kérdésben való tájékozódáshoz nyújthat segítséget az alábbi összefoglaló.

| Tulajdonság                            | röntgendiffrakció                                          | neutrondiffrakció                                                     |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| A kölcsönhatás:                        | elektromágneses                                            | nukleáris                                                             |
| A szórócentrumok:                      | elektronok elektromos tere (diffúz)                        | atommagok (pontszerű)                                                 |
| $Q(k)$ -függés:                        | van (szórási amplitúdó)                                    | nincs                                                                 |
| Izotópeffektus:                        | nincs                                                      | van                                                                   |
| Hullámhosszfüggés:                     | van (abszorpció él közéletében)                            | van (csak rezonáns magoknál; ritka)                                   |
| Abszorpció:                            | nagymértékű                                                | kismértékű                                                            |
| A mérőeszköz:                          | laboratóriumi vagy központi forrás (szinkrotron)           | csak központi forrás (reaktor vagy részecskegyorsító)                 |
| Hasznos hullámhossztartomány:          | 0,7-1,4 Å (0,5 Å alatt abszorpció problémája)              | 0,5-2 Å (reaktor)<br>0,1-5 Å (gyorsító)                               |
| Elérhető $Q(k)$ -tartomány:            | 0,2-16 Å <sup>-1</sup> (szinkrotron: >25 Å <sup>-1</sup> ) | 0,2-25 Å <sup>-1</sup> (reaktor)<br>0,1-50 Å <sup>-1</sup> (gyorsító) |
| Mérendő minta:                         | kis mennyiség elég (akár por vagy vékonyréteg)             | nagyobb ( $\approx$ g-os) mennyiség szükséges                         |
| Szóródó részecskék fluxusa (időigény): | nagy (kicsi)                                               | kicsi (nagy)                                                          |
| Forrás stabilitása:                    | gyengébb                                                   | jobb (reaktor)                                                        |
| Kiértékelés problémái:                 | gyorsan csökkenő intenzitás; Compton-szórás                | inelasztikus szórás                                                   |
| Parciális párkorrelációs függvények:   | csak DAXS (nehézkés, pontatlan)                            | izotóphelyettesítés (gyakori)                                         |

## II.7. A RÖNTGENABSORPCIÓS (EXAFS ÉS XANES) TECHNIKÁK

A röntgenfotonok abszorpciójával kapcsolatos egyik alkalmazásról a II.4.1 fejezetben már szóltunk. Az ott tárgyalt DAXS módszer az abszorpció él környezetében megváltozott szórási együtthatókat használja ki, a mérés elve azonban teljesen analóg a standard diffrakciós kísérletekével. A most tárgyalandó technikák ezzel szemben a röntgenabszorpció, azaz *abszorpció (vagy transzmisszió) – foton-energia*



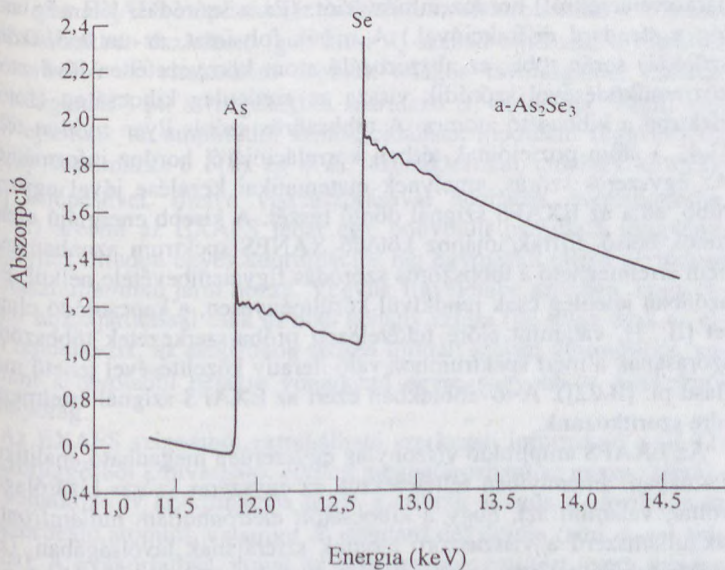
(tehát nem intenzitás-szórási szög) típusú spektrumon, egy adott abszorpciós élhez tartozó energiánál nagyobb fotonenergiáknál észlelhető *modulációkat* („Fine Structure”) értelmezik. A kimerítő tárgyalásra nincs lehetőségünk, ezért a jelenség kvalitatív leírására, majd a szerkezetről nyerhető információ ismertetésére szorítkozunk.

### *A fizikai háttér*

Néhány szó a röntgenfotonok abszorpciós spektrumának általános jegyeiről: Egy röntgenabszorpciós spektrumot három, jól elkülöníthető régióra oszthatunk (lásd *II.6. ábra*). Az első abszorpciós él előtt (azaz az élhez tartozó energiánál alacsonyabb fotonenergiáknál) a röntgenabszorpciós koefficiens,  $\mu_x(E)$ , az energia növekedésével lassan csökken. Az abszorpciós él maga a  $\mu_x(E)$  függvény hirtelen (csaknem szakadásos) megnövekedése, ami a röntgenfoton befogására utal. Az él után a megnövekedett abszorpciós koefficiens ismét monoton csökkenésbe kezd, hiszen egyre kisebb a befogás valószínűsége. Az él magasabb energiák felé eső oldalán azonban e csökkenés kondenzált fázisok esetében nem szigorúan monoton, hanem kisebb oszcillációkkal modulált. Ezen oszcillációk maguk az „abszorpciós spektrum (finom) szerkezete” [absorption (fine) structure], amelyen a tárgyalni kívánt technikák alapulnak. A megjelölt két módszer közötti megkülönböztetés alapja éppen az abszorpciós éltől való távolság: az EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) az élen hozzávetőlegesen 100 eV-tal túl látható oszcillációkat, míg a XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) az élhez ennél közelebbieket interpretál. Az oszcillációk eredete kvalitatíve mindkét tartományban hasonló, azonban a jel információtartalma, valamint – részben ebből fakadóan – a kiértékelés fogásai között lényeges különbségeket találunk. Egyszerűbb mivolta miatt a jelen dolgozat részletesebben az EXAFS módszerrel foglalkozik, utalva azonban, ahol ez lehetséges, az általános vonásokra.

Mind a XANES, mind az EXAFS esetében a jel nem valódi abszorpciós, hanem inkább valamiféle „belső diffrakció” jellegű folyamatból származik. Gondoljuk meg, mi történik, amikor egy, az abszorpciós küszöbnél valamivel nagyobb energiájú foton abszorbeálódik, majd ennek következtében az abszorbeáló atom kibocsát egy fotoelektront. Ha az abszorbeáló atomot annak közvetlen környezetében más atomok vesznek körül, mint pl. egy molekulában vagy a számunkra sokkal fontosabb kondenzált fázisú anyagok esetében, ak-

kor a kibocsátott elektron a környező atomokon, mint szórócentrumokon diffraktálódik. Ezen diffraktált elektronok interferálnak a primer kibocsátott elektronokkal (azaz mintegy „visszaszóródnak” az abszorbeáló atomra). E folyamat visszahat az abszorbeáló atomok állapotára, ily módon magára az abszorpció folyamatára is. A röntgenfoton energiájának növelésével nő a kibocsátott fotoelektron energiája is, a fotoelektronhoz rendelt hullámhossz pedig csökken. A diffrakció jelenségével kapcsolatos ismereteink szerint a konstruktív (destruktív) interferencia jelensége lép fel, amennyiben az atomok közötti távolság egész (félegész) számú többszöröse a hullámhossznak. Mivel a hullámhossz a röntgenfotonok energiájával változik, az interferencia a monoton csökkenő abszorpciós görbéhez hol pozitív, hol negatív járulékot ad. Ennek megfelelően  $\mu_X(E)$ -től kis amplitudójú oszcillációkat várhatunk az abszorpciós él után – ami kvalitatíve pontosan megfelel az észleléseknek. Megfigyelve a kapcsolódó ábrát, a technikák atom-specificitása is nyilvánvalóvá válik – hasonlóan a DAXS-hez, itt is fontos észrevennünk, hogy a különböző atomfajták abszorpciós élei a spektrumban jól különválaszthatók.



II.6. ábra. Egy kétkomponensű rendszer vázlatos röntgenabszorpciós spektruma



## A kiértékelés

Az EXAFS vagy XANES szignál a  $\mu_x(E)$  abszorpciós spektrumból a  $\mu_0$  háttér levonása és normálás után kapható meg:

$$\chi(E) = \frac{\mu_x(E) - \mu_0}{\mu_0}. \quad (\text{II.31})$$

$E$  a fotoelektron energiája, ami az  $E_0$  küszöbenergia megállapításának bizonytalansága miatt nem pontosan ismert, ezért illesztési paraméterként kezelik. A  $\mu_0$  háttér, ami nem más, mint a szabad atom (azaz legfeljebb gázsűrűségű atomhalmaz) abszorpciós spektruma, a gyakorlatban szintén nem mérhető kellő pontossággal, így általában magasabb rendű polinomokkal illesztik.

Az elektronhullámok „belső” diffrakciója során két jól megkülönböztethető szóródási folyamatról beszélhetünk. Az egyik az ún. *egyszeres* szórás, amelyben csak *két* atom, az abszorbeáló és a visszaszóró vesz részt, és amely így két atom pozíciójának korrelációjáról (a párkorrelációkról) hordoz információt. (Ez a szóródási jelenség analóg a standard diffrakcióval.) A másik folyamat, az ún. *többszörös* szóródás során több, az abszorbeáló atom környezetében lévő atom közreműködésével szóródik vissza az eredetileg kibocsátott (foto)-elektron a kibocsátó atomra. A többszörös szórás ilyen módon több (3,4,...) atom pozícióinak térbeli korrelációjáról hordoz információt. Az egyszeres szórás, amelynek matematikai kezelése jóval egyszerűbb, adja az EXAFS szignál döntő részét. A kisebb energiájú elektronok belső diffrakciójához kötődő XANES spektrum azonban már nem értelmezhető a többszörös szóródás figyelembevétel nélkül. Ezt azonban jelenleg csak rendkívül körülményesen, a kapcsolódó elmélet [II.21], valamint előre feltételezett próba-szerkezetek többszörös szórásának a mért spektrumhoz való iteratív közelítésével tehető meg (lásd pl. [II.22]). A továbbiakban ezért az EXAFS szignál értelmezésére szorítkozunk.

Az EXAFS amplitúdó viszonylag egyszerűen megadható analitikus formában, amennyiben feltételezzük az egyszeres szórás kizárólagos voltát, valamint azt, hogy a kibocsátott elektronhullám hullámfrontja síkhullámszerű a visszaszóró atomok szférájának távolságában. (Ez utóbbi feltétel teljesül az abszorpciós élnél legalább kb. 80 eV-tal magasabb energiájú elektronok esetében.) Ekkor [II.23]:

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} \frac{|f_j(\pi)|}{k} \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda_e}\right) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin[2kR_j + 2\delta(k) + \eta_j(k)] \quad (\text{II.32})$$

A fotoelektron hullámszáma,  $k$ , amely éppen fele a diffrakciónál megszokott hullámvektornak ( $Q$  vagy  $k$ ):

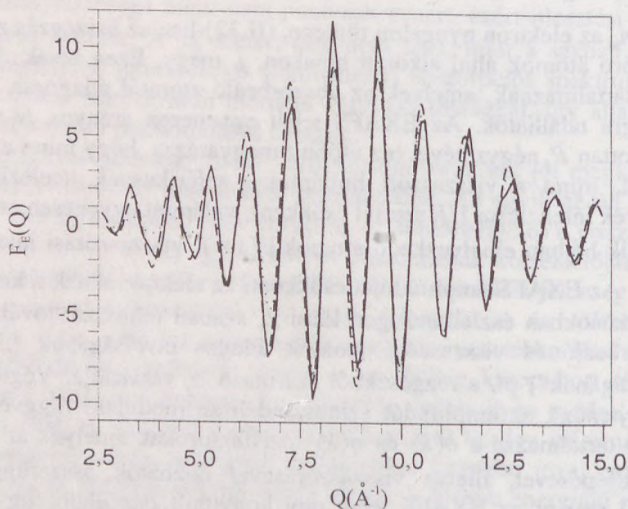
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \left[ \frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{1/2}, \quad (\text{II.33})$$

ahol  $m_e$  az elektron nyugalmi tömege. (II.32)-ben az összegzés a visszaszóró atomok által alkotott héjakon,  $j$ , megy. Ezen héjak  $N_j$  atomok tartalmazznak, amelyek az abszorbeáló atomtól átlagosan  $R_j$  távolságra találhatók. Az EXAFS tehát egyenesen arányos  $N_j$ -vel és fordítottan  $R_j$  négyzetével (ez utóbbit magyarázza, hogy mind a kibocsátott, mind a visszaszórt hullámokat szférikusnak tételezik fel, amelyek intenzitása  $1/R$  szerint csökken), valamint egyenesen arányos a  $j$ -edik héjban elhelyezkedő atomok  $|f_j(\pi)|$  visszaszórási intenzitásával. Az EXAFS amplitúdóját csökkenti az elektronoknak a kondenzált fázisokban észlelhető igen kicsi  $\lambda_e$  szabad úthossza, továbbá az abszorbeáló és visszaszóró atomok átlagos távolságának („kötéstávolságának”) pl. a rezgésekből származó  $\sigma_j$  variációja. Végül szót kell ejtenünk az amplitúdót szinuszoidálisan moduláló függvényről, amely tartalmazza a  $\delta(k)$  és  $\eta(k)$  fázisfaktorokat, amelyek az elektron kilépésével, illetve visszaszórásával hozhatók összefüggésbe. (II.32) szerint az EXAFS tehát egy bonyolult oszcilláló függvény, amelyhez minden egyes koordinációs héj egymástól eltérő periódusú szinuszhullámmal járul hozzá. Vegyük figyelembe azonban, hogy érdemi hozzájárulással csak az első néhány szféra (de főleg csak az első) rendelkezik, az elektronok erősen limitált szabad úthosszából, valamint a távolabbi héjakra vonatkozó egyre nagyobb  $\sigma_j$  értékekből kifolyólag.

Az EXAFS szignálból extrahálható szerkezeti információ a (II.32) összefüggésből kiolvasható: elvileg meghatározható az egyes szférákra vonatkozó  $N_j$  koordinációs szám, a szférák átlagos  $R_j$  távolsága az abszorbeáló atomtól, valamint  $R_j$  standard deviációja (ami  $\sigma_j$ -vel arányos). A gyakorlatban, amint az előzőleg már említést nyert, mindez csak az első, és esetleg a második koordinációs héjra hozzáférhető. Maga a kiértékelés a leggyakrabban úgy történik, hogy a (II.32)-ben



szereplő összes szerkezeti (és fázis-) paramétert illesztendő paraméternek tekintik, és addig változtatják azokat, amíg a kísérletileg meghatározott görbét a lehető legjobban meg nem közelítik. A kiértékelést a legkülönbébb számítógépes programcsomagokkal végzik, amelyek közül talán a legismertebbre hivatkozunk [II.24]. Egy tipikus mérési adatot, valamint a hozzá tartozó legjobb illesztést mutatja be a II.7. ábra [II.25]. Megjegyzendő, hogy rendezetlen kondenzált rendszerek EXAFS spektruma kevésbé szimmetrikus, valamint kevesebb értékelhető oszcillációt tartalmaz.



II.7. ábra. Kristályos Zn K-abszorpciós éléhez tartozó EXAFS spektrum

## II.8. AZ ATOMI SZERKEZET FELDERÍTÉSÉRE ALKALMAS INDIREKT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

Az ebben az alfejezetben érintett kísérleti módszerek egyike sem alkalmas a mikroszkopikus szerkezetnek a diffrakciós, vagy akár csak a röntgenabszorpcióval kapcsolatos módszerek segítségével kivitelezhető „abszolút” (vagy inkább „általános”) meghatározásra. A direkt módszerek azonban, legalábbis a bennünket érdeklő rendezetlen rendszerek esetében, túlságosan is kiátlagolt információt szolgáltatnak, a szerkezet finom részleteit nem képesek feltárni. Szerencsés esetekben

e kiegészítő információ egyéb kísérleti forrásból megszerezhető. Néhány példát sorolunk fel az alábbiakban, hangsúlyozva, hogy a lista korántsem teljes - egyedi problémákhoz egyedi megoldások esetleg más úton is találhatók.

### *Mágneses rezonancia*

A mágneses rezonancia jelensége azokban a rendszerekben észlelhető, amelyek mágneses momentummal rendelkeznek. A mágneses momentum származhat az atomok nem nulla magspinéből vagy pártalan elektronok jelenlétéből. Az előbbi esetben a jelenséget mágneses rezonanciának („Nuclear Magnetic Resonance”, NMR), utóbbiban pedig elektronspin rezonanciának („Electron Spin Resonance”, ESR), a kapcsolódó kísérleti módszereket pedig NMR-, ill. ESR-spektroszkópiának nevezik. A módszerek elméletéről és gyakorlatáról könyvtárnyi irodalom áll rendelkezésre; e munka tárgyához leginkább [II.26] illeszkedik, de bevezető jellegű leírás található [II.2]-ben is.

NMR-spektroszkópiával amorf állapotban eddig a következő izotópokat tartalmazó rendszereket vizsgálták:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$  és  $^{205}\text{Tl}$ . Az ESR-spektroszkópia betöltetlen d vagy f héjjal bíró elemekre (átmeneti- vagy ritkaföldfémekre), vagy a pártalan elektront hibahelyként tartalmazó rendszerekre (pl. felszakadt kovalens kötés), esetleg gerjesztett állapotú atomot tartalmazó rendszerre alkalmazható.

A mágneses rezonancia által nyerhető szerkezeti információt nem maga a rezonanciával kapcsolatos kölcsönhatás (az ún. Zeeman-kölcsönhatás), hanem annak a környező atomok által bekövetkező *perturbációja* hordozza. (Pl. NMR esetében ez az ún. kémiai eltolódás.) Sikeres szerkezeti vizsgálatokra példaként említhetjük a [II.27] vagy a [II.28] referenciákban közöltek. Az előbbi esetben borátüvegekben vizsgálták a B-atomok környezetének megváltozását  $\text{Na}_2\text{O}$  hozzáadásának hatására, a második esetben pedig a  $\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$  összetételű fémüvegekben tanulmányozták ugyancsak a B-atomok környezetét.

### *Mössbauer-spektroszkópia*

Az NMR-hez hasonlóan a Mössbauer-spektroszkópia *nukleáris* spektroszkópia, amely azon a felfedezésen alapul, hogy szilárd fázisban jelenlévő atomok  $\gamma$ -foton emissziója lehet visszalökődés-mentes, azaz energiavesztés nélkül. A kibocsátott  $\gamma$ -fotont egy, a vizsgálá-



landó mintában jelenlévő alkalmas mag abszorbeálja, miközben az abszorbeáló mag nukleáris energiaszintjei gerjesztődnek, az emittáló mag pedig gerjesztett állapotából alapállapotba kerül. Az emittáló és abszorbeáló magok kémiaiilag csak azonosak lehetnek (azonos izotópok), mivel a nukleáris energiaszintek élesen meghatározottak. Ha a kibocsátó és abszorbeáló magok környezete pontosan megegyezne, akkor nem volna effektus – a kibocsátott  $\gamma$ -foton energiája pontosan fedezné az abszorbeáló mag gerjesztéséhez szükséges energiát. Ha azonban a mintában található abszorbeáló mag környezete különbözik a kibocsátó magétól, akkor a gerjesztő  $\gamma$ -foton energiájánál igen kevéssel több/kevesebb energia szükséges a gerjesztéshez. (Az energia-különbség  $\pm$  néhány mm/s sebességből származó kinetikus energiával pótolható.) A rezonancia-frekvencia ezen finom eltolódásaiból lehet következtetni az abszorbeáló mag mikroszkopikus környezetére, valamint az adott rendszer mágneses tulajdonságaira. Ferromágneses anyagok esetében e két dolog szorosan összefonódik; és mivel a leggyakrabban használatos izotóp az  $^{57}\text{Fe}$ , nem meglepő, hogy a vasat tartalmazó amorf fémötvözetek („fémüvegek”) a terület legkiterjedtebben vizsgált anyagai (lásd pl. [II.29] vagy [II.30]). (A Mössbauer-spektroszkópiáról magyarul pl. a [II.31] referenciában olvashatunk.) A  $^{57}\text{Fe}$  mellett alkalmas izotópok pl. a  $^{119}\text{Sn}$ , a  $^{121}\text{Sb}$ , a  $^{125}\text{Te}$ , a  $^{129}\text{I}$ , a  $^{151}\text{Eu}$  és a  $^{169}\text{Tm}$ .

Szerkezetvizsgálati szempontból talán a legtanulságosabb a  $\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$  összetételű fémüvegek Mössbauer-spektroszkópiás tanulmányozása [II.29, II.30]. Az abszorbeáló  $^{57}\text{Fe}$  magok, attól függően, hogy hány Fe-atom veszi őket körül az első koordinációs szférában, különböző erősségű mágneses teret érzékelnek, ami jól megkülönböztethető rezonancia-spectrumokat eredményez. Ilyen módon vizsgálható ezen fémüvegekben a Fe-atomok körüli Fe-, ill. B-atomok számának koncentrációfüggése. Ez az információ kitűnően egészíti ki a diffrakciós mérésekből nyerhető adatokat.

### *Rezgési spektroszkópia*

Az ebbe a körbe tartozó infravörös (IR) és Raman-spektroszkópiákat nem alkalmazzák rutinszerűen amorf szerkezetek felderítésére. Ennek oka az effektus természetében keresendő: rendezetlen rendszerekben a rezgési szintek optikai gerjesztése csak abban az esetben nyújt értékelhető információt a lokális szerkezetről, ha a mintában olyan szerkezeti egységek találhatók, amelyek a környező amorf

mátrixtól *függetlenül* gerjeszthetők. Ez a lehetőség kizárólag relatíve bonyolult kovalens kötésrendszerekben adódik (ami az amorf rendszerek és a folyadékok nagy részét eleve kizárja). Feltétlenül megemlítendő azonban a gyakorlatban is rendkívül fontos hidrogénezett amorf Si (*a-Si:H*), amelyben rezgési spektroszkópia segítségével a H-atomok kötésviszonyai tanulmányozhatók [II.32]. A szerkezet ezen aspektusáról a diffrakciós technikák vajmi keveset tudnak nyújtani, a H-atomok anomális szórási viselkedése folytán.

## II.9. RENDEZETLENSÉG A MAKROSZKOPIKUS SZERKEZET SZINTJÉN: A KISSZÖGŰ SZÓRÁS

Az eddigiekben az atomi, mikroszkopikus szinten fellépő rendezetlenséggel foglalkoztunk, miközben – hallgatólagosan – feltételeztük, hogy vizsgált rendszereink a makroszkopikus sűrűségfluktuációk szempontjából homogénnek tekinthetők. („Mikroszkopikus” alatt az atomok közötti távolság néhányszorosán belüli fluktuációkat értjük; a makroszkopikus fluktuációk minimális mérete (néhányszor) 10 nm, ami a megszokott atomtávolságoknál nagyjából 2 nagyságrenddel nagyobb.) E munka túlnyomórészt valóban a makroszkopikusan homogén rendszerekkel foglalkozik, azonban a jelenség(ek), valamint a vizsgálati módszerek rokon vonásaiból fakadóan célszerű legalább az említés szintjén foglalkozni a makroszkopikus szerkezettel (vagy közelebbi nevén, az anyag *morfológiájával*).

A makroszkopikus rendezetlenség igen változatos formákban jelentkezhet. A legkézenfekvőbb talán az amorf (szilárd) anyagok előállításakor kialakuló üregek, *vakanciák*. Ezek elsősorban a gáztérállítása során kialakuló üregek, egyfajta „szivacsos” (makroszkopikus!) szerkezetet eredményezve, ahol a „szivacs” pórusai üresek (azaz gázfázis tölti ki őket), a szilárd részekben található homogén rendszer pedig maga az amorf anyag. (Konkrét rendszerek sokaságát, amelyekben vakanciákat észleltek, írja le a [II.33] referenciák.)

Az amorf anyagok többsége, termodinamikailag metastabil rendszerek lévén, könnyedén (pl. hőkezelés, vagy akár csak hosszas tárolás révén) kristályosítható. A kristályosodási folyamat során a homogén, mikroszkopikusan rendezetlen mátrixban egy másik önmagában homogén, azonban mikroszkopikusan rendezett (azaz kristályos) fázis alakul ki, makroszkopikus gócok formájában. E *fázisszeparáció* ugyan-



csak a makroszkopikus rendezetlenség egyik régóta ismert formája [II.34].

Folyadék (vagy akár üvegszerű) állapotú *kolloid* rendszerek szintén a makroszkopikusan rendezetlen rendszerek családjába sorolhatók, alapvetően a részecskék méretét alapul vevő klasszifikáció következményeként. A kolloidok egyes típusai, mint pl. a polimer latexek, emlékeztetnek leginkább mikroszkopikusan rendezetlen rendszerekre, hiszen esetükben, amennyiben az oldószertől (amelynek molekulái elhanyagolható méretűek a polimeréhez képest) eltekintünk, valóban egy egyszerű folyadékot kapunk – csak a részecskeátmérők nőnek meg 2-3 nagyságrenddel [II.35].

A makroszkopikus rendezetlenség tanulmányozására alkalmazott módszerek közül az optikai-, valamint elektronmikroszkópiák szolgáltatják a legközvetlenebb információt (lásd pl. [II.36]). Az esetek nagy részében azonban az inhomogenitások kisebb, nm-es nagyságrendben fordulnak elő, amelyek vizsgálata *diffrakciós* módszerekkel végezhető el.

A **II.3. fejezetben** megismert jelenségeken kívül a nagymérvű kompozíciós- vagy sűrűségfluktuációk is képesek koherens szórási jelenségek kiváltására. E szórási jelenségek az előzőekben megismertektől eltérő szórási változó tartományban, a reciprocitási relációknak megfelelően jóval kisebb  $Q$  (vagy  $k$ ) értékeknél jelentkeznek: például  $D$  átmérőjű gömb alakú objektumok (az őket tartalmazó homogén közegben) szórása  $\theta=0^\circ$  irányban maximális,  $\theta \propto \lambda/2D$  irányban pedig, ahol destruktív interferencia lép fel, minimális. (Emlékezzünk, homogén közegben a szórási intenzitás  $\theta=0^\circ$  jó közelítéssel zérus.) Erről a szögtartományról kapták nevüket a kapcsolódó diffrakciós technikák: *kisszögű szórás* („Small Angle Scattering”, SAS). Leggyakrabban a röntgen- (SAXS) és a neutroddiffrakció (SANS) használatos e tartományban.

A vakanciák, ill. a fázisszeeparáció útján keletkező inhomogenitások alakját, átlagos méretét vagy kedvező esetben (és bonyolult analízis során) a méreteloszlását lehet meghatározni [II.2,II.37]. A már említett polimer latexek [II.35] egyszerű folyadékokéra emlékeztető struktúrafaktora is meghatározható fényszórási vagy kisszögű neutronszereléssel, amelyből szerencsés esetben levezethető a kolloid méretű részecskék párkorrelációs függvénye is [II.38].

Végül megemlítendő, hogy a kisszögű szórási intenzitás szokványos analízise feltételezi, hogy a szóró részek reguláris alakúak és síma felszínűek. A gyakorlatban azonban az inhomogenitások sokszor

fraktál geometriát követnek, amely esetekben jóval bonyolultabb a kiértékelés [II.39]. (A fraktálokról bővebben lásd [II.40]-ben.)

## IRODALOM A II. FEJEZETHEZ

- [II.1] C. KITTEL: *Bevezetés a szilárdtestfizikába*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966
- [II.2] S.R. ELLIOTT: *Physics of Amorphous Materials*, (2. kiadás) Longman, Harlow(UK), 1990
- [II.3] S.W. LOVESEY: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford 1987
- [II.4] W. MARSHALL – S.W. LOVESEY: *Theory of Thermal Neutron Scattering*. Oxford University Press, Oxford 1971; G. BACON: *Thermal Neutron Diffraction*. Cambridge University Press, Cambridge 1977
- [II.5] J.-P. HANSEN – I.R. McDONALD: *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, New York 1986
- [II.6] B.E. WARREN: *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, New York 1969
- [II.7] RADNAI T.: *Magy. Fiz. Foly.* **XXVIII.**, 340 (1979)
- [II.8] J.C. DORE: *Inst. Phys. Conf. Series* **101**, 1 (1990)
- [II.9] P.H. FUOSS – P. EISENBERGER – W.K. WARBURTON – A. BIENENSTOCK: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1537 (1981)
- [II.10] T.E. FABER – J.M. ZIMAN: *Phil. Mag.* **11**, 153 (1965)
- [II.11] M.A. HOWE – R.L. MCGREEVY – W.S. HOWELLS: *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 3433 (1989)
- [II.12] J.E. ENDERBY – D.M. NORTH – P.A. EGELSTAFF: *Phil. Mag.* **14**, 961 (1966)
- [II.13] P. LAMPARTER – W. SPERL – S. STEEB – J. BLÉTRY: *Z. Naturforschung* **37a**, 1223 (1982)
- [II.14] *Id. pl.* D.K. FADDEJEW – N. FADDEJEW: *Numerische Methoden der linearen Algebra*. Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964
- [II.15] J.H. ROOT – P.A. EGELSTAFF – B.G. NICKEL: *IOP Conference Series* **81**, 71 (1986)
- [II.16] S. KUGLER – G. MOLNÁR – G. PETŐ – L. ROSTA – A. MENELLE – R. BELLISSENT: *Phys. Rev. B* **40**, 8030 (1989)
- [II.17] J-P. GABATHULER – S. STEEB: *Z. Naturforschung* **34a**, 1314 (1979)
- [II.18] A. SOPER: **MCGOFR** programme, *Rutherford Appleton Laboratory*,  
A. SOPER: *Neutron Scattering Data Analysis*. Ed. M.W. Johnson, *IOP Conference Series* **107** (1990);  
R.L. MCGREEVY – M.A. HOWE: **MCGR** programme, *Clarendon Laboratory, University of Oxford*
- [II.19] A.B. BHATIA – D.E. THORNTON: *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970)
- [II.20] J.G. KIRKWOOD – F.P. BUFF: *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951)
- [II.21] P.J. DURHAM – J.B. PENDRY – C.H. HODGES: *Sol. State Comm.* **38**, 159 (1981)



- [II.22] A. FILIPPONI – L. LOZZI – M. PASSACANTANDO – P. PICOZZI – S. SANTUCCI – M. DIOICIAUTI: *Phys. Rev. B* **47**, 8494 (1993), és a benne foglalt referenciák
- [II.23] D.E. SAYERS – E.A. STERN – F.W. LYTLE: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971)
- [II.24] NPSERC Daresbury Laboratory (United Kingdom) EXAFS Analysis Packages EXCALIB, EXBACK, EXCURV92 (1992)
- [II.25] J.D. WICKS: *Studies of Disordered Materials*. Ph.D. disszertáció, Lincoln College, Oxford University, 1993
- [II.26] J. WONG – C.A. ANGELL: *Glass: Structure by Spectroscopy*. Dekker, 1976
- [II.27] P.J. BRAY: *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications*. L.D. Pye, V.D. FRECHETTE és N.J. KREIDL (szerkesztők) Plenum Press, New York 1978
- [II.28] P. PANISSOD – I. BAKONYI – R. HASEGAWA: *Phys. Rev. B* **28**, 2374 (1983)
- [II.29] U. GONSER – R. PRESTON: *Glassy Metals II*. H. BECK és H.J. GÜNTHERODT (szerkesztők), *Topics in Applied Physics*, vol. **53** (Springer Verlag, 1983)
- [II.30] I. VINCZE: *Solid State Commun.* **25**, 689 (1978); *Nucl. Instrum. and Methods* **199**, 247 (1982);  
D. KAPTÁS – T. KEMÉNY – L.F. KISS – J. BALOGH – L. GRÁNÁSY – I. VINCZE: *Phys. Rev. B* **46**, 6600 (1992)
- [II.31] KISS I. – VÉRTES A.: *Magkémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1980
- [II.32] G. LUCOVSKY: *J. Non-Cryst. Sol.* **76**, 173 (1985)
- [II.33] H.J. LEAMY – G.H. GILMER – A.G. DIRKS: *Current Topics in Materials Science*. vol. **6**, E. KALDIS (szerkesztő) North-Holland, 1980
- [II.34] lásd pl. J. ZARZYCKI – F. NAUDIN: *J. Non-Cryst. Sol.* **1**, 215 (1969)
- [II.35] R.H. OTTEWILL: *Progr. Colloid Polym. Sci.* **67**, 71 (1980)
- [II.36] G. PETŐ – Z. HORVÁTH – O. GEREKEN – L. PUSZTAI – F. HAJDÚ – E. SVÁB: *Phys. Rev. B* **50**, 539 (1994)
- [II.37] A. GUINIER – G. FOURNET: *Small-Angle Scattering of X-rays*. Wiley, New York 1955
- [II.38] G. TÓTH – L. PUSZTAI: *J. Phys. Chem.* **96**, 7150 (1992)
- [II.39] H.D. BALE – P.W. SCHMIDT: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984)
- [II.40] B.B. MANDELBROT: *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, 1982

### III. SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓK

Kondenzált fázisok szerkezeti viszonyainak atomi, molekuláris szintű modellezésére két alapvető számítógépes szimulációs technika létezik. Ezek a numerikus módszerek a sokrészecskéből álló rendszerek statisztikus mechanikai elméletén alapszanak. A *sztochasztikus Monte Carlo (MC) módszer* a *Gibbs-féle sokaságoknak* megfelelően járja be a lehetséges állapotokat, míg a szigorúan determinisztikus *molekuláris dinamika (MD)* a rendszert alkotó részecskék mozgásegyenleteinek a megoldásával időben követi a modell viselkedését. E két alapvető megközelítésnek ma már számos megvalósítása lehetséges, amelyek a vizsgálandó anyag sajátosságait kihasználva a kívánt jellemzőket takarékos módon tudják meghatározni.

A számítógépes szimulációk nagyon sokféle célra használhatók. Az egyik legfontosabb közülük a rendezetlen szerkezetek vizsgálatának a lehetősége. A számítás során ugyanis az egyes részecskék térbeli pozícióját – és MD szimulációk esetében sebességeit – pontosan ismerjük, aminek alapján a kísérleti vizsgálatok struktúrafüggvényeit vagy tetszőleges egyéb a szerkezetet jellemző függvényt, diagramot határozhatunk meg. A következő viszonylag részletes ismertetés indoka, hogy – tudomásunk szerint – még nem jelent meg magyar nyelven ilyen munka. Így is csak a legalapvetőbb elvi és technikai jellemzők számbavételére szorítkozunk. A további részletekre kíváncsi forduljon ALLEN és TILDESLEY könyvéhez [III.1], valamint ugyanezen szerzők által szerkesztett újabb összefoglalóhoz [III.2], amelyek e módszerek elvi alapjaival és praktikus részleteivel foglalkoznak. Megemlítenéd még EVANS és MORRIS összefoglaló műve [III.3], amelyben néhány alapvető levezetés részletesen is megtalálható, továbbá a nemegyensúlyi algoritmusok is viszonylag nagy terjedelemben kaptak helyet. (A részletes hivatkozásoktól e fejezet során nagyrészt tartózkodunk, hiszen a fenti referenciákban bőséges és korszerű forrást talál az érdeklődő.)



## III.1. ÁLTALÁNOS JELLEMZŐK

### III.1.1. A KÖLCSÖNHATÁSOK MODELLEZÉSE

A számítógépes szimulációk kiindulási pontja a rendszert alkotó részecskék kölcsönhatásainak a modellezése. Jelenleg egyre nagyobb erőfeszítések történnek abban az irányban, hogy a termodinamikai peremfeltételeknek (pl. véges hőmérsékletnek és nyomásnak) megfelelő makroszkopikus körülmények között is kvantummechanikai igényességgel modellezhessünk kondenzált fázisokat. Különösen fontos ez azokban az esetekben, amikor a kötésviszonyok egyszerű ionos vagy diszperziós kölcsönhatásokkal nem írhatók le. A kölcsönhatások meghatározzák a struktúrát, de utóbbi változása is visszahat az erők finomabb részleteire.

A kvantum Monte Carlo eljárások már két évtizede jelen vannak speciális, csak így megválaszolható kérdések esetére. (Például szabad elektron szolvatációja.) Újabban időfüggő számítási lehetőségek is megjelentek. Ezeket a – rendkívül gépidőigényes – módszereket az irodalomban *ab initio* molekuladinamikának szokták nevezni (lásd pl. [III.3]). Mi a továbbiakban nem foglalkozunk velük, egyrészt, mert nincs tér e – meglehetősen komplex módszereknek – az ismertetésére; másrészt csak speciális tulajdonságú rendszerekre lehet őket jó hatásfokkal alkalmazni.

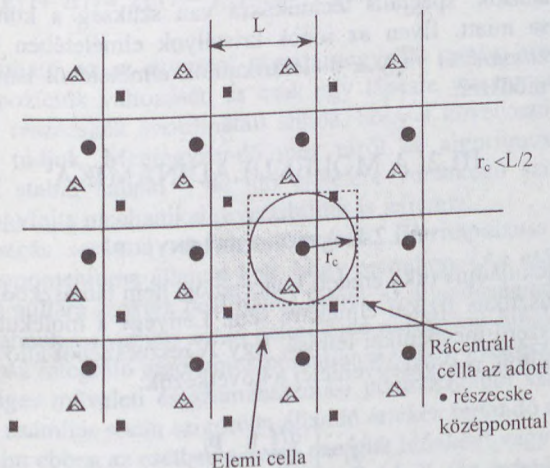
Sok esetben az alapvető szerkezeti viszonyok felderítésére elegendő a klasszikus mechanikán alapuló közelítés, amely nagyságrendekkel takarékosabb számításokat tesz lehetővé, mint az igényesebb kvantummechanikai algoritmusok. Kondenzált rendszerekben két részecske kölcsönhatását befolyásolja a többi szomszéd jelenléte, ami még klasszikus közelítésben is többtest-potenciálok használatát kívánná meg. Ez rendkívül megnöveli a számítások időigényét, ezért általában ún. *effektív párpotenciálokat* használunk, amelyek a kondenzált fázisban érvényes energiaviszonyokat bontják fel páronkénti járulékok összegére.

Ilyenformán e párpotenciálok a számítás bemenő paraméterei, amelyeket egyéb forrásból kell beszerezni. A legáltalánosabb, hogy kvantumkémiiai számítások potenciálfelületeire történő görbeillesztéssel közelítjük a kondenzált fázisban uralkodó kölcsönhatási viszonyokat. Sok esetben azonban pontosabb és egyszerűbb függvényeket kapunk, ha az anyag szilárd kristályának a tulajdonságait használjuk fel a párpotenciálok paramétereinek a meghatározására. Alkáli-haloge-

nidek vagy szénhidrogén-molekulák széles körben használt modelljei is így készültek.

### III.1.2. SZÁMÍTÁSI IDŐT MEGTAKARÍTÓ TECHNIKÁK

Mivel csak homogén fázisokkal foglalkozunk a számítógépes szimulációknak azokat a lehetőségeit ismertetjük, amelyekkel tömbfázisbeli tulajdonságokat lehet vizsgálni. A számításban alkalmazható részecskeszám viszont korlátozott ( $N=10^2-10^6$ ), ezért a felületi effektusok elkerülésére a rendszert önmaga eltoltjaival vesszük körül a tér minden irányából. A *periodikus peremfeltételeknek* (III.1. ábra) a megvalósítása ugyan némi translációs periodicitást kényszerít az izotrop rendszerekre is, de nagyobb részecskeszám esetén ez a hatás már nem jelentős. Ha rendszerünk kristályos, akkor az elemi cella többszörösét vesszük körül a kristály szimmetriájának megfelelően az eltolt cellamásolatokkal. Folyadékokra a központi doboz egy kocka szokott csak lenni, amiben kiindulásként a részecskék egy egyszerű köbös elrendeződés rácspontjaiból indulnak.



III.1. ábra. Szemléltető a minimum image konvenció működéséhez (a részletes magyarázatot lásd a kapcsolódó szövegrészeknél)

A kölcsönhatások számítása a szimulációs algoritmusok leghosszabb része, ezért az itt elért időmegtakarítások a legfontosabbak. A rövid távú kölcsönhatásokat egy számítástechnikailag nagyon egyszerű



rű, angolul *minimum image*-nek (MI) nevezett módon lehet meghatározni (a MI értelmezését segíti a III.1. ábra). Ez azt jelenti, hogy egy adott részecske koordinátáját mint a térben végtelen, periodikus rendszer egy cellájának középpontját tekintjük, s csak azokkal a további részecskékkal való kölcsönhatását vesszük figyelembe, amelyek a rácentrált (azaz az adott részecskét középpontnak tekintő) cellán belül találhatók. Nyilvánvaló, hogy a középponttal együtt mindig éppen  $N$  részecske található minden ilyen cellában. Rövid távú erők esetén, ha a rendszer több száz vagy több ezer részecskét tartalmaz, akkor az MI módszer  $N-1$  szomszéd részecskéjét sem szükséges mind igénybe venni. Elegendő egy közelebbi távolságnál levágni (*cut-off*) a további lehetséges kölcsönhatásokat, mivel a távolabbiak szerepe elhanyagolható, számuk viszont a távolság négyzetével növekszik. További takarékoskodásra ad lehetőséget a szomszédlista (*neighbour list*), amely számontartja a levágási távolságon belüli, illetve ahhoz közeli részecskéket, amelyek a kölcsönhatás szempontjából szóba jöhetnek. Ezt a listát ugyanis nem kell minden lépésben újraszervezni.

Hosszú távú erők esetében mint, a töltés-töltés vagy töltés-dipólus kölcsönhatások, speciális technikákra van szükség a konvergencia biztosítása miatt. Ilyen az ionos kristályok elméletében bevezetett *Ewald szummázás* vagy a dielektrikumok elméletéből ismeretes *reakcióter* módszer.

## III.2. A MOLEKULADINAMIKA

### III.2.1. A MÓDSZER LÉNYEGE

A molekuladinamika eredeti koncepciója nem támaszkodik semmilyen statisztikus fizikai elméletre sem. Lényege a molekuláris rendszer egyszerű mechanikai leírása. Egy  $N$  részecskéből álló zárt rendszer hamiltoni mozgásegyenletei a következők:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right) = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= - \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = \mathbf{F}_i,\end{aligned}\tag{III.1}$$

ahol  $m_i$ ,  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  és  $\mathbf{F}_i$  rendre az  $i$ -edik részecske tömege, impulzusa, pozíciója, valamint a többi részecskéktől származó összes ráható erő.





hogy az erők a részecskék pozícióinak bonyolult hatványai szerint változnak. A nemlineáris dinamikai rendszerek azonban rendkívüli érzékenységet mutatnak a kezdeti értékekben meglevő csekély különbségekre. Ezek a különbségek exponenciálisan növekednek az időben, így kezdetben szomszédos trajektóriák rövid időn belül nagyon távol kerülnek egymástól. Mivel a rendszer térfogatának korlátozottsága nem engedi meg a minden határon túlmenő távolodást, hanem visszafordítja a trajektóriákat, azok ennek eredményeként hamarosan összekeverednek. Ez a trajektóriakeveredés az oka, hogy hiába ismerjük pontosan a kezdeti feltételeket, a rendszer későbbi viselkedéséről csak valószínűségi megállapításokat tehetünk. A tapasztalat szerint a tipikus molekuladinamikai rendszerek *ergodikusak*, sőt *keveredők*, ami biztosítja, hogy ugyanarra a modellre azonos eredményeket kapjunk az MC és az MD szimulációból is, függetlenül utóbbi kiindulási állapotától.

### III.2.2. TERMODINAMIKAI PEREMFELTÉTELEK

A (III.1) egyenletnek megfelelő rendszer a Gibbs-féle sokaságok közül a mikrokanonikusnak felel meg, azaz a részecskeszám,  $N$  mellett a térfogat,  $V$  és a belső energia,  $E$  rögzítettek. Más állapotjelzőket (pl. a nyomást vagy a hőmérsékletet) is rögzíteni lehet, ha azok kifejezhetők a részecskék pillanatnyi mechanikai tulajdonságaiból. A nyolcvanas évek legfontosabb szimulációs újítása, hogy egész sor termodinamikai peremfeltételt lehet megfogalmazni *determinisztikusan* a rendszer mozgásegyenleteiben. A (III.1) egyenlet második tagját a következőképpen írva:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \alpha \mathbf{p}_i, \quad (\text{III.4})$$

az utolsó tagon keresztül szabályozni lehet a rendszer összkinetikus energiáját. Megkövetelve a  $\sum \dot{\mathbf{p}} \mathbf{p} = 0$  (azaz  $dT/dt=0$ ) feltételt:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \mathbf{p}_i}{\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2}. \quad (\text{III.5})$$





algoritmusok mind a Hamilton-elv, mind a Gauss-elv segítségével származtathatók. Részletes ismertetésük azonban meghaladná terjedelmi korlátainkat.

A hőmérsékleten kívül igen fontos a külső nyomásnak a peremfeltételként való rögzítése is. Mivel a rendszer pillanatnyi nyomása megadható a részecskék mechanikai tulajdonságainak az ismeretében, a korábbiakhoz hasonló algoritmus szerkeszthető. (Valójában ez volt az első nem mikrokanonikus MD algoritmus.) A nyomásnak nem kell feltétlenül izotropnak lennie. Szilárd fázisok átalakulásainál fontos a nemdiagonális feszültségek fellépte miatt bekövetkező módosulátváltozás. A következő mozgásegyenletek ergodikus esetben az izoterm-izobár eloszlásnak megfelelően generálják a rendszer állapotait. Lehetővé teszik a szilárd kristály szimmetriájának a megváltozását is.

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0), \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - (\eta + \alpha \mathbf{I})\mathbf{p}_i, \\ \dot{\alpha} &= \nu_T^2 \left( \frac{T(t)}{T_0} - 1 \right), \\ \dot{\eta} &= \frac{\nu_p^2}{NkT_0} V(\mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_0), \\ \dot{\mathbf{h}} &= \eta \mathbf{h}.\end{aligned}\tag{III.7}$$

A fenti egyenletekben  $\mathbf{h}$  az elemi cella vektoraiból képzett tenzor,  $\mathbf{h}=(\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c})$ .  $\mathbf{R}_0$  a rendszer tömegközéppontja,  $\eta$  a feszültségi tenzor,  $\mathbf{P}_0$  a külső nyomás tenzora,  $\mathbf{P}$  pedig a rendszer nyomása.  $\mathbf{I}$  az egységtenzor, a (III.5) egyenlet  $Q$ -ját itt a szokásos  $\nu_T^2$  alakban adtuk meg, mivel  $Q$  dimenziója:  $[s^2]$ . A térfogat  $V = \mathbf{c} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = \det(\mathbf{h})$ ,  $\nu_p^2$  pedig a nyomás visszacsatolási érzékenységet határozza meg.

A fentiekben ismertetett típusú algoritmusoknak és alkalmazásaiknak mára már széles irodalma van, amivel mi nem kívánunk többet foglalkozni (lásd [III.1-3] hivatkozásokat). Végezetül csak annyit jegyzünk meg, hogy az MD módszer általában előnyösebb a következőkben tárgyalandó Monte Carlo eljárásnál, mert időfüggő folyamatok tanulmányozására is alkalmas. Nemegyensúlyi rendszereket, amelyekre nem rendelkezünk a Gibbs-féle sokaságok analógonjaival, pedig csak dinamikai értelemben lehet definiálni és modellezni. (Ezek

az ún. NEMD, „Non Equilibrium MD” algoritmusok.) A fenti elvi előnyökön kívül számítástechnikailag is gazdaságosabb az MD, ha a számítás parallel-processzoros gépen történik.

### III.3. A MONTE CARLO MÓDSZER

A molekuláris dinamika sztochasztikus párja a Monte Carlo módszer, amely nevét a kaszinóiról híres városról kapta. Az eljárás elengedhetetlen része ugyanis a *véletlen szám*, amelynek klasszikus mechanikai előállítója a rulett. Numerikus kísérletekben valamilyen speciális algoritmust használunk véletlen számok előállítására. Ez a számhalmaz ugyan egy determinisztikus, periodikusan ismétlődő számsor, de ha elegendően hosszú és finoman osztott, valamint minden lényeges statisztikai próba szempontjából kielégítően viselkedik, akkor úgy használható, mint egy valószínűségi véletlen számhalmaz. (Számítógépek matematikai könyvtárainak manapság már elengedhetetlen része egy ilyen rutin.)

Az alapfelgondolás lényege a következő. Legyen  $R(\xi)$  a rendszer valamilyen mérhető fizikai mennyisége, amely a rendszer  $\xi$  mikroállapotainak függvénye. Az  $F$  mennyiség várható értékét a

$$\langle F \rangle = \int F(\xi) P(\xi) d\xi \quad (\text{III.8})$$

összefüggés határozza meg, ahol  $P(\xi)$  a rendszer valószínűségi sűrűségfüggvénye a mikroállapotok felett.

A leggyakrabban alkalmazott *kanonikus* [vagy  $(N, V, T)$ ] sokaság esetében pl. az előbbi egyenletben szereplő fizikai mennyiség lehet egy folyadék belső energiája. Mivel a rendszer kinetikus energiája ebben az esetben ismert, az  $U$  potenciális energiának a várható értékét kell meghatározni a rendszert alkotó  $N$  részecske konfigurációjának  $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  függvényeképpen:

$$\langle U \rangle = \int U(\mathbf{r}^N) P(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N, \quad (\text{III.9})$$

ahol a valószínűségi sűrűségfüggvény,

$$P(\mathbf{r}^N) = \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] / Z, \quad (\text{III.10})$$



$\beta=1/kT$ ,  $Z$  pedig a konfigurációs kanonikus állapotösszeg,

$$Z = \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N. \quad (\text{III.11})$$

A (III.9) integrált szummával közelíthetjük, ha feltételezzük, hogy a figyelembe vett egyenletes elhelyezkedésű osztópontok  $M$  száma elegendően nagy (az  $\mathbf{r}^N$  jelölést a továbbiakban  $i$ -re egyszerűsítve):

$$\langle U \rangle \cong \frac{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)] U(i)}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)]}. \quad (\text{III.12})$$

Beláthatjuk azonban, hogy még a jelenlegi számítógépes kapacitások sem teszik lehetővé  $M$  elegendően nagyra választását, hiszen kondenzált rendszerekre a szisztematikusan generált eloszlások túlnyomó többsége nem ad járulékot  $Z$  vagy  $U$  értékéhez.

Hogy az *elvégezhetően sok*  $m$  számú konfiguráció által meghatározott összefüggés ne adjon bizonytalan értékeket, bevezették a súlyozott mintavétel módszerét, amely az integrálok szempontjából meghatározó konfigurációkból történő válogatást jelenti. Az ehhez szükséges súlyfüggvény optimális választása függ a számítandó fizikai mennyiségtől. A gyakorlatban azonban szinte kizárólagosan a következő formát alkalmazzák:

$$P(i) = \frac{\exp[-\beta U(i)]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)]}. \quad (\text{III.13})$$

A (III.9) egyenlet az elmondottak alapján a következő összefüggéssel helyettesíthető:

$$\langle U \rangle \cong \frac{\sum_{i=1}^m \exp[-\beta U(i)] U(i) [P(i)]^{-1}}{\sum_{i=1}^m \exp[-\beta U(i)] [P(i)]^{-1}}. \quad (\text{III.14})$$

A  $P(i)$  súlyfaktornak a (III.13) összefüggésnek megfelelő választása alapján egyszerűen:

$$\langle U \rangle \cong \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m U(i). \quad (\text{III.15})$$

A (III.13) egyenlet által meghatározott eloszlásnak megfelelő mintavétel végrehajtását a sztochasztikus folyamatok elméletéből ismert *Markov-lánc* segítségével tehetjük meg. (Akkor beszélünk Markov-folyamatról, ha a rendszer pillanatnyi állapotának ismerete elegendő a következő állapot meghatározásához; magyarul, ha nincs memóriája a folyamatnak.) Meg lehet mutatni, hogy  $m$  egymást követő állapot után a Markov-láncban egy fizikai mennyiség várható értékét valóban a (III.15) összefüggésnek megfelelően adhatjuk meg. A hiba  $o(m^{-1/2})$  rendű, azaz a lánc (a szimuláció) hosszával csökken.

A Markov-lánc szerinti mintavétel formális tárgyalása helyett az algoritmusnak csak a gyakorlati megvalósulását ismertetjük. Válaszunk valamilyen kiindulási konfigurációt, amely a rendszer  $i$ -edik állapotát jelenti! Egy részecskét (véletlenszerűen vagy szabályos ciklusokban) kiválasztunk, és – célszerűen egy rácentrált  $L$  élhosszúságú kockában – véletlen irányba és távolságba elmozdítunk. (Molekula esetében még forgatjuk is.) A keletkezett új konfigurációt az  $i+1$ -edik állapotnak fogadjuk el, ha  $U(i+1) \leq U(i)$ . Ha  $U(i+1) > U(i)$ , akkor csak  $\exp[-\beta(U(i+1) - U(i))]$  valószínűséggel tesszük ezt, olyan módon, hogy az említett faktort egy 0 és egy 1 közé eső, egyenletes eloszlású  $R$  véletlen számmal hasonlítjuk össze. Ha  $R \leq \exp[-\beta(U(i+1) - U(i))]$ , akkor a konfigurációt ugyancsak elfogadjuk, egyébként viszont elvetjük. Egy empirikus szabály szerint az elmozdítás hosszára ( $l$ ) olyan értéket célszerű választani, hogy kb. minden második mozdítási kísérletet fogadjon el a procedura. (A túl sok sikeres mozdítás a konfigurációs tér nem tökéletes letapogatásának a veszélyét hordozza. A nagyon nagy mozdítások e letapogatás érdemi minőségét már nem javítják, a számítás hosszát viszont növelik.)

Ugyanezen a módon dolgoznak az MC szimulációk egyéb sokaságok eseteiben is. A különbség az eltérő Boltzmann-faktorok megvalósításából származik. Az izoterm-izobár sokaság valószínűségi sűrűségfüggvénye:



$$P(i) = \exp[-\beta(U + pV(i))]/\Pi \quad (\text{III.16})$$

ahol  $\Pi(N, p, T)$  a megfelelő állapotösszeg. A nagykanonikus esetre pedig:

$$P(i) = \exp[-\beta(U(i) - \mu N(i))]/\Xi, \quad (\text{III.17})$$

ahol  $\Xi(\mu, V, T)$  a nagykanonikus állapotösszeg. Mikrokanonikus rendszert is lehet szimulálni MC módszerrel. A sűrűségfüggvény

$$P(i) \approx \frac{(E - U)^{3N/2-1} \Theta(E - U)}{Q_M(N, V, E)}, \quad (\text{III.18})$$

ahol  $\Theta$  a Heaviside-féle lépcsőfüggvény,  $Q_M$  pedig a mikrokanonikus állapotösszeg.

Az előző bekezdésben ismertetett sokaságok közül a nagykanonikus szimuláció ismerete e munka szempontjából nem túl lényeges, mivel nem érdemes nagykanonikus sokaságot választani, ha csak szerkezeti információra vagyunk kíváncsiak. (A nagykanonikus szimuláció során ugyanis részecskék véletlenszerű elvétele és hozzáadása is meg kell történjen, ami sűrű rendszerekre már csak igen rossz hatásfokkal vagy egyáltalán nem kivihető, különösen, ha nem gömb-szimmetrikus részecskék alkotják a rendszert.) Az  $(N, p, T)$  számítás során a részecskék koordinátáin kívül a rendszer térfogatát is változtatni kell. Ennek legkézenfekvőbb módja, ha a részecskék abszolút koordinátáit helyettesítjük relatívokkal oly módon, hogy normáljuk őket a kocka alakú doboz élhosszával  $\tau = \mathbf{r}/L \equiv (x/L, y/L, z/L)$ . Amikor a rendszer a Markov-lánc során egy következő állapotba lép, a relatív konfigurációkat jellemző vektorral együtt a minta hossza, és ezáltal a térfogata is változhat. (Ezt szintén általánosítani lehet a (III.7) egyenletben megfogalmazottak analógiájára.)

A Monte Carlo módszer előnye, hogy nem szükséges az erők meghatározása, ami kényelmessé és egyszerűvé teszi az algoritmust. Ezenkívül speciális rendszereknél egyedi, egészen egyszerű mintavételi megoldásokat is lehetővé tesz, amelyek az állapotok idő szerinti függetlensége miatt csak sztochasztikusan végezhetők el.

### III.4. A FORDÍTOTT MONTE CARLO MÓDSZER

Az előbbi két szimulációs technika esetében a kölcsönhatási függvények ismeretében számítottuk rendszereink szerkezeti tulajdonságait. A fordított Monte Carlo módszer (angol rövidítése RMC) azonban nem használ kölcsönhatási függvényeket. A bemenő információ ebben az esetben az előbbi fejezetben már tárgyalt *mért* párkorrelációs függvény. Az RMC módszer neve – hogy tudniillik fordított – arra utal, hogy a szimuláció során a párkorrelációs függvényt közelíti egy, az előbbieken ismertetett MC algoritmussal teljesen analóg minimalizációs procedúra során.

A fordított Monte Carlo szimuláció kifejlesztésekor a kísérleti (leginkább diffrakciós) adatokkal konzisztens szerkezeti modellek (háromdimenziós részecskeeloszlások) előállítására a vizsgált rendszer fizikai-kémiai tulajdonságaitól lehetőleg független módszer megalkotása volt a fő cél. („Konzisztencia” alatt az értendő, hogy a részecskeeloszlásoknak a kísérleti adatokkal megegyező típusú függvényei a kísérleti hibák határain belül megegyezzenek a mért adatokkal.) Ennek érdekében az RMC a kísérleti adatokat – amint azt rövidesen látni fogjuk – *közvetlenül*, a számítás során folyamatosan mint *bemenő adatokat* alkalmazza.

A módszer alkalmazásakor feltételezzük, hogy a kísérletileg előállított struktúrafaktor (lásd **II. fejezet**) csak statisztikus hibákat tartalmaz, amelyek eloszlása a normál eloszlást követi. Ezek után a kitűzött cél pl. a következő algoritmus segítségével valósítható meg [III.5]:

- i) *A kiindulási részecskeeloszlás (konfiguráció) létrehozása.* A kiindulási állapot lehet valamilyen kristályrács, vagy teljesen véletlenszerű, vagy akár valamilyen számítógépes szimuláció (MC, MD, RMC) eredménye. Kiszámítjuk a kiindulási konfiguráció párkorrelációs függvényét, majd ebből – ha szükséges – az  $\chi(Q)$  struktúrafaktort, valamint az – esetleges – egyéb olyan mennyiségeket, amelyeket a számítás során kísérleti adatokhoz kívánunk hasonlítani. Az iniciálás végső lépéseként kiszámítjuk azt a mennyiséget, amellyel a modellezett és mért adatok eltérését jellemezhetjük:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{m_x} \frac{[Y^C(X_i) - Y^E(X_i)]^2}{\sigma^2}, \quad (\text{III.19})$$



ahol  $m_X$  a mérési pontok száma,  $\sigma$  a (feltételezett) kísérleti hibákkal arányos mennyiség,  $Y(X)$  pedig a mért (és összevetésre felhasználni kívánt) függvény. (A diffrakciós technikáknál maradvány lehet  $S$ ,  $F$ , vagy akár  $g$ ,  $X$  pedig  $Q$  vagy  $r$ .) A  $C$  és  $E$  felső indexek a „számított”, ill. „mért” mennyiségeket jelölik. Természetesen lehetséges több, akár egymástól különböző mérési adat illesztése; ebben az esetben az egyes  $\chi^2$ -eket célszerűen (pl. a kísérleti adatok különböző megbízhatóságának megfelelően) súlyozzuk.

- ii) *Egy részecske (véletlenszerű irányba és távolságra történő) elmozdítása.* Ezzel a lépéssel egy új konfiguráció jön létre, amelyre kiszámítjuk  $\chi^2$  aktuális értékét, amelyet  $\chi^2_n$ -nel jelölünk.
- iii) *A régi és új konfigurációra vonatkozó  $\chi^2$ -ek összehasonlítása.* Ha az új konfiguráció  $\chi^2$ -e kisebb, mint a megelőzőé, azaz az új konfiguráció megfelelő fizikai mennyisége közelebb van a mért adatokhoz, mint a mozdítás előtt, akkor a lépést elfogadjuk, azaz a véletlenszerű elmozdítással létrehozott új konfigurációt megtartjuk. Ellenkező esetben a mozdítást  $\exp[-(\chi_n^2 - \chi_o^2)/2]$  valószínűséggel fogadjuk el, a normáloszlásnak megfelelően. (Az  $o$  alsó index a mozdítást megelőző állapotra utal.)
- iv) *ii)-től addig ismételjük az eljárást,* amíg  $\chi^2$  el nem ér egy egyensúlyi értéket, amely körül oszcillál.

Látható, hogy az RMC tetszőleges számú kísérleti függvényt képes modellezni – adott esetben akár egy többkomponensű rendszer egyetlen mért struktúra faktora alapján is szolgáltat parciális párkorrelációs függvényeket. Ez igen lényeges előny a hagyományos módszerekkel (lásd **II. fejezet**) szemben, ugyanakkor fel kell hívnunk a figyelmet a túl részletes következtetések levonásának veszélyeire.

Az RMC módszer, mint ahogy az a fenti sémából is kiviláglik, háromdimenziós információt szolgáltat, szinte kizárólag egydimenziós (távolságfüggő) információ alapján. [XANES, tehát háromrészecskekorrelációkat is tartalmazó, adatok (**II. fejezet**) modellezésének kidolgozása folyamatban van.] Ilyen esetekben mindig felmerül egy adott módszer – jelen esetben az RMC – *egyértelműségének* kérdése, azaz hogy hány olyan egymástól jelentősen különböző szerkezeti mo-

dell létezik, amelyek struktúrafüggvényei a kísérleti hibán belül közelítik a mérési adatokat.

A problémát elméletileg is, és a modellszámítások szintjén is közelítették. HENDERSON [III.6] nyomán EVANS [III.7] mutatta meg, hogy ha egy rendszer struktúráját teljes egészében kéttest-kölcsönhatások határozzák meg (amint pl. a számítógépes szimulációk többségében), akkor a párkorrelációs függvényből is egyértelműen következnek a magasabb rendű korrelációs függvények. A modellszámítások [III.8] azt vizsgálták, hogy standard, csak kéttest-kölcsönhatásokkal dolgozó MC szimulációkkal előállított részecskeeloszlások párkorrelációs függvényeit modellező RMC számítások hogyan adják vissza az MC által nyújtott magasabb rendű korrelációkat. Az elméleti jóslatokkal megegyezően az MC és RMC konfigurációk kitűnően egyeztek. Irányított kölcsönhatásokkal rendelkező rendszerek RMC vizsgálataiban kétséget kizáróan megmutatták, hogy általános esetben több, jól elkülöníthető szerkezeti modell is tartozhat (hibán belül) ugyanazon mérési adathoz (lásd pl. amorf Si, [III.9]). Ez is óvatosságra kell hogy intsen az RMC eredmények interpretációját illetően.

A fordított Monte Carlo módszer részletes taglalására nem módszertani újszerűsége, hanem gyakorlati alkalmazhatósága ad alapot. Tudomásunk szerint a jelenleg alkalmazott technikák közül az RMC az egyetlen, amely a diffrakciós adatokkal konzisztens szerkezeti modelleket képes generálni, a vizsgált rendszer kémiai-fizikai természetétől függetlenül. (Miközben tudatában kell lennünk annak az előzőekben taglalt problémának, hogy nem minden RMC szerkezeti modell reprezentálja a valóságos viszonyokat, lásd egyértelműség kérdése.) Ennek megfelelően az e munka keretében később ismertetendő konkrét szerkezetek jelentős részét is a fordított Monte Carlo technika alkalmazásával állították elő.

### III.5. EGYÉB SZERKEZETI MODELLEK

Az előzőekben a mikroszkopikus szerkezetet vagy valamilyen fizikai modell (kölcsönhatási potenciál), vagy közvetlenül a mérési (diffrakciós) adatok alapján modelleztük. Feltétlenül meg kell említenünk azokat a modelleket, amelyeket ugyan főleg számítógéppel generálnak, és ezért kerültek ebbe a fejezetbe, azonban pusztán egy feltételezett szerkezeti alapegység többé-kevésbé véletlenszerű sorozatos



egymáshoz illesztésével hoznak létre. E modellek nem elsősorban a rövid távú (első koordinációs szférán belüli) szerkezet megismerését hivatottak elősegíteni, hiszen ezt nagyrészt eleve a modellekbe táplálják, hanem a közép-, illetve hosszú távú rendezettségéről próbálnak információt nyújtani. Az alábbiakban a két alapmodellt ismertetjük röviden.

Az irányított kölcsönhatások nélküli sűrű rendszerek, alapvetően az amorf fémötvözetek (v. fémüvegek) szerkezetének leírására vezették be a „*merev gömbök szoros, véletlenszerű pakolással*” („Dense Random Packing of Hard Spheres”, DRPHS) típusú modelleket [III.10]. Ez, mint az elnevezés is jelzi, nem más, mint merev (azaz jól elhatárolt térfogattal rendelkező) gömbök, mint pl. a csapágygolyók, bizonyos – célszerűnek tűnő, de önkényes – szabályok szerint „összetapasztott” rendszere. Eleinte e modelleket még nem számítógéppel, hanem valóságos golyókból (és közöttük ragasztóval, hogy rögzíteni lehessen) állították elő, a véletlenszerűséget egyszerűen a golyók összerázásával vezetve be. (Lásd pl. FINNEY 7934 golyóból álló modelljét [III.11]; vegyük észre, hogy ez az eljárás igen közeli rokona a merev gömbök Metropolis-féle Monte Carlo szimulációjának.) E modelleknek vizsgálták a térkitöltését, meghatározták párkorrelációs függvényét, és, mint a legfontosabb újdonság, egyszerűen kiemelték belőlük jellemzőnek tartott részleteket. A kísérleti eredmények egyes elemeit már ezekkel a primitív modellekkel is sikerült leírni (pl. a fémüvegek párkorrelációs függvényének karakterisztikus kettős második maximumát), azonban pl. a valós rendszerek sűrűségét hibásan adták vissza. A DRPHS modellek legnagyobb sikereiket egyes kétkomponensű amorf fémötvözetek szerkezetének tanulmányozása kapcsán aratták, amikor is a kisméretű félfém (metalloid, pl. B, P) atomokat a nagyobb méretű átmenetifém (pl. Ni) atomok által hagyott üregekbe helyezték. Ezen a módon néhány diffrakciós eredményt az akkori viszonyok szerint meglepő pontossággal reprodukáltak [III.12].

A szerkezeti egységek véletlenszerű pakolásának módszere a leghatékosabban kétségkívül az atomrácsos amorf anyagok szerkezetvizsgálata során használatos. Ezen rendszerek irányított (kovalens) kötésekkel összekötött atomok végtelen halmazának (azaz egyetlen óriásmolekulának) tekinthetők. Ebben a halmazban az első szomszédok helye és egymáshoz viszonyított elhelyezkedése (kötésszög) – a kovalens kötés szigorúsága folytán – jól meghatározott, azonban az első koordinációs szférán túl a szerkezet nem jósolható. A kiszámíthatatlanság oka a szerkezeti egységek (központi atom + első szomszédok

együttese) nem szabályos egymáshoz illesztése. E szerkezeti egységek leggyakrabban tetraéderes szerkezetűek ( $\text{SiO}_4$  az amorf szilikátokban,  $\text{As}_4$  és  $\text{P}_4$  az amorf arzénban, illetve foszforban,  $\text{X}_5$  vagy inkább  $\text{XX}_4$  az amorf félvezetőkben (a-C, a-Si, a-Ge), de lehetnek ettől eltérőek is (pl.  $\text{BO}_3$  az amorf  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ban).

Az első ilyen „folytonos véletlenszerű hálózat” (Continuous Random Network, CRN) típusú szerkezeti modell ZACHARIASEN mechanikus  $\text{SiO}_2$ -modellje volt, még 1932-ből [III.13]. E kísérlet olyannyira sikeresnek bizonyult, hogy azóta igazából a tetraéderes szerkezeti egységekből felépülőnek tekintett anyagok modelljei mind a Zachariasen-féle modell leszármazottjai – természetesen az utóbbi 20 évben már számítógép által generált modellekről van szó. Talán érdemes még egy másik sikeres szerkezeti modellt, az amorf szilícium (a-Si) Wooten-féle leírását megemlíteni [III.14], amelyen jól követhető a fejlődés trendje. WOOTEN és mtsai. a gyémánt kristályrácsából indultak ki, amelyet olyan véletlenszerű kötőscserékkel (azaz felszakítások és a kötések visszaállításának sorozatával) torzítottak, melyek eredményeképpen az atomok szigorú 4-es koordináltsága fennmaradt, a kötésrendszer azonban alapjaiban változott meg. Ezek után a rendszerben 2- és 3-test kölcsönhatásokat feltételezve, gyakorlatilag szabályos molekuladinamikai (MD) szimulációval a modellt relaxáltatták, azaz megkeresték az újonnan létrejött kötésrendszer energetikailag legkedvezőbb állapotát. Az ilyen (általában standard szimulációval) kombinált módszerből azóta több is született (lásd pl. [III.15]).

Az ismertetett típusú, azaz közvetlenül sem fizikai modellhez, sem diffrakciós mérési adatokhoz nem köthető, számítógéppel segített szerkezeti modellezést lassan teljesen kiszorítják a III.1.-III.4. fejezetekben ismertetett technikák; kétségtelen viszont, hogy a hosszú távú rendezettséggel nem rendelkező rendszerek szerkezetének felderítésében jelentős szerepet játszottak.

### IRODALOM A III. FEJEZETHEZ

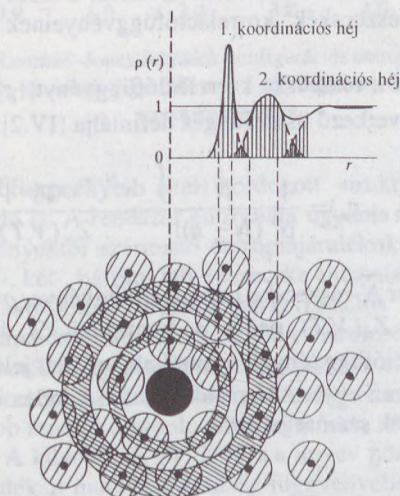
- [III.1] M.P. ALLEN – D. TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford 1987
- [III.2] M.P. ALLEN – D. TILDESLEY (szerkesztők): *Computer Simulation in Chemical Physics*. NATO ASI Series C, Vol 397, 1993
- [III.3] D.J. EVANS – G.P. MORRIS: *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Academic Press, London 1990
- [III.4] D.K. REMLER – A. MADDEN: *Mol. Phys.* 70, 921 (1990)



- [III.5] R.L. MCGREEVY – L. PUSZTAI: *Molec. Simul.* **1**, 359 (1988)
- [III.6] R.L. HENDERSON: *Phys. Lett.* **49A**, 197 (1974)
- [III.7] R. EVANS: *Molec. Simul.* **4**, 864 (1990)
- [III.8] L. PUSZTAI – G. TÓTH: *J. Chem. Phys.* **94**, 3042 (1991);  
R.L. MCGREEVY – M. A. HOWE: *Phys. Chem. Liq.* **24**, 1 (1991)
- [III.9] S. KUGLER – L. PUSZTAI – L. ROSTA – P. CHIEUX – R. BELLISENT: *Phys. Rev. B* **48**, 7685 (1993)
- [III.10] J.D. BERNAL: *Nature* **183**, 141 (1959); *Proc. Roy. Soc. (London)* **A280**, 299 (1964)
- [III.11] J.L. FINNEY: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A319**, 479 (1970)
- [III.12] P.H. GASKELL: *Nature* **289**, 474 (1981); G.S. Cargill in: *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*. I. HARGITTAI és W.J. ORVILLE-THOMAS (szerkesztők) Elsevier, 1981
- [III.13] W.H. ZACHARIASEN: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932)
- [III.14] F. WOOTEN – K. WINER – D.L. WEAIRE: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1392 (1985)
- [III.15] L.F. GLADDEN – S.R. ELLIOTT: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 908 (1987)

## IV. A TOPOLOGIKUS RENDEZETLENSÉG JELEMZÉSE

Mivel ez a fajta rendezetlenség elsődlegesen a folyadékok sajátja, a következőkben főleg erről az állapotról lesz szó. (Az üvegek ugyanígy tárgyalhatók, azzal a különbséggel, hogy az egyensúlyi statisztikus mechanika összefüggései legfeljebb közelítőleg alkalmazhatók rájuk.)



IV.1. ábra. A kiszorított térfogat hatásának, valamint a kiszorított térfogat és a párkorrelációs függvény összefüggésének szemléltetése 2 dimenzióban

A folyadékok szerkezetét elsődlegesen a kölcsönhatási függvények taszítóágai szabják meg. A taszítás ugyanis a részecskék közeledésével rohamosan (általában exponenciálisan) növekszik, s így, hasonlóan a merev testekhez, meggátolja, hogy a molekulák egy bizonyos távolságnál jobban megközelítsék egymást. Mindenekelőtt ez az úgynevezett *kizárt térfogati hatás* szabja meg a folyadékfázis struktúráját. (Lásd ezzel kapcsolatban a IV.1. ábrát.) Bonyolultabb szerkezetű



molekulák esetében ez egészen különleges szerkezeteket is eredményezhet, ahogy azt a későbbiekben majd egy-egy példán bemutatjuk. Itt egyelőre csak a viszonylag egyszerű, kompakt molekuláris, ionos, ill. atomos rendszerekről lesz szó. Valójában - éppen a nagymérvű szimmetria miatt - az egyszerű gömbökből álló rendszerek szerkezetét a legnehezebben megragadhatók.

Mivel a folyadék halmazállapot köztes helyet foglal el a gáz és a szilárd kristályos állapot között, nem meglepő, hogy kezdeti elméleti vizsgálataiban mindkét irányból induló közelítésekkel találkozhatunk. Rácsmodelleket [IV.1] folyadékokra már nemigen használnak, mivel mind a **II. fejezetben** ismertetett kísérleti technikák, mind az elméleti közelítések természetesebben kapcsolódnak az eredetileg a reális gázok elméletében használatos leírási módhoz. Utóbbi lényege, hogy a szerkezetet a részecskék korrelációfüggvényeinek hierarchiájában adjuk meg.

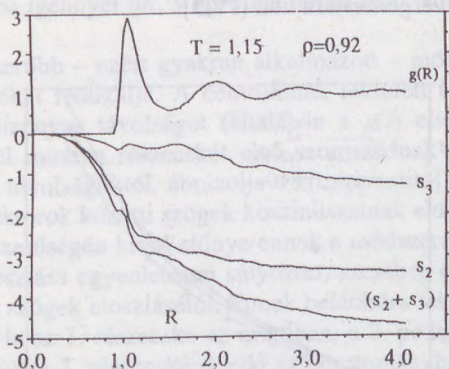
Általánosan az  $n$ -részecske korrelációfüggvényt,  $g_N^{(n)}$ -t a kanonikus sokaságban a következő összefüggés definiálja [IV.2]:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\rho^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int d\mathbf{r}^{N-n} \exp(-\beta V(\mathbf{r}^N))}{Z_N(V, T)}, \quad (\text{IV.1})$$

ahol  $V$  a rendszer  $N$ -részecske potenciálfüggvénye,  $\rho = N/V$  a darabsűrűség,  $\beta = 1/kT$ ,  $Z_N(V, T)$  pedig a konfigurációs állapotösszeg. A  $g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)$  korrelációfüggvények normáltak, ami azt jelenti, hogy korreláció hiányában az egyhez tartanak. (A felső index a kiintegrálatlan független változók számát jelenti.)

## IV.1. A RENDEZETLENSÉG KVANTITATÍV MÉRÉSE

$n=2$  esetében a **II. fejezetben** bemutatott, kísérletileg is meghatározható párkorrelációs függvényt kapjuk. Híg gázokban csak a kétrészecske korrelációfüggvényen figyelhetünk meg érdemi struktúráltságot. A sűrűség növekedésével azonban a magasabb korrelációfüggvények által megjelenített szerkezeti információ is jelentőssé válik. Már közepesen sűrű folyadékokban sem elhanyagolható a háromrészecske korrelációk hordozta információtartalom. A hármaspont közeli rendszerekre pedig a további korrelációfüggvények szerepe is jelentőssé válik.

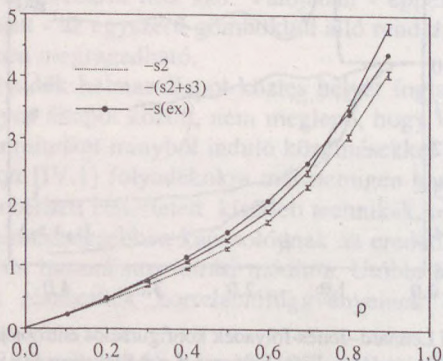


IV.2. ábra. Sűrű Lennard–Jones-folyadék konfigurációs entrópiájának két-, illetve háromrészcse-járulékai. Figyeljük meg a  $g(r)$  függvény és a járulékok közti szoros kapcsolatot

A korrelációfüggvények által hordozott strukturális információ számszerűsíthető is. A rendszer entrópiája ugyanis felbontható a korrelációs függvényektől származó entrópiajárulékokra [IV.3]. Így beszélhetünk egy-, két-, három- stb. részecske entrópiákról. A IV.2. ábra egy sűrű Lennard–Jones folyadék párkorrelációs függvényét, valamint a konfigurációs entrópia két-, illetve háromrészcse-járulékait adja meg. Látható, hogy a harmadrendű járulékok ebben az esetben a kétrészecske-járuléknak csak töredéke. (Amorf Si modellek esetében, ahol a magasabb rendű kölcsönhatások jelntősek, az arány meg is fordulhat [IV.4].) A következő, IV.3. ábra a merev gömbi fluidum *többl-et*-entrópiajárulékait mutatja a sűrűség függvényében. (Többl-et itt azt jelenti, hogy a megfelelő ideális gáz értékén túlmenő, a két-, illetve többtest-korrelációktól származó érték.) Látható, hogy alacsony sűrűségeken a kétrészecske-járulékok jól közelíti a teljes többl-etentrópiát. Az egyezés közepes sűrűségeknél a legrosszabb, a legnagyobb relatív hiba kb. 15%. Ebben a tartományban a háromrészcse tag figyelembevétele javítja az egyezést, de nyilvánvaló, hogy szerkezettel bírnak a négy- vagy többrészcse-függvények is. Nagy sűrűségeknél – szerencsés kioltásoknak köszönhetően – a kétrészecske tag újra jobban egyezik a teljes többl-etentrópiával. A háromtest-járulékok hozzáadása itt már rontja az egyezést, mivel a két tag összege túlbecsli a többl-etentrópiát. A negyed-, és magasabb rendű korrelációktól származó járulékok



ezek szerint ellenkező előjelű ebben a tartományban, ami már a sorfejtés rossz konvergenciájára utal [IV.5].



IV.3. ábra. A merevgömbi fluidum konfigurációs entrópiájának egzakt többlet ('excess') (a tökéletes gázéhoz képest) része, összehasonlítva a konfigurációkból számítható két- és háromrészeske-járulékokkal, a sűrűség függvényében

A (IV.1) egyenlet természetesen kristályos rendszerekre is érvényes, csak nem célszerű. Az elemi cellák tulajdonságain keresztül bevezetett szerkezetek rövidebben és szemléletesebben jelenítik meg az elrendeződés lényegét, mint a sokdimenziós korrelációfüggvények sűrű rendszerekre már rosszul konvergáló tagjai.

A következőkben tárgyalandó módszerek mindegyike támaszkodik a teljes, háromdimenziós szerkezet ismeretére. Ilyenformán csak valamilyen modellezési eljárás eredményeinek analízisében alkalmazhatók.

## IV.2. KOORDINÁCIÓS VISZONYOK LEÍRÁSI LEHETŐSÉGEI TOPOLOGIKUS RENDEZETLENSÉG ESETÉN

Ha egy sűrű folyadék szerkezetét a gömbszimmetrikus radiális eloszlásfüggvényen túl is szeretnénk jellemezni, akkor számos korlátozottsággal találjuk szembe magunkat. Az első abból fakad, hogy még a legegyszerűbb folyadék háromtest korrelációfüggvénye is három

független változót tartalmaz. Emiatt a függvény meghatározása komoly számítási igénnyel bír, s egyetlen ábrán nem lehet megjeleníteni.

A legegyszerűbb – ezért gyakran alkalmazott – módszer a háromtest-korrelációkat redukálja. A centrumnak tekintett részecske körül kijelöl egy bizonyos távolságot (általában a  $g(r)$  első minimumát), amelyen belül minden részecskét első szomszédnak tekint. Ezután, függetlenül a távolságoktól, ábrázolja a középponttól a szomszédokhoz húzott vektorok közötti szögek koszinuszainak eloszlását (lásd pl. [IV.6]). Egyszerűségén kívül előnye ennek a módszernek, hogy a koszinuszok eloszlása egyenletesen súlyozott, szemben pl. az ugyanígy származtatott szögek eloszlásától. Ennek belátására tekintsük a következő esetet. Ha az 1. részecske az origóban, a 2. pedig a  $z$  tengelyen található, akkor a 3. részecske  $\theta + \Delta\theta$  szögtartományban való előfordulását azzal a térfogattal kell normálni, amely a  $\theta$  és  $\theta + \Delta\theta$  félszögű gömbcikknek nem közös része. Ez a térfogat  $r$  sugarú gömb esetére:

$$V = \frac{2\pi r^3}{3} [(1 - \cos(\theta + \Delta\theta)) - (1 - \cos(\theta))]. \quad (\text{IV.2})$$

A fenti összefüggés triviálisan mutatja, hogy  $\cos(\theta)$  szerint egyenletes az osztás. A következő, IV.4. ábrán különböző sűrűségű merevgömbi rendszerek tipikus eloszlásai láthatók.

Szerkezettel bíró részecskék (molekulák) esetén a középponti részecske saját koordináta-rendszere segítséget jelent az irányfüggő környezet irányainak definiálásában. Szerkezet nélküli azaz gömbszimmetrikus részecskék esetén azonban az átlagos irányfüggő környezet megadása gyakorlatilag lehetetlen. Az általánosan használt radiálszimmetrikus  $g(r)$  függvény ugyanis ekkor a következő átlagolás eredménye:

$$g(r) = \langle g(r) \rangle_{\theta\varphi} \equiv \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi g(r) r^2 \sin \theta d\theta. \quad (\text{IV.3})$$

Másrészt a II. fejezetben bevezetett radiális eloszlásfüggvény szerint

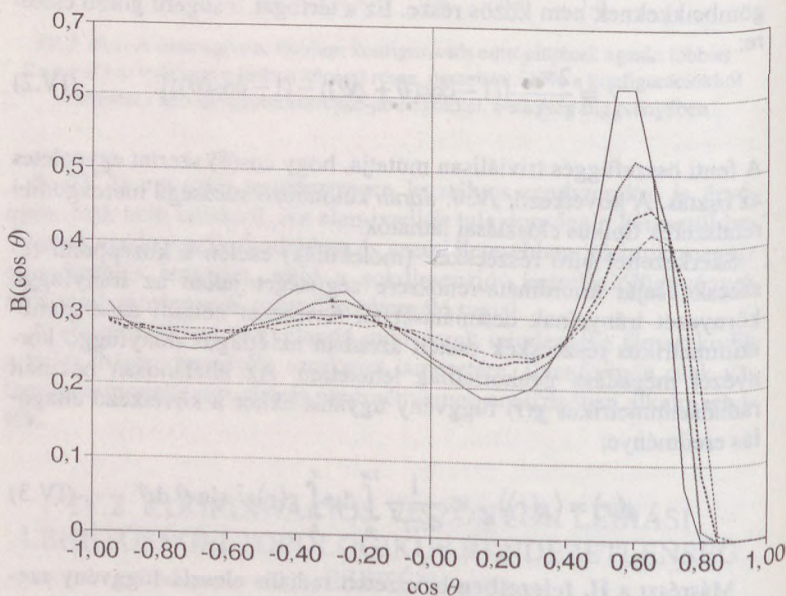
$$\langle g(r) \rangle_{\theta\varphi} = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_a^N \langle G_a(r) \rangle_{\theta\varphi}. \quad (\text{IV.4})$$



A fenti összefüggésben  $N$  azon függvények (a mintát alkotó részecskék) száma, amelyeken az átlagolás történik. Legyen  $\hat{R}(\theta_\alpha, \phi_\alpha, \psi_\alpha)$  egy elforgatási operátor, amelyik az  $\alpha$ -adik konstellációnak a minta koordináta-rendszerében meghatározott  $G_\alpha(\mathbf{r})$  függvényét forgatja el a  $\theta_\alpha, \phi_\alpha, \psi_\alpha$  Euler-szögekkel. Ezek után tekintsünk két független  $G_\alpha(\mathbf{r})$  és  $G_\beta(\mathbf{r})$  függvény angulárisan rendezett átlagát. Ezt úgy definiálhatjuk, hogy a

$$O(\theta_\alpha, \phi_\alpha, \psi_\alpha) = \int G_\beta(\mathbf{r}) \cdot \hat{R}(\theta_\alpha, \phi_\alpha, \psi_\alpha) \cdot G_\alpha(\mathbf{r}) dV \quad (\text{IV.5})$$

átfedési integrál maximális legyen. Legyen az  $N$  darab átlagolandó  $G_\alpha(\mathbf{r})$  függvényünk angulárisan rendezett átlaga  $G_0(\mathbf{r})$ . Akkor teljesülnie kell annak a feltételnek, hogy a



IV.4. ábra. Különböző sűrűségű (illetve pakolási tényezőjű, azaz térkitöltésű) merevgömbi fluidumok szögeloszlásai

$$O(\Theta, \Phi, \Psi) = \sum_{\alpha}^N \int G_0(\mathbf{r}) \hat{R}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) G_{\alpha}(\mathbf{r}) dV \quad (\text{IV.6})$$

átfedési integrál-összeg maximális. Másrészt fennáll a

$$G_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N \hat{R}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) G_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.7})$$

összefüggés ugyanazzal a  $\Theta \equiv (\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_N)$ ,  $\Phi \equiv (\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_N)$  és  $\Psi \equiv (\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N)$  elforgatási vektorokkal, amelyek közül az alap-helyzet tetszőleges választása miatt célszerűen  $\theta_0 = \phi_0 = \psi_0 = 0$ .

Az előbbiekből tehát az következik, hogy a

$$O(\Theta, \Phi, \Psi) = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \hat{R}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}, \psi_{\alpha}) G_{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{R}(\theta_{\beta}, \phi_{\beta}, \psi_{\beta}) G_{\beta}(\mathbf{r}) dV \quad (\text{IV.8})$$

átfedési integrál-összeg maximuma definiálja az elforgatási vektorokat. A matematikailag egzaktul kijelölt művelet viszont ezen a módon – a felmerülő hatalmas számítási igény miatt – elvégezhetetlen. Ez azt jelenti, hogy a középpontinak választott részecske körüli anguláris eloszlásról nem tudunk két vagy három független változójú függvényeket készíteni anélkül, hogy valamilyen csak hozzávetőlegesen teljesülő kiindulási pontot vagy feltételt ne választanánk [IV.7].

Ezen problémák megoldására létezik két módszer, amelyek elsődlegesen az előbbieken ismertetett eljárások hiányosságainak kiküszöbölésére születtek. Az első a kvantummechanikából jól ismert gömbi harmonikusok végtelen sorát használja fel erre a célra, a második pedig a diszkrét geometria Dirichlet-Voronoi-poliédereit alkalmazza.

### IV.3. GÖMBFÜGGVÉNYEK INVARIÁNSAI MINT RENDPARAMÉTEREK

A gömbfüggvények széles körben használatosak mind a matematikában, mind a fizikában, sőt az átlagos vegyészti sem idegenek a kvantummechanikai atommodell elektronpálya-függvényei révén. Ez a teljes, ortonormált bázisfüggvény-rendszer minden olyan problémá-



nál kitűnően használható, amelyben valamilyen centrum körüli eloszlást kell leírni. A most következő leírás a [IV.8] közleményeken alapul.

A részecske körül jelöljük ki a szomszédosnak tekintetteket. Elvben akár a végtelenig is elmehetünk, hiszen az egyre távolabbiak egy izotrop rendszerben már egyenletes valószínűséggel fordulnak elő bármilyen irányt is veszünk. Takarékosági okok miatt azonban szükséges valamilyen távolságnál (tipikusan  $g(r)$  első minimumánál) megállni. (Ezzel természetesen – elvben legalábbis – némi önkényt viszünk ebbe a módszerbe is.)

A középponttól a szomszédok felé mutató vektorok  $\theta$  és  $\phi$  szögpárjai jellemezhetők a szögpárokhoz tartozó  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  szférikus harmonikusok véges készletével. Egy részecske környezetének szimmetriája ilyenformán leírható a

$$Q_{lm} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) \quad (IV.9)$$

mennyiségekkel, ahol  $N_b$  a szomszédok száma.

A teljes rendszerben uralkodó szimmetria megadásához természetesen az összes lehetséges centrum környezetét figyelembe kell venni. Erre két lehetőség van. Vagy minden részecskére külön-külön készítjük el a (IV.9) egyenlet által megadott  $Q_{lm}$  értékeket, vagy a teljes rendszer összes lehetséges  $N_b$ -je alapján tesszük ezt. Az eredményül kapott  $Q_{lm}$  értékekből a rotációra nézve invariáns másodrendű kombi-nációkat a

$$Q_l \equiv \left[ \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2 \right]^{1/2} \quad (IV.10)$$

összefüggés definiálja. Ha a  $Q_{lm}$  tagok a teljes rendszerre készültek, akkor a létrejövő  $Q_l$  invariánsok egyfajta *tér csoport*-szimmetriát jellemeznek. Ha minden részecske környezetére külön-külön készítettük el a (IV.10) definiálta invariánsokat, akkor ezeket még átlagolni kell. Ez utóbbi átlag akkor ad szignifikáns értékeket, ha erőteljes *pont csoport*-szimmetria jellemzi az összes részecske környezetét (pl., kvázikristályok).

Egykomponensű rendszerekre csak a páros  $l$ -ekre készült invariánsok különböznek nullától, mivel minden kötés oda-vissza is szerepel a statisztikában.  $l$  maximális értékének általában a 10-et választják, mivel magasabb indexű tagokra a számítási igény hatványozottan növekszik, és eléggé rendezetlen rendszerekre ezek a tagok egyre kevésbé szignifikánsak.

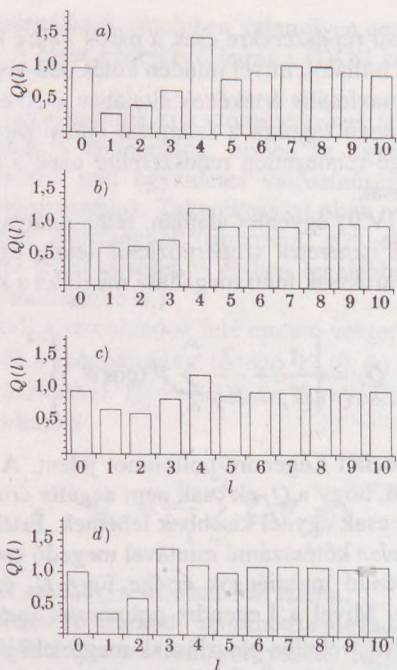
A (IV.10) és (IV.9) egyenlet alapján, felhasználva a gömbfüggvények elméletéből ismeretes szuperpozíciós tételt, egyszerű megmutatni, hogy az invariánsok fenti megadása megfelel a következő összefüggésnek:

$$Q_l = \left\{ \frac{1}{N_b} + \frac{2}{N_b^2} \sum_{i>j}^{N_b} P_l(\cos \theta_{ij}) \right\}^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

ahol  $P_l$  nem-asszociált Legendre-polinomot jelent. A fenti összefüggésből egyértelmű, hogy a  $Q_l$ -ek csak nem negatív értékeket vehetnek fel, s véges  $N_b$ -re csak egynél kisebbek lehetnek. Értékük az egyenletes eloszlást *végtelen* kötésszámú mintával megadó esetben lesz nulla. Emiatt a másodrendű invariánsok értéke függ  $N_b$  értékétől, azaz a kötések számától. Mivel a Legendre-polinomok integrálja  $-1$  és  $1$  között nulla, a  $\cos \theta_{ij}$  véletlen eloszlásnak megfelelő járuléka nem játszik szerepet a szummázásnál. Szükségszerű tehát, hogy csak ugyanolyan kötésszámú mintákat hasonlítsunk össze. Ha ez nem lehetséges, a  $Q_l$ -eket újra kell normálni.

Ezzel elérkeztünk a módszer talán legnagyobb hátrányához, hogy tudniillik referencia invariánsok alkalmazása nélkül nem tudjuk a kapott  $Q_l$  értékeket mihez kötni. A referencia készlet létrehozásánál tekintettel kell lenni az előbbieken elmondottakra a normálást illetően, valamint nemcsak a tökéletes tércsoportokat, hanem azok szisztematikusan torzított változatait is használnunk kell az összehasonlításra. (Pl. egy egységnyi sugarú gömb felszínén a kötések dőféspontjai körül adott szórású normáeloszlást hozunk létre. Nagy szórásokra a különböző struktúrák egyre inkább összemosódnak és megkülönböztethetlenné válnak.) Az invariáns készletek, amelyeket egy mester-séges intelligencia program segítségével lehet összehasonlítani a referenciakészlet invariáns táblázataival [IV.9], egyfajta ujjlenyomatként jellemzik a modellezett rendszer szimmetriáját. A következő IV.5. ábrán bemutatunk néhány ismertebb pontcsoportra kiszámolt referenciasorozatot.





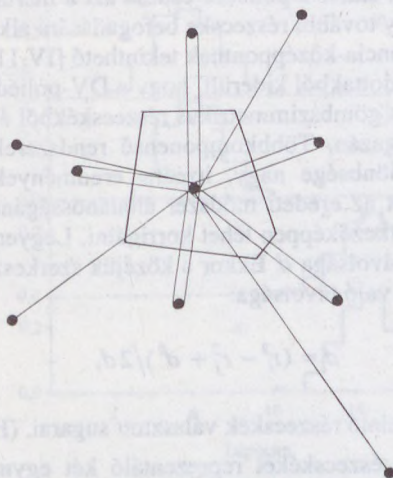
IV.5. ábra. Néhány  $Q(l)$  referenciakészlet. a) Lapcentrált köbös, 6 szomszédossal; b) lapcentrált köbös, 5 szomszédossal; c) lapcentrált köbös, 4 szomszédossal; d) gyémántrács 4 szomszédossal. A szabályos rácsokat mindegyik esetben egyenlő mértékben torzították

A másodrendű invariánsok mellett harmadrendűek is készíthetők, amelyek ilyenformán a négyrészeske korrelációhoz köthetők. Sajnos, számítási igényük nagy, ezért ritkán használják őket. Általában is elmondható, hogy minél finomabb, érzékenyebb egy módszer (a harmadrendű invariánsok ilyenek), annál érzékenyebb a zajra, annál kevésbé használható erősen rendezetlen szerkezetek felderítésére.

A gömbfüggvények invariánsai ma is gyakran használatosak szimulációs eredmények szerkezeti analízisében. Sajnos, minél rendezetlenebb a rendszer, annál kevésbé informatívak. Ezért még ma is gyakran háttérbe szorulnak olyan eljárásokhoz képest (mint pl. a korábbiakban említett  $\cos\theta$  eloszlás), amelyek gyorsabban számolhatók és triviálisabban értelmezhetők.

## IV.4. A DIRICHLET-VORONÓJ-POLIÉDEREK

A diszkrét geometriából ismeretes módon egy térbeli pontrendszer elrendeződését jellemezhetjük a Dirichlet-Voronoj(DV)-poliéderek rendszerével (lásd pl. [IV.10]). Egy részecske DV-poliédere az a minimális térfogatú poliéder, amelynek lapjai a kiválasztott részecskét az összes többivel összekötő egyenesek felezőpontjain merőlegesen átfektetett síkokból keletkeznek (lásd IV.6. ábra). (A szilárdtest-fizikában Wigner-Seitz-cellának hívják ezt a konstrukciót, amely lényegében a kristályrács szimmetriáját mutató egyfajta elemi cellának tekinthető. Jelentős szerepe van a rácsrezgések elméletében.)



IV.6. ábra. Dirichlet-Voronoj(DV)-poliéder 2 dimenzióban. A kettős vonallal kapcsolt pontok (részecskék) szomszédnak tekintendők, hiszen a centrális részecskével közös poliéderlappal rendelkeznek

A DV-poliéder definíciója általános esetben tetszőleges  $n$ -dimenziójú lineáris terekben lévő pontrendszerekre is kiterjeszthető, anélkül, hogy az alábbi alapvető tulajdonságok megváltoznának:

- a poliéder tetszőleges belső pontja közelebb van a középponthoz, melyhez a poliéder tartozik, mint bármelyik másikhöz a rendszerben, azaz a poliéder térfogata a középponthoz rendelhető;



- a poliéderek teljes rendszere tökéletesen (átfedések vagy hézagok nélkül) tölti ki a pontok számára rendelkezésre álló teret, s így egy adott konfiguráció egyértelmű leírásának tekinthető;

- a poliéder – geometriai értelemben – teljes információt nyújt a középpont közvetlen környezetéről. Így pl. kijelöli a geometriai szomszédokat. Két pont ugyanis akkor szomszédos egymással, ha van közös poliéderlapjuk.

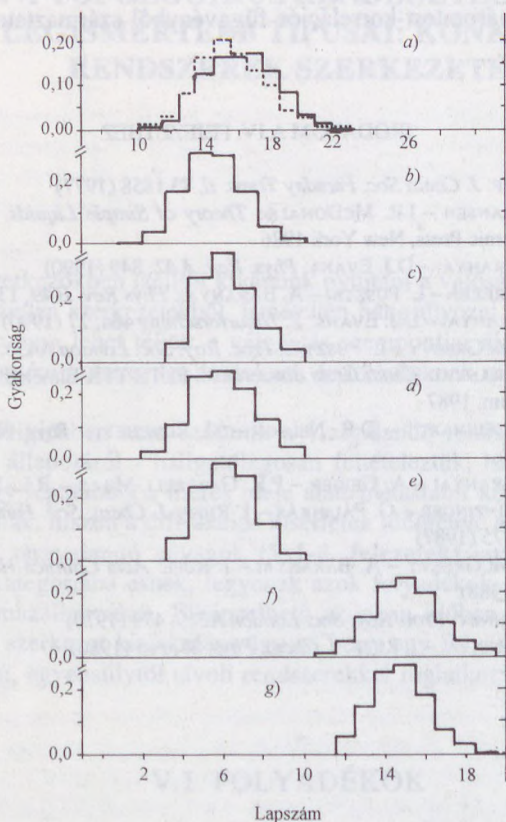
Nem degenerált esetben (rendezetlen rendszerekben) négy részecskéhez tartozik egy közös poliédercsúcs. (E négy részecskét Delaunay-tetraédernek nevezik.) A csúcs mind a négy részecskétől egyenlő távolságra található. Ha ez a távolság nagyobb, mint a részecskék átmérőjének kétszerese, akkor a poliéder csúcsa azt a mértani helyet jelöli a térben, amely egy további részecske befogadására alkalmas, így ez a poliédercsúcs vakancia-középpontnak tekinthető [IV.11].

Az eddig elmondottakból kiderült, hogy a DV-poliéderek módszere egykomponensű és gömbszimmetrikus részecskékből álló rendszerekre alkalmazható igazán. Többkomponensű rendszerekben, ha a részecskék méretkülönbsége nagy, irreális eredményeket kaphatunk. Ezt a hiányosságot az eredeti módszer általánosságának a legkisebb sérülésével a következőképpen lehet korrigálni. Legyen az  $i$ -edik és a  $j$ -edik részecskék távolsága  $d$ . Ekkor a közéjük szerkesztett merőleges síknak az  $i$ -edikről való távolsága:

$$d_i = (r_i^2 - r_j^2 + d^2) / 2d, \quad (\text{IV.12})$$

ahol  $r_i$  és  $r_j$  a megfelelő részecskék választott sugarai. (Ha  $r_i + r_j < d$  a sík tartalmazza a részecskéket reprezentáló két egymásba nyomott gömb felszínének közös körívét,  $r_i + r_j = d$  esetben pedig a gömbök érintkezési pontján halad keresztül. A sugarak egyenlősége estén az eredeti DV definíciót kapjuk vissza, a  $d \gg r_i, r_j$  esetben pedig  $d_i \approx d/2$ . Természetesen az  $r_i^2 + d^2 > r_j^2$  feltételnek minden esetben érvényesnek kell lennie, különben értelmetlen eredményekre jutunk.)

A IV.7 ábrán a DV-poliéderek tulajdonságaiból mutatunk be néhányat [IV.11]. A DV-poliéderek gyengéje, hogy az eredményként kapott metrikus tulajdonságok (lapok, élek, csúcsok) eloszlásai nehezen köthetők a kölcsönhatások viszonyaihoz.



IV.7. ábra. A DV-poliéder lapjainak (azaz a központi ion szomszédainak) eloszlása a RbCl olvadékban. a) Az összes lapok száma a teljes rendszerben az anion (folytonos vonal), illetve a kation (szaggatott vonal) körül; b) kation szomszédok a kationok körül; c) anion szomszédok a kation körül; d) anionok az anionok körül; e) kationok az anionok körül; f) kationok a kationok körül a kation alrácásban; g) anionok az anionok körül az anion alrácásban

Összességében elmondható, hogy a topologikus rendezetlenség kvantitatív megragadása nem könnyű. Az ismertett megközelítések mindegyikének van hátránya és előnye, esetenkénti alkalmazásukat ennek megfelelően kell eldönteni. Rutinszerű alkalmazást az ismerte-



tett eszközök közül eddig igazából csak a szögeloszlások (ill. a hozzá hasonló, a háromtest-korrelációs függvényből származtatott módszerek) nyertek.

#### IRODALOM A IV. FEJEZETHEZ

- [IV.1] I. RUFF: *J. Chem Soc. Faraday Trans. II* **73**, 1858 (1977)
- [IV.2] J.P. HANSEN – I.R. McDONALD: *Theory of Simple Liquids*. (2nd edition) Academic Press, New York 1986
- [IV.3] A. BARANYAI – D.J. EVANS: *Phys. Rev. A* **42**, 849 (1990)
- [IV.4] O. GERESEN – L. PUSZTAI – A. BARANYAI: *Phys Rev. B* **49**, 13251 (1994)
- [IV.5] A. BARANYAI – D.J. EVANS: *Z. Naturforschung* **46a**, 27 (1990)
- [IV.6] R.L. MCGREEVY – L. PUSZTAI: *Proc. Roy. Soc. London A* **430**, 241 (1990)
- [IV.7] A. BARANYAI: *Kandidátusi disszertáció*. ELTE TTK Elméleti Kémia Laboratórium, 1987
- [IV.8] P.J. STEINHARDT – D.R. NELSON – M. RONCHETTI: *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983);  
A. BARANYAI – A. GEIGER – P.R. GARTRELL-MILLS – R.L. MCGREEVY – K. HEINZINGER – G. PÁLINKÁS – I. RUFF: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **83**, 1875 (1987)
- [IV.9] R.L. MCGREEVY – A. BARANYAI – I. RUFF: *Acta Chimica Hungarica* **125**, 717 (1988)
- [IV.10] J.L. FINNEY: *Proc. Roy. Soc. London A* **319**, 479 (1970)
- [IV.11] A. BARANYAI – I. RUFF: *J. Chem. Phys.* **85**, 365 (1986)

## V. A TOPOLOGIKUS RENDEZETLENSÉG LEGISMERTEBB TÍPUSAI: KONKRÉT RENDSZEREK SZERKEZETE

A következőkben ízelítőt kívánunk nyújtani a valóságban előforduló rendezetlen szerkezetekből. Ismételten hangsúlyozni kívánjuk, hogy a körkép nem lehet teljes: a válogatás szempontjai didaktikusak, valamint egyéni kutatási területünknek és ízlésünknek megfelelőek voltak.

Az eddigiekben nem szóltunk a vizsgálandó rendszerek termodinamikai állapotáról - hallgatólagosan feltételeztük, hogy egyensúlyban, vagy legalábbis a mérés ideje alatt metastabil körülmények között vannak, hiszen a diffrakciós kísérletek időigénye akár több nap is lehet. A tárgyalandó anyagok (V.1-4. fejezetek) javarészt valóban ebbe a kategóriába esnek, legyenek azok folyadékok, vagy akár szilárd halmazállapotúak. Elképzelhető azonban időben állandó (stacionárius) szerkezet kialakulása úgy is, hogy egy folyadékra külső erő hat. Ilyen, egyensúlytól távoli rendszerekkel foglalkozik az V.5. fejezet.

### V.1. FOLYADÉKOK

A folyadékok a legismertebbek és a leginkább tanulmányozottak a topologikus rendezetlenséggel rendelkező valós anyagok közül, így célszerű velük kezdeni e bemutatót. A folyadékok csak halmazállapotuk szerint azonosak: szerkezeti tulajdonságaik alapján célszerű őket csoportosítani. A csoportosítás legalapvetőbb szintje talán az lehet, hogy a részecskék egymáshoz irányított vagy irányítatlan kölcsönhatásokkal csatlakoznak, azaz hogy a *kovalencia* megjelenik-e a halmazt összetartó erők között. Ha nem, akkor *egyszerű* folyadékokról, ha igen, akkor *összetett* (esetleg molekuláris) folyadékokról beszélünk. Mint minden kategorizálás, ez is önkényes; mint látni fogjuk, más (történetiség, kémiai összetétel stb.) szempontok is érvényesülnek, már ebben a munkában is. A szerkezeteket általában a struktúra fak-

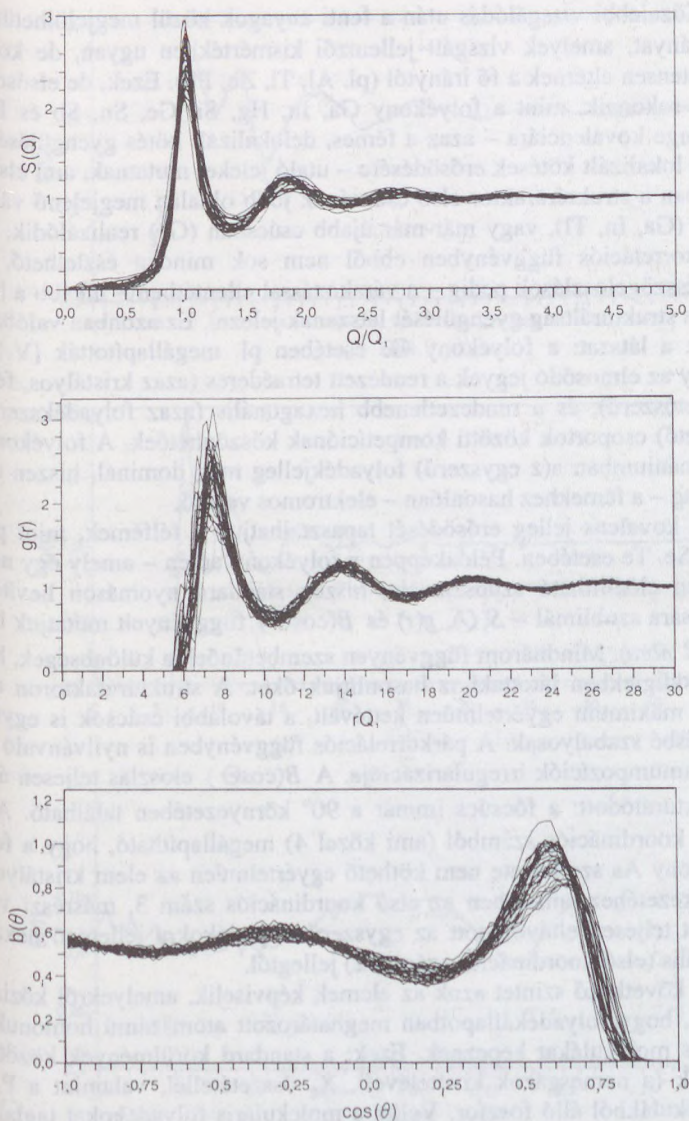


tor, párkorrelációs függvény, kötősszőgek koszinuszeloszlása hierarchiában mutatjuk be, néhányszor kiegészítve más jellemzőkkel is.

### V.1.1. ELEMI FOLYADÉKOK

Megfelelő körülmények között minden kémiai elem cseppfolyósítható, és az elemek cseppfolyós állapotban felvett szerkezetének kísérleti vizsgálatán számtalan elméleti megállapítás, koncepció alapul; ez indokolja, hogy mi is az elemi folyadékok szerkezetét tekintsük először.

Az elemek folyadékállapotban többségükben egyszerű folyadékok, azaz az atomok közötti kölcsönhatások (effektív) párkölcsönhatásként adhatók meg. Különösen vonatkozik ez a folyékony fémekre, amelyekben a – vezetési sávban elhelyezkedő elektronjaiktól megfosztott – ionok kizárólag térkitöltési megfontolások alapján helyezkednek el. (Az ionok „méretét” az azonos elektromos töltésből eredő taszítás határozza meg.) Ezt tükrözi HOWE és mtsai. tanulmánya [V.1], amelyben 51 elemi folyadék közül 32-t, fémeket és folyékony nemesgázokat (Al, Ar, Au, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, Kr, La, Li, Na, Nd, Ne, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Sc, Tb, Tl, Yb, Zn, Zr), közös grafikonokon ábrázoltak (V.1. ábra). (A szerkezeti modellek a hozzáférhető diffrakciós adatok alapján RMC technikával készültek.) Az atomok, ionok eltérő méretéből fakadóan a  $S(Q)$  struktúrafaktorokat, illetve a  $g(r)$  párkorrelációs függvényeket át kellett skálázni, célszerűen az  $S(Q)$  első csúcsaira, illetve – a valós térben – egy ennek megfelelő  $(rQ_1)$  alapú mértékrendszerbe. Miután ez megtörtént, a vizsgált (egyszerű) elemi folyadékok az összevetés minden szintjén nagyfokú hasonlóságot mutatnak: a csúcspozíciók mind a valós  $(r)$ , mind az inverz  $(Q)$  térben egybeesnek, a különböző  $S(Q)$ -k és  $g(r)$ -ek közötti egyetlen különbség a csúcsok intenzitásában észlelhető. A legmeglepőbb azonban a szintén bemutatott szögeloszlások,  $B(\cos\Theta)$ , egyezése, ahol a főcsúcs pozíciója csak minimálisan változik, gyakorlatilag függetlenül a vizsgált rendszerek igencsak eltérő kémiai tulajdonságaitól. Vegyük észre, hogy a  $B(\cos\Theta)$ -k erőteljesen emlékeztetnek a merev gömbök megfelelő görbéire (lásd IV.4. ábra). Ha kiszámoljuk a szférikus harmónikusok invariánsait e rendszerekre (lásd IV. fejezet), a referenciakészletekkel való összevetés alapján azt mondhatjuk, hogy e folyadékok lokális szerkezete leginkább a hat-szöges, szoros illeszkedés (hcp) erős torzításaként írható le.



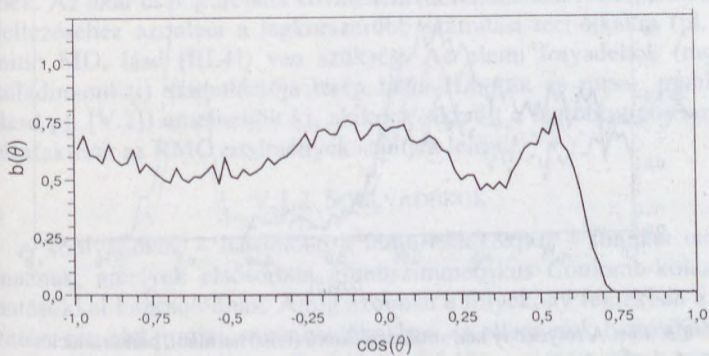
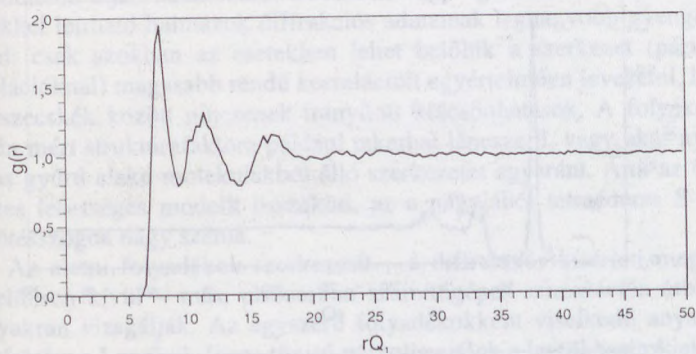
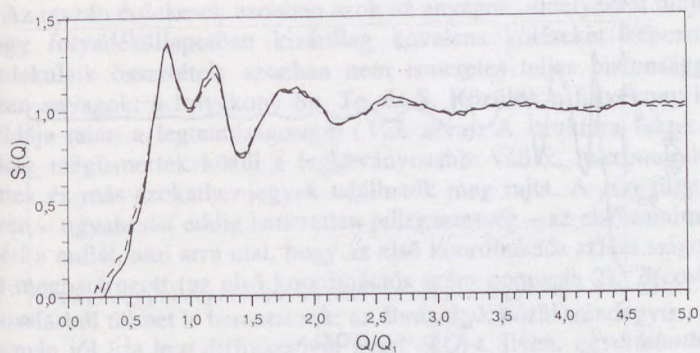
V.1. ábra. 32 egyszerű folyadék struktúrafaktora (felső harmad), párkorrelációs függvénye (középső harmad), és kötesszögeloszlása



Közelebbi vizsgálódás után a fenti anyagok közül megjelölhetünk néhányat, amelyek vizsgált jellemzői kismértékben ugyan, de konzisztensen eltérnek a fő iránytól (pl. Al, Tl, Zn, Pb). Ezek, de elsősorban rokonaik, mint a folyékony Ga, In, Hg, Si, Ge, Sn, Sb és Bi, gyenge kovalenciára – azaz a fémes, delokalizált kötés gyengülésére és a lokalizált kötések erősödésére – utaló jeleket mutatnak, ami elsősorban a struktúrafaktor első csúcsának jobb oldalán megjelenő vállban (Ga, In, Tl), vagy már-már újabb csúcsban (Ge) realizálódik. A párkorrelációs függvényben ebből nem sok minden észlelhető, a kötésszögeloszlások pedig – a várákozással ellentétben – inkább a lokális strukturáltság gyengülését látszanak jelezni. Ez azonban valóban csak a látszat: a folyékony Ge esetében pl. megállapították [V.1], hogy az elmosódó jegyek a rendezett tetraédes (azaz kristályos, félvezetőszerű), és a rendezetlenebb hexagonális (azaz folyadékszerű, vezető) csoportok közötti kompetíciónak köszönhetőek. A folyékony germániumban a(z egyszerű) folyadékjelleg még dominál, hiszen az anyag – a fémekhez hasonlóan – elektromos vezető.

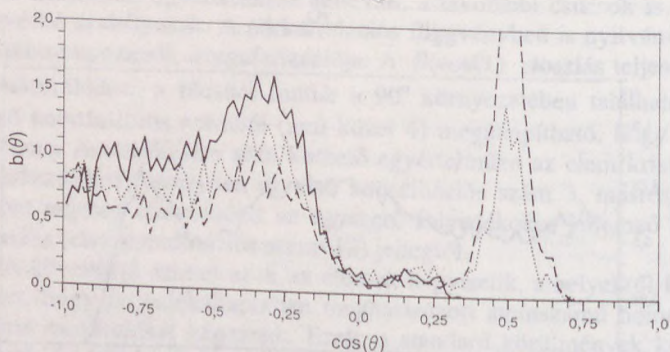
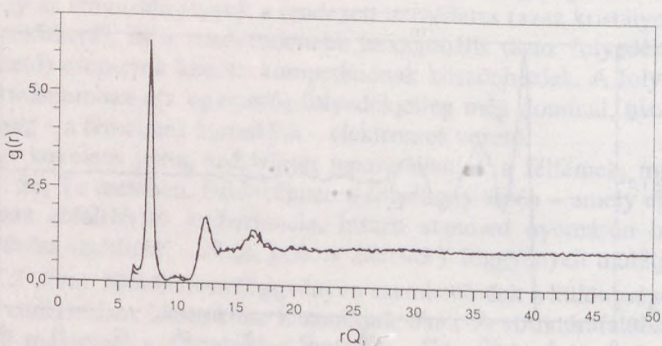
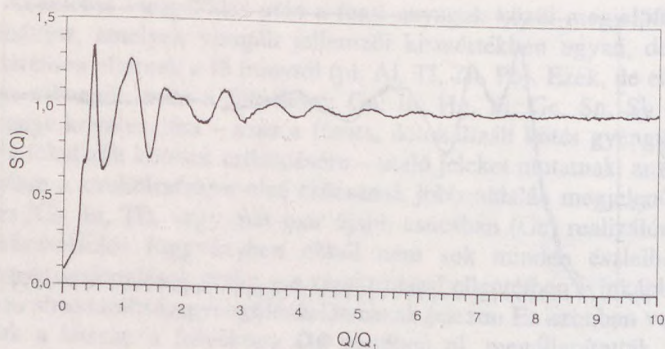
A kovalens jelleg erősödését tapasztalhatjuk a félfémek, mint pl. As, Se, Te esetében. Példaképpen a folyékony arzén – amely egy nehezen előállítható szubsztancia, hiszen standard nyomáson hevítés hatására szublimál –  $S(Q)$ ,  $g(r)$  és  $B(\cos\Theta)$  függvényeit mutatjuk be (V.2. ábra). Mindhárom függvényen szembetűnőek a különbségek, ha az eddigiekben látottakhoz hasonlítjuk őket. A struktúrafaktoron az első maximum egyértelműen kettévált, a távolabbi csúcsok is egyre kevésbé szabályosak. A párkorrelációs függvényben is nyilvánvaló a maximumpozíciók irregularizációja. A  $B(\cos\Theta)$  eloszlás teljesen átstrukturálódott: a főcsúcs immár a  $90^\circ$  környezetében található. Az első koordinációs számból (ami közel 4) megállapítható, hogy a folyékony As szerkezete nem köthető egyértelműen az elem kristályos szerkezetéhez, amelyben az első koordinációs szám 3, másrészt viszont teljesen eltávolodott az egyszerű folyadékokra jellemző hexagonális (első koordinációs szám: 12) jellegtől.

A következő szintet azok az elemek képviselik, amelyekről közismert, hogy folyadékállapotban meghatározott atomszámú homonukleáris molekulákat képeznek. Ezek: a standard körülmények közötti gázok (a nemesgázok kivételével),  $X_2$  összetétellel, valamint a  $P_4$  molekulákból álló foszfor. Velük a molekuláris folyadékokat taglaló alfejezetben (V.1.3 alfejezet) foglalkozunk.



V.2. ábra. A folyékony arzén struktúrafaktora (felső harmad), párcorrelációs függvénye (középső harmad), és kötesszögeloszlása





V.3. ábra. A folyékony kén struktúrafaktora (felső harmad), párkorrelációs függvénye (középső harmad), és kötösszögeloszlása. A kötösszögeloszlások közül a folytonos vonal az  $S_8$  gyűrűkhöz, a pontozott vonal a láncokhoz, a szaggatott vonal pedig a kényszer nélküli (azaz tetszőleges) konformációhoz tartozik

Az igazán érdekesek azonban azok az anyagok, amelyekről tudjuk, hogy folyadékállapotban kizárólag kovalens kötések képeznek, molekuláik összetétele azonban nem ismeretes teljes biztonsággal. Ezen anyagok: a folyékony Se, Te, és S. Közülük a folyékony kén példája talán a legtanulságosabb (V.3. ábra). A struktúra faktor az eddig megismertek közül a leglátványosabb: vállak, maximumdublettek és más szokatlan jegyek találhatók meg rajta. A  $g(r)$  függvényen – ugyancsak eddig ismeretlen jellegzetesség – az első minimum eléri a nullát, ami arra utal, hogy az első koordinációs szféra szigorúan meghatározott (az első koordinációs szám pontosan 2).  $B(\cos\Theta)$  eloszlásból többet is bemutatunk: az ábrázoltak közül mindegyik egyformán jól írja le a diffrakcióval nyert  $S(Q)$ -t. Ilyen, *egyértelműség*i probléma útján találkozunk a részben vagy egészben kovalens kötésekkel leírható halmazok diffrakciós adatainak legnagyobb gyengéjével: csak azokban az esetekben lehet belőlük a szerkezet (párkorrelációknál) magasabb rendű korrelációit egyértelműen levezetni, ha a részecskék között nincsenek irányított kölcsönhatások. A folyékony kén mért struktúrafaktora például takarhat láncszerű, vagy akár nyolcas gyűrű alakú molekulákból álló szerkezetet egyaránt. Ami az összes lehetséges modellt összeköti, az a nagyjából tetraéderes S-S-S kötésszögek nagy száma.

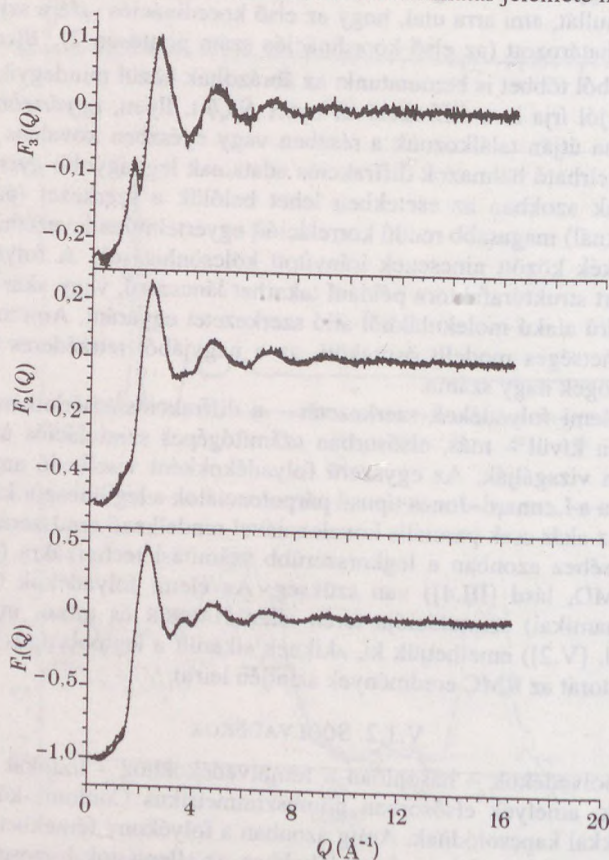
Az elemi folyadékok szerkezetét – a diffrakciós kísérleti megközelítésen kívül – más, elsősorban számítógépes szimulációs úton is gyakran vizsgálják. Az egyszerű folyadékokként viselkedő anyagok leírására a Lennard–Jones típusú párpotenciálok a legtöbbször kielégítőek. Az akár csak parciális kovalenciával rendelkező rendszerek modellezéséhez azonban a legkorszerűbb számítási technikákra (pl. ab initio MD, lásd [III.4]) van szükség. Az elemi folyadékok (molekuladinamikai) szimulációja terén talán HAFNER és mtsai. munkáit (lásd pl. [V.2]) emelhetjük ki, akiknek sikerült a legtöbb típus struktúrafaktorát az RMC eredmények szintjén leírni.

### V.1.2. SÓOLVADÉKOK

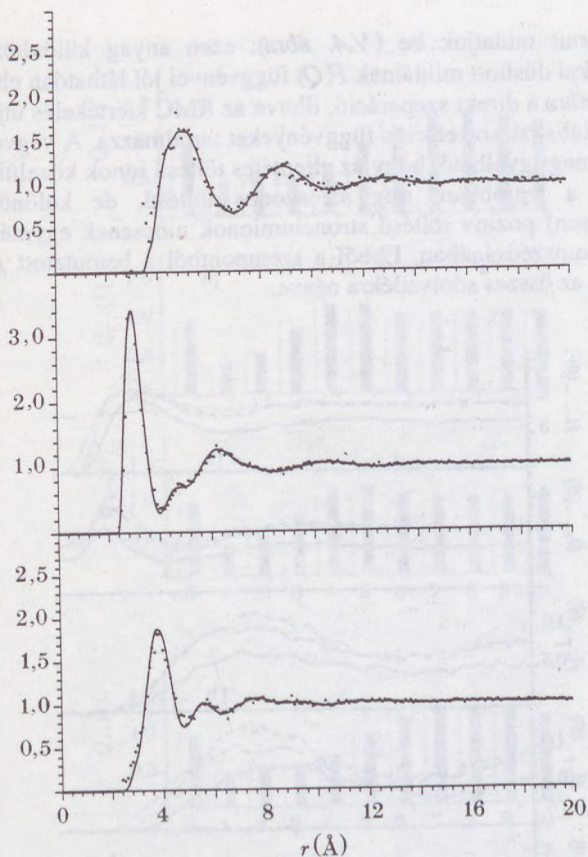
A sóolvadékok – hasonlóan a fémolvadékokhoz – ionokat tartalmaznak, amelyek elsősorban gömbszimmetrikus Coulomb-kölcsönhatásokkal kapcsolódnak. Amíg azonban a folyékony fémekben a vezetési sáv elektronjai, a sóolvadékokban az ellenionok biztosítják az elektromos semlegességet. Ennek megfelelően a sóolvadékok – a fémekhez hasonlóan – elektromos vezetők, a töltéshordozók azonban nem elektronok, hanem maguk az ionok.



A sóolvadékok jelentősége nem elsősorban gyakorlati, hanem inkább tudományos: Egyrészt, kihasználva a klórizotópok ( $^{35}\text{Cl}$  és  $^{37}\text{Cl}$ ) adta lehetőséget, az izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós módszer elsődlegesen tanulmányozott anyagaivá váltak. Így többször lehetségessé vált a parciális párkorrelációs függvények meghatározása, amivel e téren unikummá váltak. Másrészt a sóolvadékok a számítógépes szimulációk (sőt, az analitikus elméletek, lásd pl. [II.5]) fontos modellrendszerei, a hosszú távú Coulomb-kölcsönhatás jelenléte miatt.



V.4. ábra. A folyékony  $\text{SrCl}_2$  3, különböző Cl-izotópot (ill. azok különböző összetételű elegyét) tartalmazó mintájának neutrondiffrakcióval mért struktúrafaktorai. (A pontok az RMC illesztést jelölik)

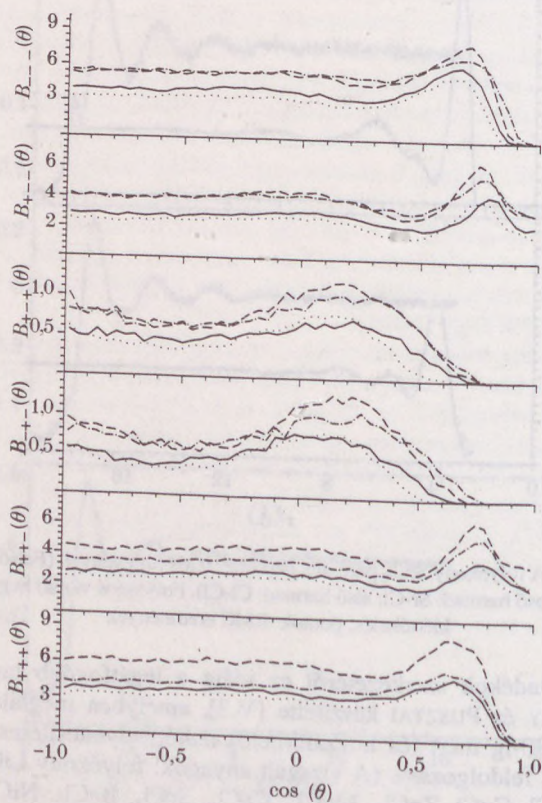


V.5. ábra. A folyékony  $\text{SrCl}_2$  parciális párkorrelációs függvényei. (Felső harmad: Sr-Sr; középső harmad: Sr-Cl; alsó harmad: Cl-Cl). Folytonos vonal: hagyományos kiértékelés; pontok: RMC eredmények

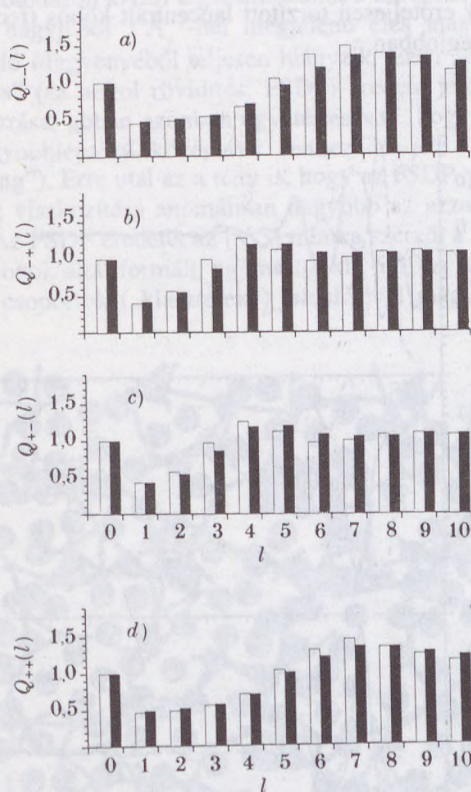
A sóolvadékok szerkezetéről ez idáig a legátfogóbb tanulmányt MCGREEVY és PUSZTAI készítette [V.3], amelyben megtalálható az összes 1990-ig mért (és hozzáférhető) izotóphelyettesítéses kísérleti adat RMC feldolgozása. (A vizsgált anyagok: folyékony  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$  és  $\text{NiI}_2$ . [V.3] tartalmazza az ezen anyagokon elvégzett neutron-diffrakciós mérések hivatkozásait is.) Kétkomponensű rendszerek 3 független diffrakciós mérésére példaként a folyékony  $\text{SrCl}_2$  struk-



túrafaktorait mutatjuk be (V.4. ábra); ezen anyag különböző Cl-izotópokkal dúsított mintáinak  $RQ$  függvényei jól láthatóan eltérőek. Az V.5. ábra a direkt szeparáció, illetve az RMC kiértékelés útján kapott parciális párkorrelációs függvényeket tartalmazza. A vegyes parciálison megfigyelhető, hogy az ellentétes töltésű ionok közelítik meg egymást a legjobban, míg az azonos töltésű, de különösen a (kétszeresen) pozitív töltésű stronciumionok nincsenek egymás közvetlen szomszédságában. Ebből a szempontból a bemutatott  $g(r)$ -ek tipikusak az összes sóolvadékra nézve.



V.6. ábra. Az összes lehetséges  $B_{ijk}(\cos \theta)$  eloszlás az alkáli-kloridok RMC modelljeiben. Folytonos vonal: LiCl; pontok: NaCl; szaggatott vonal: RbCl; pontozott-szaggatott vonal: CsCl



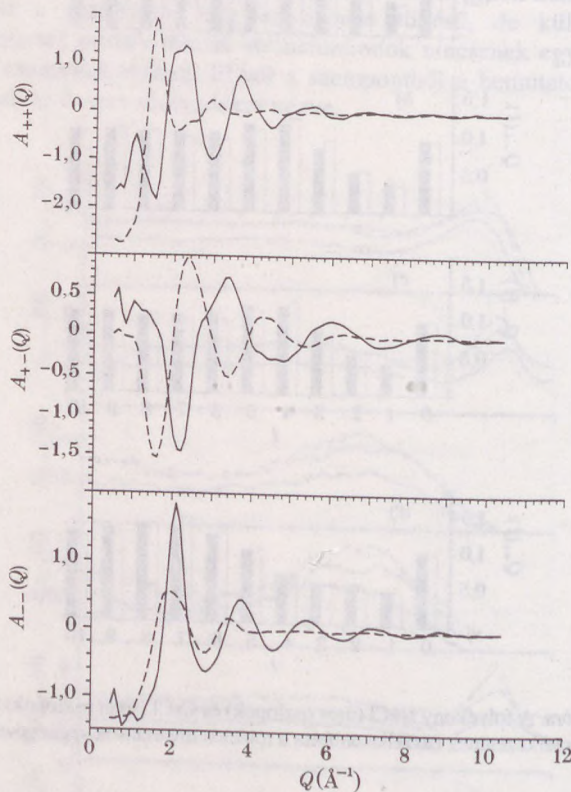
V.7. ábra. A folyékony NaCl (üres oszlopok) és CsCl (sötét oszlopok) lokális szerkezetének összehasonlítása a rotációs invariánsok segítségével

Az alkáli-kloridok összes  $B_{ijk}(\cos\Theta)$  szögeloszlását mutatja be a V.6. ábra. Az eloszlások az összes anyagban hasonlóak, bár a NaCl-ben az első koordinációs számok jóval kisebbek, mint pl. a CsCl-ben.

A  $+ - +$ , ill.  $- + -$  eloszlások egyértelműen utalnak az oktéderes jellegű elrendeződésre (kötésszögek  $90^\circ$ , ill.  $180^\circ$ -nál). A NaCl és a CsCl máodrendű szférikus harmonikusainak invariánsait adja meg az V.7. ábra. Mint az a szögeloszlások alapján már várható volt, a két rendszerben egymáshoz igen közeli lokális szimmetriák alakulnak ki.



A referenciakészlethez való hasonlítás során úgy találták, hogy a lokális rend egy erőteljesen torzított lapcentrált köbös (fcc) kristályéra emlékeztet a legjobban.



V.8. ábra. A folyékony  $\text{ZnCl}_2$  (folytonos vonal) és  $\text{BaCl}_2$  (szaggatott vonal) parciális struktúrafaktorainak összehasonlítása. A kationok mérete eltér, a Zn-ionok jóval kisebbek

Egy, a sóolvadékokban is megjelenő kovalenciával kapcsolatos érdekességet érdemes talán e rövid ízelítő kapcsán is megemlíteni. Az V.8. ábrán a  $\text{ZnCl}_2$  és a  $\text{BaCl}_2$  olvadékaik parciális struktúrafaktorait hasonlítjuk össze. A kationok közötti méretkülönbségből fa-

adó fáziseltolódáson kívüli legszembetűnőbb különbség az  $A_{ZnZn}(Q)$  függvényen nagyjából  $1 \text{ \AA}^{-1}$ -nél megjelenő éles maximum, ami a  $BaCl_2$  hasonló függvényéből teljesen hiányzik. Ezen „első, éles diffrakciós csúcs” (az angol rövidítés: FSDP) eredete jelentős tudományos vita forrása, abban azonban egyetértés van, hogy az FSDP valamiféle nagyobbléptékű, középtávú rendeződés jele („inter mediate range ordering”). Erre utal az a tény is, hogy az FSDP-val rendelkező sóolvadékok viszkozitása anomálisan nagyobb az azzal nem rendelkezőkénél. Az FSDP eredetét az [V.3] munka szerzői a  $ZnCl_2$  olvadáskában a kationok által formált, egymástól kb.  $5\text{--}10 \text{ \AA}$  távolságban elhelyezkedő csoportok („klaszterek”) jelenlétével magyarázzák (V.9. ábra).



V.9. ábra. A folyékony  $ZnCl_2$  RMC szerkezeti modelljének egy részlete. A kisebb gömbök  $Zn^{2+}$ , a nagyobbak  $Cl^-$  ionokat jelölnek. Az összekötött cinkionok egymás első (parciális) koordinációs szférájában helyezkednek el. Figyeljük meg a pozitív ionok csoportosulásait

Általánosságban elmondhatjuk – akár már az ebben a fejezetben érintett példák alapján is –, hogy a sóolvadékok általában (ill. a vizsgált rendszerek közül mindegyikben) megtartják az adott anyagra kris-



tályos állapotban jellemző lokális szimmetriákat. (Ebben semmi meglepő nincs – annál inkább meglepő a félreinterpretált kísérleti adatok nagy száma.) Ezek a szimmetriák természetesen erősen torzultak, mint ahogy az a magas hőmérséklet, és az olvadás során fellépő 15-20%-os sűrűségcsökkenés alapján várható is.

A sóolvadékok körében végzett számítógépes szimulációk közül a legátfogóbb BARANYAI és mtsai tanulmánya [V.4], akik az összes alkáli-halogenid olvadék Monte Carlo szimulációját elvégezték. Úgy találták, hogy ahol a polarizációs effektusok elhanyagolhatók, ott a viszonylag egyszerű formájú Huggins–Mayer párpotenciálok alkalmasak a szerkezeti viszonyok leírására.

### V.1.3. MOLEKULÁRIS FOLYADÉKOK

Az olyan folyadékfázisú rendszerek, amelyek jól definiált összetételű molekulák halmazai, talán a gyakorlat szempontjából a legfontosabb rendezetlen kondenzált rendszerek. (Elég, ha csak a vízre és oldataira, köztük az élő szervezetekre gondolunk.) Természetes, hogy ezen anyagok szerkezetvizsgálatáról könyvtárnyi irodalom áll rendelkezésünkre. Ezért, valamint mert a legfontosabb eredmények már standard tananyaggá váltak, továbbá mert a terjedelmi korlátok eleve kizárják a teljesség igényét, e munka nem foglalkozik a molekuláris folyadékokkal az őket megillető súllyal. Megemlítendő, hogy ezen anyagcsoport diffrakciós, valamint molekuladinamikai szimulációs vizsgálatában hazai kutatók nemzetközi elismerést vívtak ki; példánk nagyrészt az általuk (is) tanulmányozott rendszerek közül kerülnek ki. Ezen alfejezet keretében csak kis (max. 10 atomos) molekulák halmazával foglalkozunk; ezt az indokolja, hogy egyes nagyobb (esetenként makro-) molekulákat tartalmazó rendszerek (folyadék-kristályok, polimer olvadékok) a folyadékállapotnak már más minőségét képviselik („rendezett” folyadékok).

A molekuláris folyadékok mikroszkopikus szerkezetét meghatározó tényezők között nem találkozunk az atomos (ionos) folyadékoknál meg nem lévő, új elvekkel. Ennek megfelelően azokban a rendszerekben, amelyekben nincsenek, vagy nem jelentősek a hosszú távú vagy rövid távú *irányított* intermolekuláris kölcsönhatások (mint amilyen pl. a dipólus-dipólus, a Coulomb-kölcsönhatás vagy a hidrogénkötés), a szerkezeti viszonyokat elsődlegesen *térkitöltési* (vagy más néven pakolási) effektusok határozzák meg. A molekulák méretének növekedésével a térkitöltést egyre inkább befolyásolja, főleg láncszerű molekulák esetében, a *konformáció*. A szerkezet jellemzése

már a legegyszerűbb (lineáris, kétatomos) molekulák megjelenésével kiegészül egy új eszközzel, az *orientációs korrelációk*, azaz a molekulák egymáshoz képesti irányítottságának vizsgálatával. Ezeket egyértelműen csak az atomi koordináták ismeretében, azaz számítógépes szimulációk eredményeiből lehetséges kiszámolni [V.5-6], bár legújabban megkísérelték őket kizárólag a diffrakciós eredmények ismeretében meghatározni [V.7].

A molekuláris rendszerekről nyert diffrakciós kép kiértékelését rendkívül megnehezíti, hogy az *intra*-, illetve *inter*molekuláris távolságok gyakran nem válnak szét egyértelműen (az első intramolekuláris távolságot kivéve), valamint hogy sokszor az azonos kémiai minőségű atomok a molekulában elfoglalt helyük (közvetlen, kötött környezetük) függvényében különféleképpen viselkednek. Mindkét nehézséget könnyedén demonstrálhatjuk egy viszonylag egyszerű molekula, a metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) példáján. Az intramolekuláris kötött O-H távolság leválasztható ugyan, de az intermolekuláris (hidrogénhidás) O-H és az intramolekuláris O-(metil)H távolság könnyedén keveredhet. Ugyanakkor nyilvánvaló a hidroxiles, illetve a metilcsoportban található H-atomok állapota közötti különbség, és ebből következően az alkotók kémiai minőségét tekintve háromkomponensű rendszert helyesebb négykomponensűként kezelni. Ekkor viszont az összes parciális párkorrelációs függvény meghatározásához elvben már 10 (!) független mérésre volna szükség. (Igaz, a metanol, és még néhány többé-kevésbé merev molekula esetében a molekula szerkezetének pontos ismerete, pl. elektrondiffrakciós mérésekből, sokat javít a helyzeten.) Bonyolultabb molekuláknál (esetleg molekulák keverékénél, lásd pl. oldatok) a parciálisok száma gyorsan olyan nagy lesz, hogy az összes parciális párkorrelációs függvény meghatározása semmiképpen sem lehetséges.

A molekuláris rendszerek diffrakciós méréseinek talán legnagyobb nehézsége abból származik, hogy a fontos molekulák túlnyomó része tartalmaz hidrogént. Lévéen a legkevesebb elektronnal rendelkező atom, a hidrogént a röntgendiffrakció gyakorlatilag nem érzékeli, ha nehezebb magok is vannak a rendszerben. A neutronokra nézve a  $^1\text{H}$ -izotópnak rendkívül nagy inkoherens szórási keresztmetszete van, olyannyira, hogy az inkoherens intenzitás minden mást elfed. A  $^1\text{H}$ -izotópot le lehet ugyan cserélni  $^2\text{H}$ -ra (deutériumra), de ez egy sok hidrogént tartalmazó anyagnál igen drága. Ráadásul a H-D izotópcsere, ami izotóphelyettesítési mérésekhez kézenfekvő volna, így kihasználhatatlanná válik.

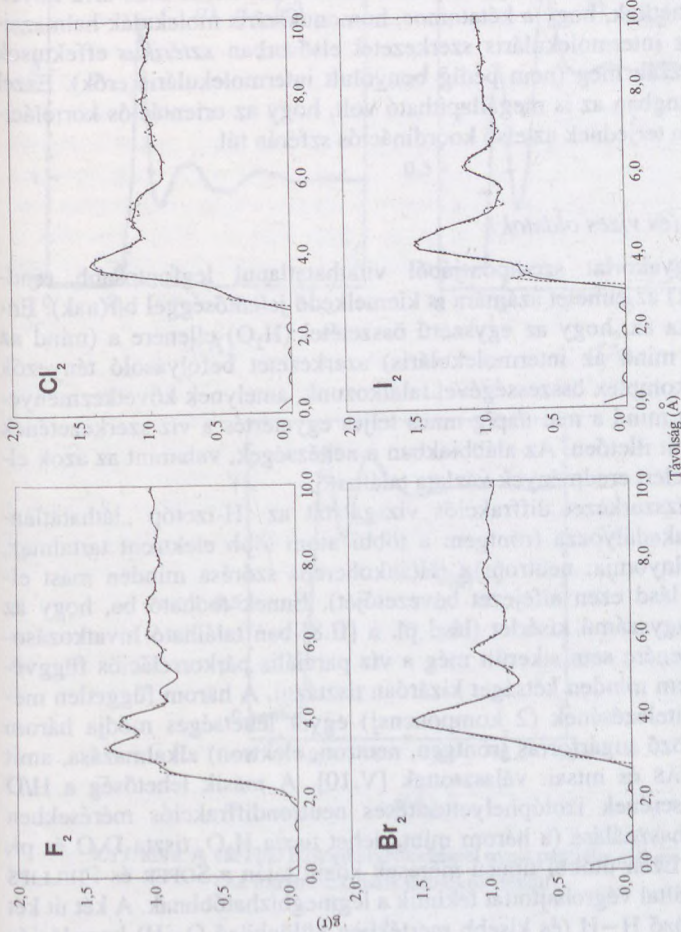


A fenti nehézségekből kifolyólag a rendezetlen molekuláris halmazok vizsgálatára gyakran alkalmazzák a számítógépes szimulációkat, esetleg a diffrakciós méréssel együtt. A molekulák kezelésére a legkülönbözőbb, ún. kényszeres algoritmusokat dolgozták ki, amely fejlesztések nagymértékben hozzájárultak a szimulációs metodika finomodásához [III.1]. A számítógépes szimulációk – a kölcsönhatási potenciálok bizonytalanságai miatt – valódi sikereket csak a térkitöltés alapján szerveződő halmazok körében értek el (lásd pl. [V.8]). A bonyolultabb rendszerek szerkezetének részleteit még nem sikerült egyértelműen tisztázni. A következőkben röviden bemutatunk egy-két valós rendszert.

### *Kétatomos, homonukleáris molekulák halmazai*

Ebbe a csoportba a folyékony halogének ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), továbbá a folyadékalapotú oxigén és nitrogén tartoznak. A homonukleáris molekuláris rendszereket mind kísérletileg, mind számítógépes szimulációkkal kiterjedten tanulmányozták (lásd a hivatkozásokat [II.8]-ban vagy [V.6]-ban). A kísérleti eredményekkel leginkább összhangban álló, átfogó munka az [V.6] tanulmány; az alábbiakban elsősorban erre támaszkodva mutatjuk be a szerkezet jellemző vonásait.

Az intermolekuláris szerkezetet ezen rendszerekben leginkább a molekulák alakjának a gömbalaktól való eltérése befolyásolja. Az  $N_2$ -molekulák kondenzált halmaza ebből a szempontból a legegyszerűbb: a két N-atom közötti erős (háromszoros) kovalens kötés hatására a molekula alakja csaknem gömbszerűvé válik. A másik véglet a  $I_2$ -molekula, amelynek nagyméretű atomjait csak egyszeres kötés tartja össze. (Az atomtávolság/atomátmérő,  $d/\sigma$ , arány a nitrogénmolekulában 0,35, míg a jód-molekulában 0,73.) A  $d/\sigma$  arány változását, illetve az eltolódás hatását az atom-atom párkorrelációs függvények is tükrözik (V.10. ábra): a  $g(r)$ -ek második csúcsa az esetek többségében nagyjából  $d+\sigma$  távolságban található. E maximum a folyékony jódtól a fluorig folyamatosan közelíti az első csúcst, míg a folyékony nitrogén esetében – a molekulaalaknak megfelelően – már csak egy alig észrevehető váll az első maximum jobb oldalán. A párkorrelációs függvénynek ezt a viselkedését, bár ezzel többen próbálkoztak, nem lehetséges egyértelműen a molekuláknak valamilyen jól definiált elrendeződésével magyarázni: a T alak és a láncszerű elhelyezkedés között szinte bármilyen formáció konzisztenssé tehető a  $d+\sigma$  távolságban észlelt maximummal. Az egyértelműségnek e hiányát jól demonstrálja az [V.9] munka.



V.10. ábra. Néhány kétatomos, homonukleáris molekulából álló folyadék atomatom (vagy *site-site*) párkorrelációs függvénye. ( $Br_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  és  $I_2$ ) (Az intramolekuláris járulékok minden esetben elhagytuk a függvényekből)

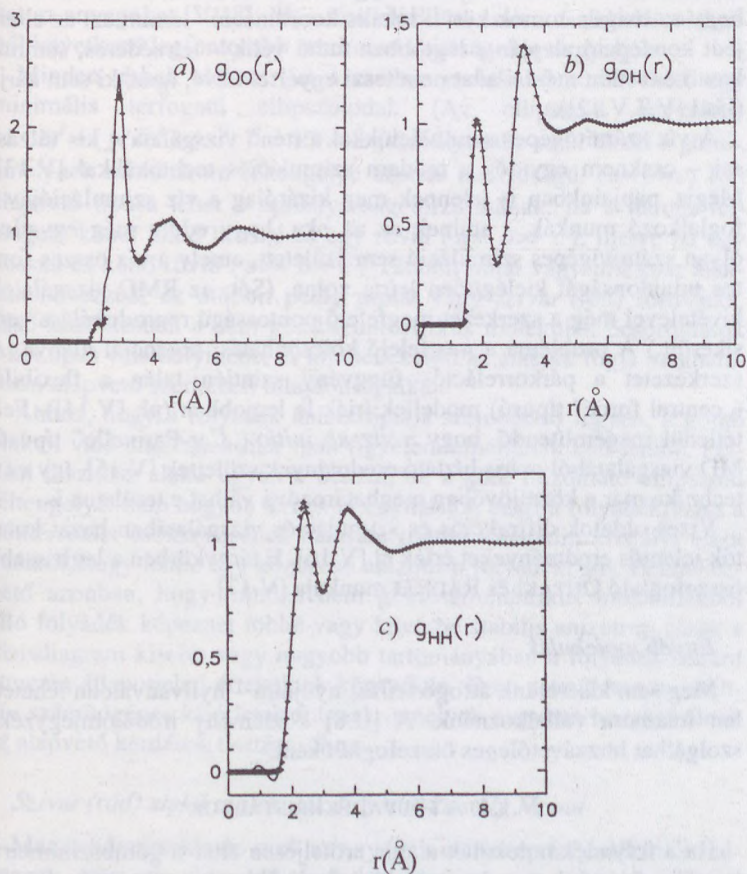


Ami az orientációs korrelációkat illeti: az [V.6]-ban *valós* rendszerekre jellemzőnek talált korrelációs függvények rendkívül hasonlóak a *merev gömbökből* összeállított (modell) molekulákra az [V.5] munkákban kiszámított függvényekre. Mindebből ismét csak arra következtethetünk, hogy a kétatomos, homonukleáris molekulák halmazában az intermolekuláris szerkezetet elsősorban *sztérikus* effektusok határozzák meg (nem pedig bonyolult intermolekuláris erők). Ezzel összhangban az is megállapítható volt, hogy az orientációs korrelációk nem terjednek az első koordinációs szférán túl.

### *Víz (és vizes oldatok)*

A gyakorlat szempontjából vitathatatlanul legfontosabb rendszer(ek) az elmélet számára is kiemelkedő jelentőséggel bír(nak). Ennek oka az, hogy az egyszerű összetétel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ellenére a (mind az intra-, mind az intermolekuláris) szerkezetet befolyásoló tényezők olyan komplex összességével találkozunk, amelynek következményeképpen mind a mai napig nincs teljes egyetértés a víz szerkezetének részleteit illetően. Az alábbiakban a nehézségek, valamint az azok ellenére elért eredmények vázlata található.

A vízszerkezet diffrakciós vizsgálatát az  $^1\text{H}$ -izotóp „láthatatlansága” akadályozza (röntgen: a többi atom több elektront tartalmaz, ezért elnyomja; neutron: a  $^1\text{H}$  inkoherens szórása minden mást elnyom, lásd ezen alfejezet bevezetőjét). Ennek tudható be, hogy az igen nagyszámú kísérlet (lásd pl. a [II.8]-ban található hivatkozásokat) ellenére sem sikerült még a víz parciális párkorrelációs függvényeit sem minden kétséget kizáróan tisztázni. A három független mérés kivitelezésének (2 komponens!) egyik lehetséges módja három különböző sugárforrás (röntgen, neutron, elektron) alkalmazása, amit PÁLINKÁS és mtsai. választottak [V.10]. A másik lehetőség a H/D izotópcserének izotóphelyettesítéses neutrontdiffrakciós mérésekben való kihasználása (a három minta lehet tiszta  $\text{H}_2\text{O}$ , tiszta  $\text{D}_2\text{O}$  és pl. HDO). Ezen utóbbi típusú mérések közül talán a SOPER és PHILLIPS [V.11] által végrehajtottat tekintik a legmegbízhatóbbnak. A két út két különböző H–H (és kisebb mértékben különböző O–H) korrelációs függvényhez vezetett; közülük az izotóphelyettesítéses eredményt gondolják a valósághoz közelebb állónak. (Elsősorban a különböző mérési technikák, főleg az elektrondiffrakciónak a másik kettőhöz való illesztésének nehézségei folytán.)



V.11. ábra. A víz H/D izotóphelyettesítéssel nyert parciális  $g(r)$ -jei.  
(Az intramolekuláris járulékok nélkül)

Az [V.11] munka eredményeként kapott parciális párkorrelációs függvényeket az V.11. ábrán mutatjuk be. Az ábrán látható függvények nem tükrözik a feltételezett hosszú távú rendezettséget, hiszen a második koordinációs szférát követően semmilyen karakterisztikus jeget nem találunk. Az O–H függvény első, jól definiált maximuma



a leginkább feltűnő jellegzetesség, amelyhez a jól ismert intermolekuláris kölcsönhatás, a *hidrogénkötés* rendelhető. Az azonban, hogy az oxigénatomok körüli lokális koordináció – amint azt az elterjedt koncepció alapján a legtöbben tudni vélik – tetraéderes, semmilyen közvetlen mérési adat nem teszi egyértelművé, igaz, ki sem zárja (lásd [V.7,V.12]).

A víz számítógépes szimulációkkal történő vizsgálata – kis túlzással – csaknem egyidős a modern szimulációs technikákkal [V.13]. Mégis, napjainkban is jelennek meg kizárólag a víz szimulációjával foglalkozó munkák – aminek az az oka, hogy eddig még egyetlen olyan számítógépes szimuláció sem született, amely a víz összes fontos tulajdonságát kielégítően leírta volna. (Sőt, az RMC vizsgálatok kivételével még a szerkezet megfelelő pontosságú reprodukálása sem sikerült.) A probléma a megfelelő kölcsönhatási potenciál hiánya. A szerkezetet a párkorrelációs függvény szintjén talán a flexibilis („central force” típusú) modellek írják le legjobban (pl. [V.14]). Feltétlenül megemlítendő, hogy a víz *ab initio* („Car-Parinello” típusú) MD vizsgálatából máris biztató eredmények születtek [V.15], így ez a technika már a közeljövőben meghatározóvá válhat e területen is.

Vizes oldatok diffrakciós és szimulációs vizsgálatában hazai kutatók jelentős eredményeket értek el [V.16]. E tárgykörben a legfrissebb összefoglaló OHTAKI és RADNAI munkája [V.17].

### *Egyéb molekulák*

Meg sem kísérelünk átfogó leírást nyújtani – nyilvánvalóan lehetetlen feladatra vállalkoznánk. A [II.8] közlemény irodalomjegyzéke szolgálhat hozzávetőleges összefoglalóként.

#### V.1.4. A FOLYADÉKKRISTÁLYOK

Ha a folyadékmolekulák alakja erőteljesen eltér a gömbszimmetriktól, várható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken olyan elrendeződések fognak kialakulni, amelyek a molekulák alakjának megfelelő legtakarékosabb térkitöltéssel járó illeszkedéseket eredményeznek. Ezek a folyadékszerkezetek szükségszerűen rendezettebbek az egyszerű folyadékokénál, kivált alacsonyabb hőmérsékleteken, aminek legszembetűnőbb megnyilvánulása, hogy a fagyási hőmérsékletük közelében anizotrópokká válnak. Mivel az anizotrópia a hétköznapi folyadékokra nem, csak kristályaikra érvényes, a kérdéses fázisokat folyadékkristályoknak nevezték el.

A folyadékkristályoknak kiterjedt irodalma van amiatt, hogy kitűnő alkalmazási lehetőségeik érdekességükön kívül fontossá is teszik ezeket az anyagokat [V.18]. Mi a továbbiakban csak a molekulák alakjából következő legfontosabb szerkezeti sajátosságokat tárgyaljuk.

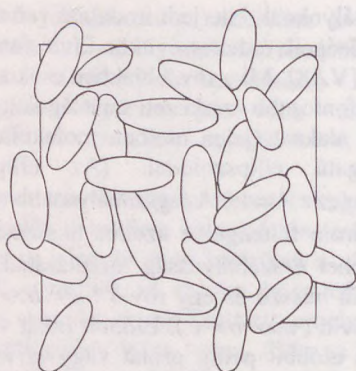
Minden térbeli alakzat (jelen esetben molekula) körbevehető egy minimális térfogatú ellipszoiddal. (Az ellipszoid egyenlete:  $(x/a)^2 + (y/b)^2 + (z/c)^2 = 1$ .) A leghosszabb ezek közül a gömb, amelynek mindhárom féltengelye azonos hosszúságú. ( $a=b=c$ ) Két alapvető típusa lehet e szabályosság torzulásának: ha a három féltengely közül kettő hosszú és egy rövid ( $a \approx b \gg c$ ); illetve ha egy hosszú és kettő rövid ( $a \gg b \approx c$ ). Előbbit oblát vagy *diszkosz* alaknak nevezzük, az utóbbit pedig prolát vagy *szivar* (rúd) formának. Első közelítésben a nem gömbszimmetrikus molekulák besorolhatók e két típus valamelyikébe, és mindenekelőtt az alakjuk fogja meghatározni alapvető szerkezeti tulajdonságaikat.

Ahhoz, hogy a folyadék anizotrópiája szembeötlő legyen, a gömb alaktól való eltérésnek már igen figyelemreméltónak kell lennie. Például diszkosz alakú ugyan a benzol, de a köré rajzolható ellipszoid féltengelyei nem nagyon térnek el egymástól, ezért a folyadékfázisa a hőmérséklet csökkenésének hatására rögtön monoklin kristályt alkot anélkül, hogy lenne egy közbeeső anizotrop folyadékfázis. Feltételezhető azonban, hogy minden nem gömbszimmetrikus molekulából álló folyadék képezhet többé-vagy kevésbé stabilis anizotrop fázist a fázisdiagram kisebb vagy nagyobb tartományában a folyadék-szilárd átmenet állapotjelző értékeinek környékén. Ezen a területen is intenzív számítógépes kísérletek folynak, amelyek nagyban hozzájárulnak az alapvető kérdések tisztázásához.

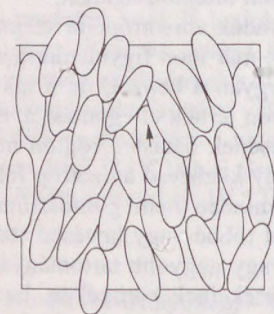
### *Szivar (rúd) alakú molekulák folyadékkristály fázisai*

Magas hőmérsékleten ezek az anyagok is izotrop folyadékfázist képeznek, mert van elegendő tér és kinetikus energia arra, hogy hossz-tengelyük mentén véletlenszerűen helyezkedjenek el (V.12. ábra). A hőmérséklet csökkenése és/vagy a nyomás növelése eredményeképpen azonban kénytelenek orientálódni. Hossztengelyük mentén nagyjából párhuzamosan helyezkednek el, de természetesen továbbra is forognak e tengely körül, és könnyen elmozdulnak a tengely irányára mentén. Ekkor a tömegközéppontjuk elhelyezkedése még véletlenszerű, a hozzávetőleges iránytartáson kívül nincs más rendezettség. Ezt a fázist *nematikusnak* nevezzük (lásd V.13. ábra).



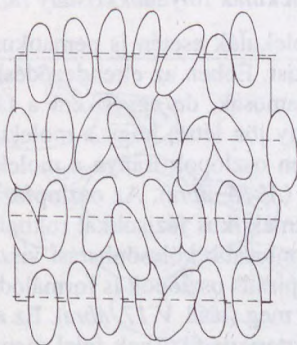


V.12. ábra. A molekulák elhelyezkedése izotrop folyadékban



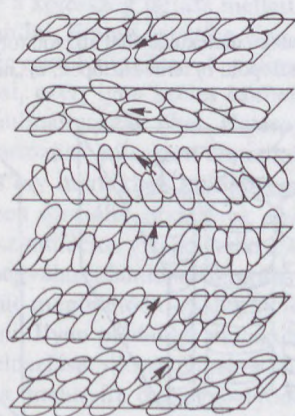
V.13. ábra. Nematikus folyadékkristály fázis szerkezete (egy rétegben). A nyíl a molekulák hossztengetyének preferált irányultságát jelzi

Alacsonyabb hőmérsékleten az irányrendezetségen túlmenően a molekulák rétegeket képeznek a hossztengetyük síkjában, azaz a hossztengety menti irányban a tömegközéppontjuk elhelyezkedése is rendezetté válik. Ilyenkor *szmektikus* fázisról beszélünk. Ha a hossztengetyre merőleges síkban a tömegközéppontok továbbra is rendezetlenek maradnak, azaz a rendszernek ez a vetülete úgy néz ki, mint egy kétdimenziós egyszerű folyadék, akkor egy *A* betűvel megkülönböztetve, *szmektikus-A* szerkezetűnek tekintjük a rendszert (V.14. ábra). Még alacsonyabb hőmérsékleten a *szmektikus-B* fázisban már a merőleges síkban is rendezettség van, ami a kétdimenziós optimális térkitöltésnek megfelelően hexagonális.



V.14. ábra. Szmeztikus-A fázisbeli molekulák jellemző elrendeződése (ahogy egy molekula dinamikai szimulációból látható)

Speciálisabb kölcsönhatásokra utalnak a további fázisok, amelyekben a molekulák hossz tengelyei a rétegek síkjára nézve ferdén helyezkednek el. Ilyen a *szmeztikus-C* fázis. Meg kell még említenünk a *koleszterikus* fázist, amelyet általában királis molekulák hoznak létre. Ez a szerkezet annyiban különbözik a nematiktól, hogy a molekulák preferált orientációja rétegről rétegre változik. Az orientáció iránya egy *hélixet* alkot (V.15. ábra).

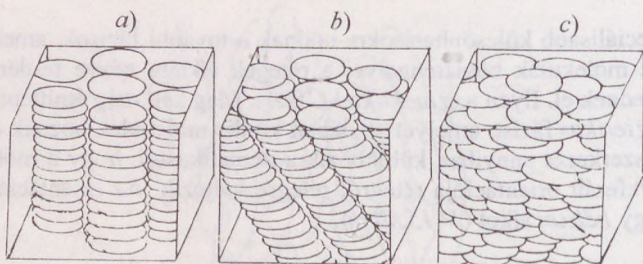


V.15. ábra. Koleszterikus fázis szerkezete. A nyíl a molekulák hossz tengelyének preferált orientációját mutatja (egy adott rétegen)

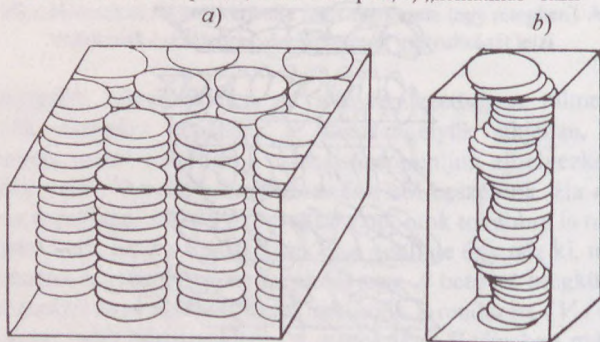


### *Diszkosz alakú molekulák folyadékkristály fázisai*

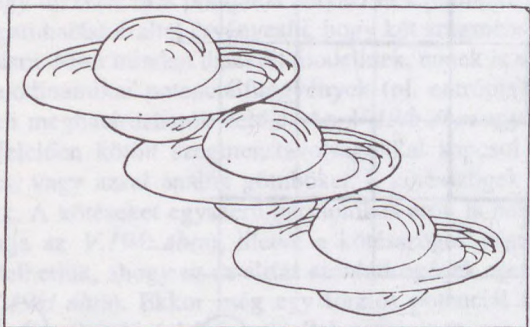
Diszkosz alakú molekulák esetén is nematikusnak nevezik az első rendezett folyadékfázist. Ebben az elrendeződésben a molekulák síkjai nagyjából párhuzamosak, de egyébként a fázis rendezetlen. További rendezettség úgy jön létre, hogy a molekulák szabályos *oszlopokat* formálnak. Ezen oszlopok iránya a molekulák síkjára merőleges, de lehet ferde is (V.16. ábra). Az oszlopfázisok a rúd alakú molekuláknál tárgyalt szmektikus fázisokkal rokoníthatók. Itt is a molekula alakja, illetve pontosabb kölcsönhatási viszonyai szabják meg a további részleteket. Spirális oszlopok is formálódhatnak, ha a molekulák alakja ezt kívánja meg (lásd V.17. ábra). Ez az elrendeződés a korábban említett koleszterikus fázisnak felel meg. Az oszlopok ferde-sége sok esetben egyszerű geometriai okokkal magyarázható (V.18. ábra).



V.16. ábra. Diszkosz alakú molekulák által alkotott folyadékkristály fázisok szerkezete. a) oszlopok; b) ferde oszlopok; c) „nematikus” fázis



V.17. ábra. Oszlopszerű folyadékkristály szerkezetek (diszkosz alakú molekulák esetében)



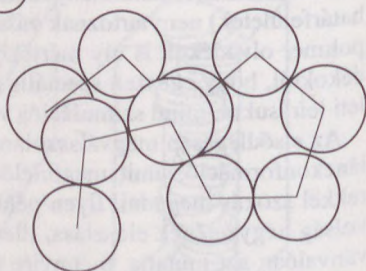
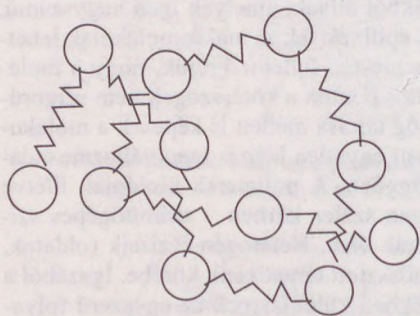
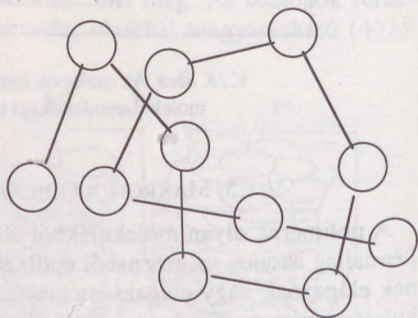
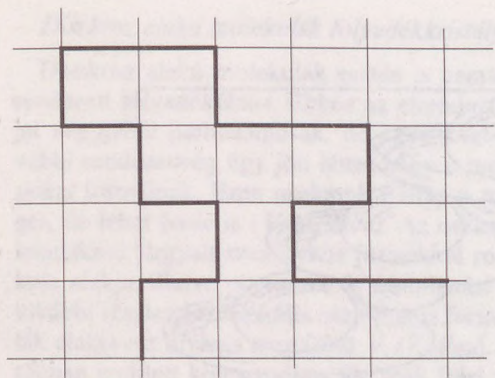
V.18. ábra. Az oszlopok ferdesége már egyszerű molekulamodellekkel is magyarázható

#### V.1.5. MAKROMOLEKULÁK FOLYADÉKFÁZISAI

A polimerek olyan molekulákból állnak, amelyek igen nagyszámú, kémiai azonos szegmensből épülnek fel. A makromolekulák lehetnek elágazóak vagy elágazásmentesek. Jellemző rájuk, hogy a molekulalánc nem merev, mert számos ponton a kötőszögek nem szigorúan rögzítettek, illetve a kötőszög tartása mellett is képesek a molekulák szegmensei elfordulni. Emiatt egyetlen lánc is igen változatos alakot ölthet a körülményektől függően. A polimerek biológiai, illetve ipari fontossága óriási, ezért igen széles körben – számítógépes szimulációkban is – tanulmányozzák őket. Heterogén fázisaik (oldatok, határfelületek) nem tartoznak választott tematikánk körébe. Igazából a polimer olvadékok is oly mértékben különböznek az egyszerű folyadékoktól, hogy egészen speciális módszerek alakultak ki, mind elméleti leírásukra, mind szimulációs vizsgálataikra. (Lásd pl. [V.19].)

Az elsődlegesen megválaszolandó strukturális kérdés az egyensúlyi lánckonformáció, amit megfelelően választott statisztikus paraméterekkel szokás megadni. Ilyen például a molekula két vége közötti távolság négyzetének eloszlása, illetve ennek a várható értéke. Ez nyilvánvalóan azt mutatja, mennyire összegabalyodott azaz gömbszerű a molekula. Ez a rövid kis rész nem képes egy könyvtárnyi irodalomnak még a vázlatos áttekintésére sem, ezért csak néhány – a számítógépes szimulációkhoz szorosan kapcsolódó – részt ismertetünk.

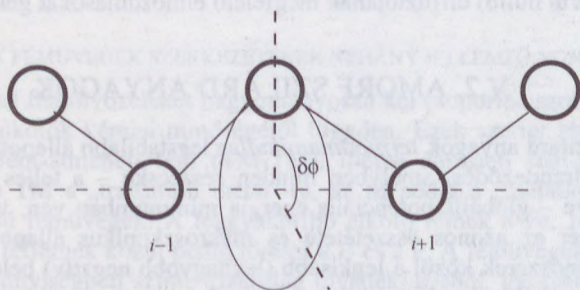




V.19. ábra. Egyes folyadékfázisbeli makromolekulák szerkezeti modelljei  
(a magyarázatot lásd a szövegben)

A kiindulópont ismét a modell. A leggyakoribbak sémája a *V.19 ábrán* látható. Az első (*V.19/a ábra*) az önelkerülő bolyongásnak megfelelően egy diszkrét rács pontjaiba helyezi el a polimert, amely a kizárt térfogati hatást azáltal érvényesíti, hogy két szegmens nem kerülhet egymásra. Mint minden diszkrét modellnek, ennek is az az előnye, hogy termodinamikai potenciálfüggvények (pl. entrópia) viszonylag egyszerűen meghatározhatók belőle. Az *V.19/b ábra* egy gyöngysornak megfelelően kötött szegmenstávolságokkal kapcsol össze Lennard-Jones, vagy azzal analóg gömböket, a kötőszögek viszont tetszőlegesek. A kötéseket egyszerű harmonikus erők is helyettesíthetik (ezt mutatja az *V.19/c ábra*), illetve a kötőszögek rögzítettségét is megkövetelhetjük, ahogy ez az alifás szénhidrogének esetében is szokásos (*V.19/d ábra*). Ekkor még egy torziós potenciál megadása is szükséges. Ennél valósághűbb modellekre nemigen van szükség, hiszen a polimerek viselkedésének a legfontosabb effektusai a hosszú lánc és a makroszkopikus rendszerméret következményei. A finomabb kölcsönhatási modell ezeken nem sokat változtat, a számítások idejének a megnövekedése azonban lehetetlenné teszi a legalább néhány tízezer monomert tartalmazó szimulációs rendszer kezelését még a jelenlegi kapacitások szintjén is.

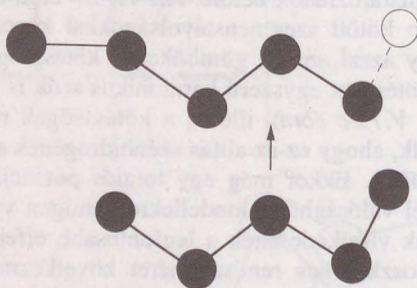
Polimerek szimulációjánál a Monte Carlo algoritmus népszerűbb, mint a molekuladinamika. Ez egyszerűen annak a következménye, hogy a polimerek dinamikáját meghatározó nagyon eltérő időskálák (egy szegmens moccanástól kb.  $10^{-14}$  s a makromolekula teljes egyensúlyba kerülésén keresztül egészen annak diffúziójáig  $10^{-2} \cdot 10^2$ ) egyáltalán nem szoríthatók be egyetlen szimulációba. Az MC módszer viszont tetszőlegesen válogathat az állapotokból. A két leggyakrabban használt algoritmus a következő.



*V.20. ábra.* A „kink-jump” algoritmus magyarázatához



Tekintsük az V.20. ábrát. Polimer molekulánk kötőszögei most szabadon változhatnak. Válasszuk ki az  $i$ -edik monomert és forgassuk el tetszőleges szöggel az  $i$ -l és az  $i+1$  monomereket összekötő egyenes körül. A keletkező új konfigurációt a szokásos módon az energiaváltozásból számítható Boltzmann-faktornak megfelelő valószínűséggel fogadjuk el. Ez az ún. „tekeredő-ugró” (kink-jump) algoritmus.



V.21. ábra. A reptációs módszer magyarázatához

Az előbbinek mintegy kiegészítése lehet a reptációs módszer (V.21. ábra). A polimer egyik végéről elveszünk egy monomert és hozzáragasztjuk a másik végéhez. A hozzáragasztás tetszőleges irányból történhet, ha nincs rögzítve a kötőszög, egyébként a megfelelő szögön belül kell kiválasztani egy véletlen irányt.

E két módszer megfelelő kombinációja mindkét alapvető polimer mozgásformát előállítja. Az első végigtapogatja a lehetséges konformációkat a lánc mentén, míg a másik a polimerek kúszó („reptile”, magyarul hüllő) diffúziójának megfelelő elmozdulásokat generál.

## V.2. AMORF SZILÁRD ANYAGOK

A szilárd anyagok *termodinamikailag* legstabilabb állapota a kristályos elrendeződés, amelyben minden részecske – a teljes rendszert tekintve – globális potenciális energia minimumban van, valamint a rendszer az azonos összetételű és makroszkopikus állapotjelzőkkel leírt rendszerek közül a legkisebb (legnagyobb negatív) belső energiával rendelkezik. A kristályos állapotban megvalósuló egyensúlyi szerkezet legfontosabb jellemzője a hosszú távú (végtelen, illetve a

kristály méreteivel megegyező dimenziójú) transzlációs szimmetria (periodicitás).

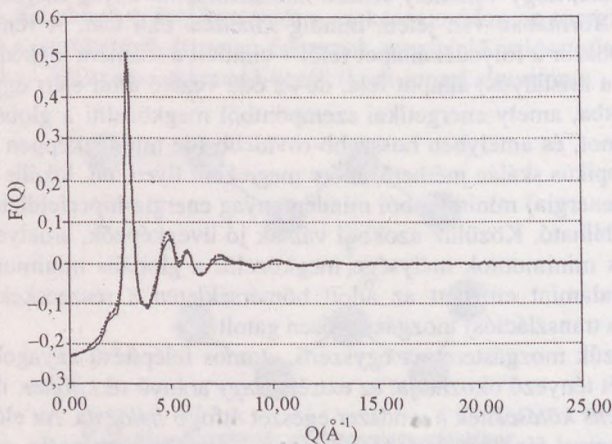
Annak, hogy valamely szilárd halmazállapotú anyag mégsem kristályos formában van jelen, mindig *kinetikai* oka van. A rendszer – legtöbbször a folyadékállapot felől – elindult a számára legkedvezőbb (azaz a kristályos) állapot felé, de az oda vezető úton elért egy olyan állapotba, amely energetikai szempontból megközelíti a globális minimumot, és amelyben hosszabb-rövidebb (de mindenképpen a makroszkopikus skálán mérhető) időre megreked. Ilyen, ún. lokális (potenciális energia) minimumból minden anyag energia-hiperfelületén igen sok található. Közülük azokból válnak jó üvegképzők, amelyekben a lokális minimumok mélysége megközelíti a globális minimum értékét, valamint emellett az adott hőmérsékleten a részecskék (első sorban transzlációs) mozgása erősen gátolt.

A szűk mozgásteret az egyszerű, atomos felépítésű anyagok körében két tényező okozhatja: az extrém *nagy* arányú *térkitöltés*, illetve a *kovalens kötéseknek* a rendszer egészét átfogó *hálózata*. Az előbbiekre az amorf fémötvözetek (*fémüvegek*), az utóbbiakra pedig az amorf félvezetők (amorf Si, amorf Ge), vagy a mindennapi életből is jól ismert  $\text{SiO}_2$ -alapú üvegek szolgálhatnak példaként. Ezen anyagcsoportokból fogunk néhányat röviden tárgyalni. Feltétlenül megemlítenéd azonban, hogy az amorf szilárd fázis a molekuláris anyagok körében jóval gyakoribb, mint ahogy az a közgondolkodásban elterjedt: a lineáristól egy kicsit is eltérő alakú molekulák legtöbbszörének halmaza alkot amorf fázisokat, megfelelő sűrűség mellett. Az egyik legkülönlegesebb ilyen anyag az amorf jég, de talán elegendő a preparatív vegyészi gyakorlatból az átkristályosítás – néha áthidalhatatlan – nehézségeire utalnunk, amelyeket az amorf fázisok megjelenése és stabilitása idéz elő.

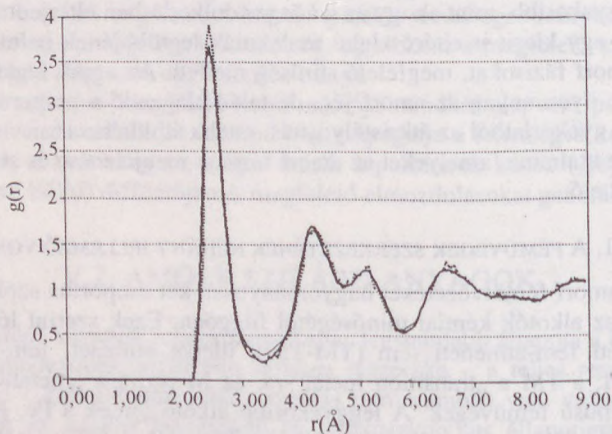
#### V.2.1. A FÉMÜVEGEK SZERKEZETÉNEK NÉHÁNY JELLEMZŐ VONÁSA

Az amorf fémötvözeteket hagyományosan két csoportba szokás sorolni, az alkotók kémiai minőségétől függően. Ezek szerint léteznek átmeneti fém-átmeneti fém (TM-TM), illetve átmeneti fém-félfém (TM-M; a TM a „transition metal”-ra, az M pedig a „metalloid”-ra utal) típusú fémüvegek. A leggyakoribb alkotó fémek a Fe, Ni, Pd, Co, Nb, a félfémek közül pedig jórészt a B és a P. A fémüvegeket nagyobb mennyiségben szinte kizárólag olvadákfázisból, gyorshűtéssel állítják elő (bár léteznek ennél rafináltabb, pl. örlési, elektrolitikus, vagy akár „electroless” típusú eljárások is).





V.22. ábra. A  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  összetételű amorf fémötvözet totális koherens szórási függvénye (azaz struktúrafaktorának egyszerű lineáris transzformációja). A minta  $^{60}\text{Ni}$ -izotópban dúsított. (Pontok: kísérlet; folytonos vonal: RMC illesztés)



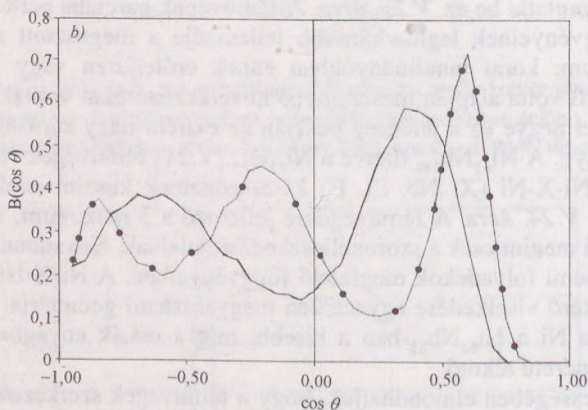
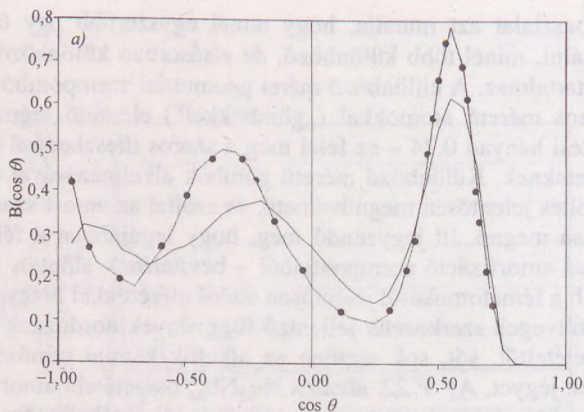
V.23. ábra. A  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  fémüveg Ni-Ni parciális párkorrelációs függvénye. (Pontok: struktúrafaktor RMC illesztéséből; folytonos vonal: a kísérleti adatok hagyományos kiértékeléséből)

A tapasztalat azt mutatja, hogy annál egyszerűbb egy ötvözetet amorfizálni, minél több különböző, de elsősorban különböző *méretű* alkotót tartalmaz. A különböző méret geometriai szempontból fontos: az azonos méretű atomokkal („gömbökkel”) elérhető legmagasabb térkitöltési hányad 0,74 – ez felel meg a szoros illeszkedésű kristályszerkezeteknek. Különböző méretű gömbök alkalmazásával azonban a térkitöltés jelentősen megnövelhető, és ezáltal az amorf szerkezetek stabilitása megnő. Itt jegyzendő meg, hogy legújabban a félfématomok – az amorfizáció szempontjából – bevitelének előnyös mivoltát is inkább a fématomokétól jelentősen eltérő méretükkel magyarázzák.

A fémüvegek szerkezetét jellemző függvények hordoznak néhány, az összetételtől, sőt, sok esetben az alkotók kémiai minőségétől is független jegyet. Az *V.22. ábrán* a  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  összetételű amorf fémöt-vözet struktúrafaktorát mutatjuk be [V.20]; jól érzékelhetően az első csúcs dominál, némileg hasonlóan az elemi folyadékok megfelelő függvényeihez. Ugyanezen anyag Ni-Ni parciális párkorrelációs függvényét mutatja be az *V.23. ábra*. A fémüvegek parciális párkorrelációs függvényeinek legmarkánsabb jellemzője a megosztott második maximum; korai tanulmányokban ennek erőteljesen vagy kevésbé kifejezett volta alapján messzemenő következtetéseket vontak le. Mai szemmel nézve ez a jelenség pusztán az extrém nagy sűrűség következménye. A  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ , illetve a  $\text{Ni}_{65}\text{B}_{35}$  [V.21] fémüvegek Ni-Ni-Ni, illetve Ni-X-Ni (X: Nb, ill. B) kötősszögeinek koszinusz-eloszlását adja az *V.24. ábra*. A fémüvegekre jellemző a 3 maximum, amelyek pozíciói megint csak a szoros illeszkedésre utalnak, hasonlóan az egyszerű elemi folyadékok megfelelő függvényeihez. A Ni-X-Ni parciálisok eltérő viselkedése egyszerűen magyarázható geometriai alapon, hiszen a Ni a  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ -ban a kisebb, míg a másik anyagban a nagyobb méretű alkotó.

Összességében elmondhatjuk, hogy a fémüvegek szerkezetének általános vonásait könnyen megérthetjük a szoros illeszkedés elve, valamint az alkotó atomok méretének különbözősége alapján. A finomabb jellemzőket azonban, különösen a kettőnél több alkotót tartalmazó üvegekben, nehéz kimutatni, magyarázatukhoz pedig az alkotók elektronszerkezetének beható ismerete szükséges.





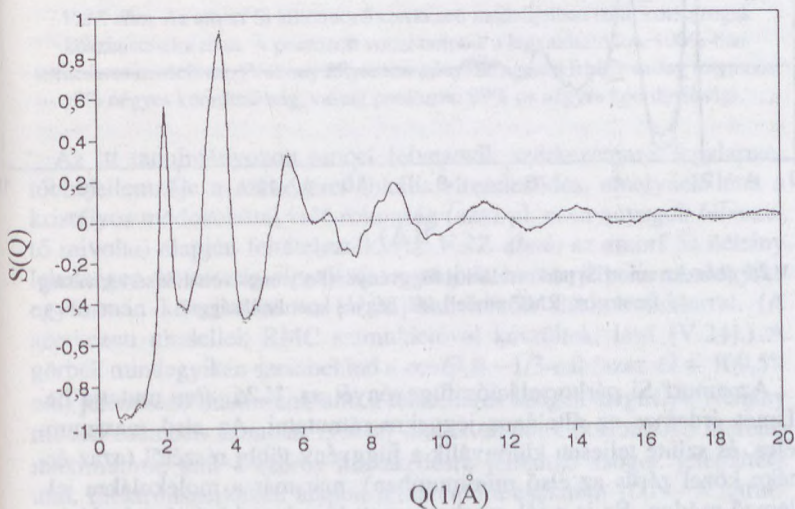
V.24. ábra. A Ni-Ni-Ni a), valamint a Ni-X-Ni b) koszinuszeloszlások a  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  (pontok), illetve  $\text{Ni}_{65}\text{B}_{35}$  (folytonos vonal) fémüvegek esetében

#### V.2.2. A KOVALENS ÜVEGEK, AZ ELEMI AMORF FÉLVEZETŐK PÉLDÁJÁN KERESZTÜL

Ezen anyagcsoport közös jellemzője a rendszer egészére kiterjedő kovalens hálózat. Ahhoz, hogy valamelyik atom helyet változtasson, kovalens kötés(ek)nek kell felszakadni: ez az energiagát akadályozza meg, hogy a szerkezet rendezetté (kristályossá) váljék.

Kovalens üvegek kialakulhatnak olyan folyadékokból, amelyekben a kovalens kötések nagy része megmarad (azaz a magas hőmérséklet csak a kötések egy részének átmeneti felszakítására elegendő): ilyen módon keletkeznek az oxidüvegek (mint pl. az ablaküveg). Ezek az anyagok mind folyadék-, mind pedig szilárd állapotban elektromos szigetelők.

Az e munkában részletesebben bemutatandó amorf Si (és Ge) nem állítható elő folyadékból, mivel a gyakorlatban elérhető hűtési sebesség mellett az anyag kikristályosodik, miközben fémes vezetőből félvezetővé alakul át. Ezért gőztérből való lecsapást kell alkalmazni, vagy a Si (vagy Ge) gázállapotú hidridjeit pirolizálni. (Utóbbi esetben a szilárd fázis jelentős mennyiségű hidrogént tartalmaz.) E folyamat során azonban igen sok (makroszkopikus, csakúgy, mint mikroszkopikus) hibahely keletkezik, amelyek nagymértékben megnehezítik a szerkezet vizsgálatát is.

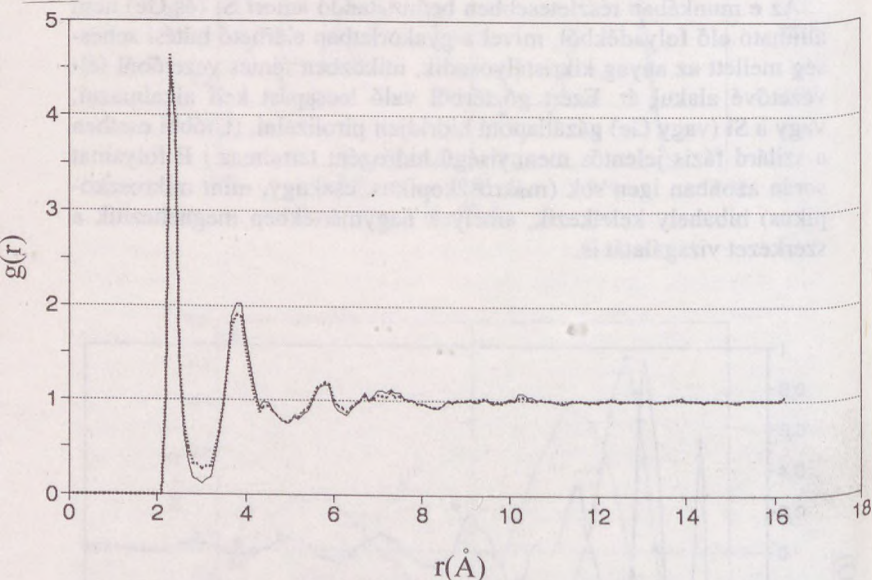


V.25. ábra. Az amorf Si struktúrafaktora

Az V.25. ábrán az amorf Si neutrodiffrakcióval mért struktúrafaktora látható [V.22], amelyen a megfigyelhető néhány, a kovalens üvegekre jellemző sajátosság. Ezek közül a leginkább szembe-  
tű-

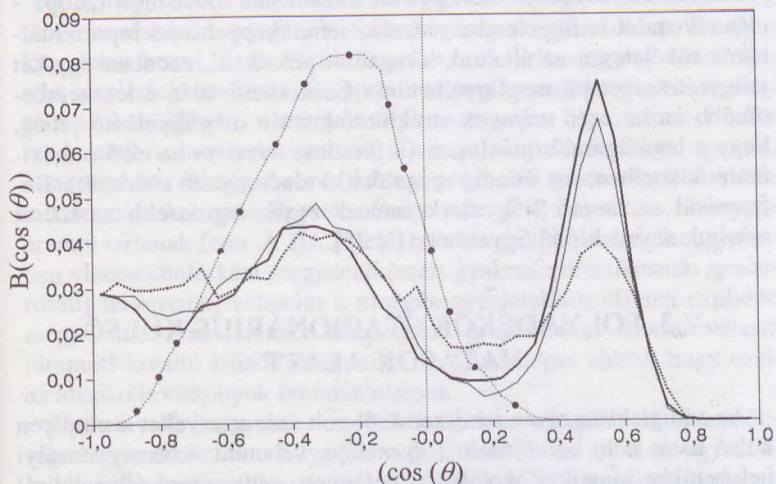


nő az, hogy a fő maximumot megelőzi (kb.  $2 \text{ \AA}^{-1}$ -nél) egy éles „előcsúcs” (pre-peak). Ez az amorf Si esetében csak valamivel alacsonyabb, mint az őt követő fő maximum; más kovalens üvegeknél az arányok jobban eltoltak, továbbá sokszor pre-peakek egész sora előzi meg az egyre magasabb Q-értékek felé tolódó fő maximumot, mint pl. a grafitszerű amorf szén esetében [V.23].



V.26. ábra. Az amorf Si párkorrelációs függvénye. (Folytonos vonal: kísérlet; vastag pontozott: RMC modell, 0% négyes koordináltsággal)

Az amorf Si párkorrelációs függvényét az V.26. ábra mutatja be. Ismét érdemes az általános jegyekre rámutatni. Az első maximum éles, és szinte teljesen különválik a függvény többi részétől (azaz értéke közel zérus az első minimumban), már-már a molekulákra jellemző módon. Ez is a jól meghatározott kovalens kötések jelenlétére utal, amelyek a lokális (azaz az első koordinációs szférára kiterjedő) rendezettséget a kristályos formához igen hasonlatossá teszi. A függvény általános képe nagymértékben emlékeztet az amorf Ge, valamint a tetraéderes amorf szén megfelelő függvényeire (lásd pl. [V.24]).



V.27. ábra. Az amorf Si különböző szerkezeti modelljeiben talált kötőszögek koszinusz-eloszlása. A pontozott vonal tartozik a legvalószínűbb, 100%-ban tetraédres modellhez. (Vékony folytonos: kényszermentes RMC; vastag folytonos: 0% négyes koordinátság; vastag pontozott: 99%-os négyes koordinátság)

Az itt tanulmányozott amorf félvezetők szerkezetének legalapvetőbb jellemzője a *tetraédres* lokális elrendeződés, amelynek létét a kristályos módosulattal való rokonság (azaz pl. ezen anyagok félvezető mivolta) alapján feltételezték. Az V.27. ábrán az amorf Si néhány lehetséges kötőszög-eloszlását mutatjuk be, amelyek mindegyike egyformán konzisztens az [V.22]-ben közölt struktúrafaktoral. (A szerkezeti modellek RMC szimulációval készültek, lásd [V.24].) A görbék mindegyikén szembetűnő a  $\cos \Theta = -1/3$ -nál (azaz  $\Theta = 109,5^\circ$ -nál) jelentkező maximum, ami a tetraédres szögek szignálja. Néhány modell esetében azonban  $\Theta = 60^\circ$ -nál is találunk (különböző méretű) maximumot, ami a szoros illeszkedésre jellemző szögek jelenlétére utal. Elektronszerkezeti alapon feltétlenül a csaknem 100%-os tetraédres koordinációt kell preferálnunk, azonban az anyagok előállítása folyamán keletkezett hibahelyek ezt kisebb mértékben torzíthatják. Az, hogy a diffrakciós adatok ettől bizonyos mértékben eltérő lokális rendet is megengednek, kétséget kizáróan jelzi, hogy a kovalens kötőhálózatok részletes szerkezetének felderítése kizárólag diffrakciós mérések alapján nem lehetséges.



A kovalens üvegek, különösen ha a számtalan módosított („dope”-olt) változatot is figyelembe vesszük, semmiképpen sem reprezentálhatók tökéletesen az általunk kiragadott példákkal, azonban egy-két jellegzetességet jól megfigyelhetünk. Ezek közül talán a legszembe-tűnőbb az az ezen anyagok struktúrafaktorain megfigyelhető jelleg, hogy a legmagasabb maximum (a főcsúcs) sohasem az első a maximumok sorában; azt mindig megelőzi(k) alacsonyabb csúcs(ok). Be-fejezésül az amorf  $\text{SiO}_2$  szerkezetének egyik legfrissebb analízisét ajánljuk az érdeklődő figyelmébe [V.25].

### V.3. FOLYADÉKOK STACIONÁRIUS KÜLSŐ HATÁSOK ALATT

Az eddigiekben olyan rendszerekről volt szó, amelyeket semmilyen külső hatás nem befolyásolt: Egyensúlyi, valamint – nemegyensúlyi helyzetükbe kinetikai okok miatt befagyott – üvegszerű állapotokról szóltunk. További lényeges lehetőség a rendezettség vizsgálatának szempontjából, ha valamilyen külső erő jelenléte vált ki strukturális változásokat. Az időben állandó külső hatások legfontosabb eredménye, hogy megbontják az egyensúlyi folyadék izotrópiáját. Ez mindenképpen rendezettebbé teszi a rendszert. A külső tér minősége szerint két csoportra oszthatjuk ezeket a lehetőségeket. Az elsőbe tartoznak azok a *konzervatív* erők (pl. elektrosztatikus), amelyek állandó jelenléte ugyan befolyásolja a molekulák elrendeződését, de a rendszer továbbra is egyensúlyinak tekinthető és a térbeli homogenitását is megőrzi. (Utóbbi kritérium miatt a gravitációs tér pl. nem vehető számításba.) A második csoportba olyan külső hatások értendők, amelyek *disszipatív*ak (azaz a kérdéses rendszeren munkát végeznek), s így a folyadék nem lesz egyensúlyban.

Az első lehetőség kitűnő példája egy poláris molekulákból álló folyadék mint pl. a víz. A molekulák permanens dipólusmomentumai a külső, sztatikus elektromos tér irányának megfelelően orientálódnak. A térerősség és a hőmérséklet viszonya szabja meg az orientáció, végső soron tehát az *irányítási polarizáció* mértékét. Ez a jelenség már régóta vizsgálat tárgya folyadékok dielektromos tulajdonságainak elméletében. Kölcsönhatásaiban igényesen modellezett molekuláris folyadékok esetében sok számítás történt ennek, illetve ehhez kapcsolódó kérdések megválaszolására (lásd pl. [V.16]).

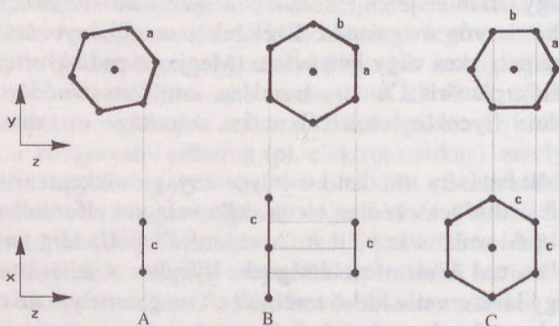
A nemegyensúlyi folyadékok valóságos körülmények között mindig többé-kevésbé inhomogének. Számítógépes szimulációkban azonban létre lehet hozni olyan körülményeket, amelyek – egyfajta modellezési idealizáció eredményeképpen – térben homogén (és szükségszerűen időben állandó) nemegyensúlyi viszonyokat képviselnek. Ezek a rendszerek valamilyen intenzív állapotjelző (hőmérséklet, nyomás, koncentráció, ill. végső soron kémiai potenciál) gradiense által kiváltott áramlásokat modelleznek, rendre: energia-, impulzus- és anyag-áramot tartanak fenn. A **III. fejezetben** bevezetett, a mozgásegyenletben visszacsatolásként megjelenő (ezért gyakran szintetikusnak aposztrofált) termosztát, valamint a mozgásegyenletekben szintén explicite megjelenített, az intenzív állapotjelző gradiensevel azonos választ (áramot) kiváltó külső (mechanikai) erő szükséges ahhoz, hogy ezek az idealizált viszonyok fennmaradjanak.

Nyilvánvaló, hogy ezek a modellek szerkezetvizsgálati célokra sürgősen akkor, ha a folyadék csak kismértékben tér el az egyensúlytól. Ebben az esetben ugyanis a folyadék mikroszkopikus szerkezete lokálisan (a szimulált rendszer méretein túlmenően) változatlan marad. A nagy áramok jelenléte azonban már számottevő strukturális effektusokat is von maga után. Ezeknek a tanulmányozása azonban kísérletileg nehézkes vagy lehetetlen. (Megjegyzendő kivétel: kolloid szuszpenziók planáris Couette-áramlása, ami fényszóródással tanulmányozható.) Ilyenkor ismét célszerű a számítógépes szimulációhoz fordulni.

Nyíróerők hatására minden kristályos anyag csökkenteni igyekszik a fellépő feszültséget, ezért az elemi cella vektorai elfordulhatnak, sőt a kristály módosulatot is válthat. A szilárd állapot addig tart, amíg a kristály ellen tud állni a feszültségnek. Ilyenkor a szilárd testre ható nyomás egy konzervatív külső teret jelenít meg, amelyre az elektrosztatikus tér kapcsán elmondottak érvényesek. Lassan növelve a feszültséget van egy olyan maximális érték, amely felett a kristály folyni kezd. Ekkor még megőriz bizonyos rendezettséget a részecskék elhelyezkedésében. Azok ugyanis nagyfokú kollektivitást mutatnak a mozgásukban. Ha tovább növeljük a nyírási sebességet, ez a kollektivitás egyre inkább eltűnik, és a mozgás rendezetlen lesz, akárcsak (kisebb sűrűség esetén) a folyadékban. Kísérletileg főleg nagymolekulákból álló, plasztikus anyagoknál (pl. polimereknél) lehet ezt megmérni. Elvben viszont minden rendszerben előáll, csak a részecskék közötti jóval nagyobb erők miatt atom- vagy ionrácsok esetén kísérletileg nehéz tanulmányozni.



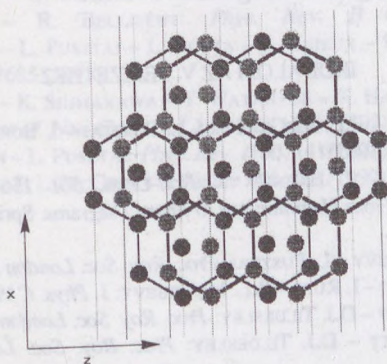
A számítógépes kísérletek során vették először észre, hogy nagyon nagy nyírási sebességek hatására a planáris Couette-áramlás részecskéi az áramlási sebesség iránya mentén sorokba rendeződnek, és ezek a sorok csúsznak el egymás mellett. Ez a fázisátalakulás sokban emlékeztet egyensúlyi rendszerek elsőrendű folyadék-szilárd átalakulására. A valóságban kolloid méretű részecskék szuszpenzióiban fordulhat elő ez a jelenség. Ha egy gömbszimmetrikus részecskékből álló, egyensúlyi körülmények között szilárd, kristályos fázisból indulunk, s fokozatosan növeljük a nyírási feszültséget, illetve az olvadás után a nyírási sebességet, akkor a kezdetben rendezett fázisból egy-két dinamikus fázisátalakulás során a rendezetlen, viszkózan áramló folyadék fázisba kerülünk. További nyírási sebesség növelés viszont újra rendezettebbé teszi a rendszert. A nyíróerőknek ez a kétféle hatása nyilván nem érvényesül a gömbszimmetrikustól jelentősen eltérő molekulákra, mivel azok állandóan forognak (ezért gyakran ütköznek) az áramlás iránya mentén, s így nem hoznak létre rendezett (az angol szakirodalomban „string”) fázist.



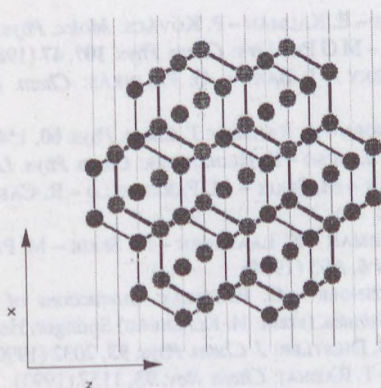
V.28. ábra. A planáris Couette-áramlás iránykonvenciói

A keletkező struktúra az egyforma gömbökre a legnagyobb térkitöltést eredményező lapcentrált szoros illeszkedésű (fcc) vagy hexagonális szoros illeszkedésű (hcp) fázisokkal való összevetés alapján érthető meg. A térkitöltés szempontjából az a legkedvezőbb, ha az áramlás  $x$ - $z$  síkja a kristályok (111) síkjával esik egybe. (A planáris Couette-áramlás irány konvenciója szerint a folyadék az  $x$  irányba áramlik, a helytől független sebesség gradiens pedig az  $y$  irány mentén érvényesül. Lásd az V.28. ábrát!) Az V.29. ábrán ez a sík látható

az fcc vagy hcp kristály esetére. Mivel csak két egymás fölötti síkot jelöltünk be, a kétféle struktúra megkülönböztethetetlen. Az áramlási vonalakat is behúztuk, s ezek alapján látható, hogy azok nem egyenletesen követik egymást. Ez növeli a rendszer belső sűrűlódását, ezért az úgy módosul, ahogy az V.30. ábra mutatja. A részecskék kollektíve elmozdulnak – nyugalmi helyzetben energiaminimumot eredményező – helyzetükből, hogy az áramlás körülményei között legyen a rendszer energiája minimális.



V.29. ábra. Az áramlás  $x$ - $z$  síkja egybeesik a kristály (111) síkjával. Az áramlási vonalak nem egyenletesen követik egymást



V.30. ábra. A módosult szerkezet (string fázis)



Látható, hogy az áramlási vonalak a *V.30. ábrán* már ekvidisz-tánsak. A rendezett fázis kialakulása csak igen nagy nyírási sebesség mellett következik be. Mégis ez a szerkezet hasonlít a szilárd kristály nyíróerők hatására történő folyásához annyiban, hogy itt is nagyfokú kollektivitás érvényesül, a részecskék szinkronizálva mozognak. Nagy-nagy sűrűségeknél elképzelhető, hogy nincs is a viszkózusan áramló folyadékállapotnak megfelelő struktúra, mert az egyre növekvő nyíróerők hatására a megolvadt kristály az olvadást követő rendezett áramlásából rögtön a string fázisba vált át.

#### IRODALOM AZ V. FEJEZETHEZ

- [V.1] M.A. HOWE – R.L. MCGREEVY – L. PUSZTAI – I. BORZSÁK: *Phys. Chem. Liq.* **25**, 205 (1993)
- [V.2] G. KRESSE – J. HAFNER: *J. Non-Cryst. Sol.* **156-158**, 956 (1993);  
J. HAFNER: *From Hamiltonians to Phase Diagrams*. Springer Verlag, Berlin 1987
- [V.3] R.L. MCGREEVY – L. PUSZTAI: *Proc. Roy. Soc. London A* **340**, 241 (1990)
- [V.4] A. BARANYAI – I. RUFF – R.L. MCGREEVY: *J. Phys. C* **19**, 453 (1986)
- [V.5] W.B. STREETT – D.J. TILDESLEY: *Proc. Roy. Soc. London A* **348**, 485 (1976);  
W.B. STREETT – D.J. TILDESLEY: *Proc. Roy. Soc. London A* **355**, 239 (1977)
- [V.6] M.A. HOWE: *Molec. Phys.* **69**, 161 (1990)
- [V.7] A. K. SOPER: *J. Chem. Phys.* **101**, 6888 (1994)
- [V.8] lásd pl. A. BARANYAI – D.J. EVANS: *Molec. Phys.* **71**, 835 (1990)
- [V.9] T. RADNAI – I. BAKÓ – P. JEDLOVSKY – G. PÁLINKÁS: *Molec. Phys.* **83**, 459 (1994)
- [V.10] G. PÁLINKÁS – E. KÁLMÁN – P. KOVÁCS: *Molec. Phys.* **34**, 525 (1977)
- [V.11] A.K. SOPER – M.G. PHILLIPS: *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986)
- [V.12] P. JEDLOVSKY – I. BAKÓ – G. PÁLINKÁS: *Chem. Phys. Lett.* **221**, 183 (1994)
- [V.13] F.H. STILLINGER – A. RAHMAN: *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974)
- [V.14] P. BOPP – G. JANCsó – K. HEINZINGER: *Chem. Phys. Lett.* **98**, 129 (1983)
- [V.15] K. LAASONEN – M. SPIK – M. PARRINELLO – R. CAR: *J. Chem. Phys.* **99**, 9080 (1993);  
M.E. TUCKERMAN – K. LAASONEN – M. SPIK – M. PARRINELLO: *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, A93 (1994)
- [V.16] pl. K. HEINZINGER – G. PÁLINKÁS: *Interactions of Water in Ionic and Nonionic Hydrates*. (szerk. H. KLEEBERG) Springer, Heidelberg 1987;  
I. RUFF – D.J. DIESTLER: *J. Chem. Phys.* **93**, 2032 (1990)
- [V.17] H. OHTAKI – T. RADNAI: *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993)

- [V.18] A.L. TSYKALO: *Thermophysical properties of liquid crystals*. Gordon, 1991;  
G.W. GRAY ed.: *Thermotropic Liquid Crystals*. John Wiley, 1987
- [V.19] K. KREMER: *Computer Simulation of Polymers*. in: *Computer Simulation in Chemical Physics*. (M.P. ALLEN – D.J. TILDESLEY eds.) NATO ASI Series C 397, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994
- [V.20] E. SVÁB – Gy. MÉSZÁROS – G. KONCZOS – S.N. ISHMAEV – S.I. ISAKOV – A.A. CHERNYSHOV: *J. Non-Cryst. Sol.* **104**, 291 (1988);  
L. PUSZTAI – E. SVÁB: *J. Non-Cryst. Sol.* **156-158**, 973 (1993)
- [V.21] L. PUSZTAI – E. SVÁB: *J. Phys.: Cond. Matt.* **5**, 8815 (1993)
- [V.22] S. KUGLER – G. MOLNÁR – G. PETŐ – E. ZSOLDOS – L. ROSTA – A. MENELLE – R. BELLISSENT: *Phys. Rev. B* **40**, 8030 (1989);  
S. KUGLER – L. PUSZTAI – L. ROSTA – P. CHIEUX – R. BELLISSENT: *Phys. Rev. B* **48**, 7685 (1993)
- [V.23] S. KUGLER – K. SHIMAKAWA – T. WATANABE – K. HAYASHI – I LÁSZLÓ – R. BELLISSENT: *J. Non-Cryst. Sol.* **164-166**, 1143 (1993)
- [V.24] O. GEREBEN – L. PUSZTAI: *Phys. Rev. B* **50**, 14136 (1994)
- [V.25] D.A. KEEN – R.L. MCGREEVY: *Nature* **344**, 423 (1990)



A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda igazgatója

A nyomást az Akadémiai Nyomda végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1995

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

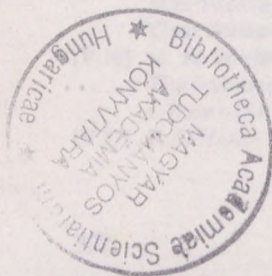
Műszaki szerkesztő: Marton Andor

A fedéltervet készítette: Urai Erika

Megjelent 14 (A/5) iv terjedelemben

Kiadványszám: I-95-22

HU ISSN 0075-5397







Ára: 504,- Ft 12% áfával

# A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

## 80. kötet

SZERKESZTI

CSÁKVÁRI BÉLA

Napjainkban az elméleti kémia térhódításának lehetünk tanúi. Fokozatosan kifejlődtek azok a számítási módszerek, melyekkel kiegészíthetjük, esetenként pótolhatjuk az egy adott molekuláris jelenségre vonatkozó hiányzó információt. Ebben a kötetben két fontos számítógépes módszerrel ismerkedhetnek meg a magyar olvasók.

*Keserű György Miklós és Náray-Szabó Gábor* monográfiájukban a molekulamechanikát és annak alkalmazásait tekintik át. Elsősorban a metodikával foglalkoznak: az olvasó megismerheti a különböző erők matematikai alakját, a parametrizálást, a geometria-optimalizálás matematikai módszereit és a molekulatulajdonságok számításának részleteit. Egy rövidebb fejezet foglalkozik a ma már igen széles körű alkalmazásokkal. Az összefoglalóhoz csatlakozik egy számítógépes szakirodalmi adatbázis, mely hálózaton keresztül szabadon elérhető.

*Baranyai András és Pusztai László* „Rendezetlenség kondenzált fázisokban” című munkája a folyadékok, amorf anyagok és más, hosszú távú rendezettséggel nem rendelkező kondenzált fázisok szerkezetének felde-

rítésére alkalmas módszereket ismerteti. Az összefoglalót különösen időszűrővé teszi a diffrakciós (kísérleti) és a szimulációs (számítógépes) módszerek robbanásszerű fejlődése. Ebben a munkában is a módszerek leírása dominál, az alkalmazások ismertetését a szerzők rövidebbre fogták. A részletek iránt érdeklődők további ismereteket szerezhhetnek a mellékelt irodalomjegyzék segítségével.

ISBN 963 05 6992 2



9 789630 569927

A kért információkat  
a kért időpontban  
a kért időpontban

50861980