

III.2. Egyéb hidrogénkötéses folyadékok vizsgálata

III.2.1. Hangyasav

Az erősen asszociálódó molekulák által alkotott aggregátumok természetének megértése érdekében az utóbbi évtizedekben sok erőfeszítést tettek a kis, egymással hidrogénkötést alkotó molekulák folyadékfázisban alkotott szerkezetének megismerésére. Ezen vizsgálatok során azonban meglepően kevés figyelmet fordítottak a kis szénatomszámú karbonsavak folyadékainak tanulmányozására. E karbonsavak legkisebb képviselőjének, a hangyasavnak a folyadékfázisbeli szerkezete pedig több érdekes kérdést is felvet. Ismeretes például, hogy gázfázisban a hangyasav molekulái ciklikus, két hidrogénkötéssel összekapcsolt dimereket [175-177], míg kristályos fázisban végtelen hosszú hidrogénkötéses láncokat alkotnak [178,179]. Felmerül a kérdés, hogy a molekulák folyadékfázisbeli asszociátumai melyik szélső esethez állnak közelebb. Mivel a hangyasav molekulák CH és OH csoporttal egyaránt rendelkeznek, elvileg egyaránt alkalmasak $O-H\cdots O$ és $C-H\cdots O$ típusú (vagyis az OH illetve a CH csoport által donált) hidrogénkötések létrehozására is. A $C-H\cdots O$ típusú hidrogénkötések léte és a molekulák aggregációjában betöltött szerepe az irodalomban egyaránt vita tárgya.

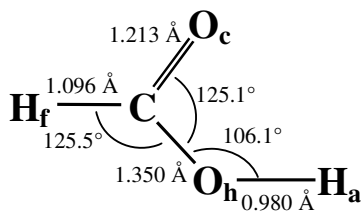
III.2.1.1. Hangyasav potenciálmodell kifejlesztése és tulajdonságainak általános vizsgálata

Noha a fenti kérdések vizsgálatára a számítógépes szimulációs módszerek rendkívül alkalmasnak tűnnek, ilyen irányú vizsgálataink kezdetén szembe kellett néznünk azzal a nehézséggel, hogy az irodalomban nem létezett hangyasav szimulációjára kifejlesztett potenciálmodell. Ezért munkánk első lépése egy ilyen modell megalkotása kellett hogy legyen.

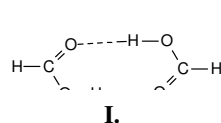
Az izolált hangyasav dimer potenciális energiája a két molekula hét különböző relatív elrendeződése esetén mutat lokális minimumot [180]. A molekulák között e hét minimumhoz tartozó konfiguráció (III.2.1. ábra) mindegyikében két hidrogénkötés lép fel. A legmélyebb energiájú I és a IV dimer esetén mindkét kötés $O-H\cdots O$ típusú, a II és III dimerben mindkét fajta hidrogénkötés előfordul, míg az V-VII dimereket két $C-H\cdots O$ típusú hidrogénkötés tartja össze. A szükséges potenciál kifejlesztése érdekében *ab initio* számítást végeztünk 536 különböző relatív elrendeződésű hangyasav dimerre, melyek közül 320 a fenti hét konfiguráció valamelyikének a közelébe esett, míg a többi elrendezést úgy választottuk meg, hogy a dimer konfigurációs terének mély energiájú részeit minél jobban lefedjék. A számításokat a Gaussian 94 programcsomag [181] segítségével MP2/6-31G(d) szinten végeztük. Az így kapott potenciális energia felszínre azután

egy atomonként egy-egy Lennard-Jones és Coulomb kölcsönhatási centrumot (II.1.4-II.1.5 egyenletek) tartalmazó potenciálfüggvényt illesztettünk. Az illesztés során kapott potenciálparamétereken azután kis, szisztematikus változtatásokat végezve rövid szimulációk sorozatával határoztuk meg azokat az értékeket, melyek a szobahőmérsékletű, légköri nyomású rendszer kísérleti belső energiájának és a teljesen deuterált minta neutronszerzési képének legjobb reprodukcióját adták. A potenciálmodell így kapott paramétereit a III.2.1. táblázat, a síkalkatú modell (*ab initio* számítás során meghatározott) geometriáját a III.2.2. ábra mutatja. A modell az izolált hangyasav dimer potenciális energiájának mind a hét minimumát reprodukálja, az egyes energiaminimumokhoz tartozó konfigurációk geometriája jól egyezik az *ab initio* számítás során kapottal. A modellnek az egyes konfigurációkhoz tartozó energiáját a III.2.1. ábrán szintén feltüntettük.

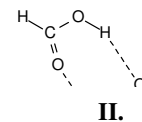
III.2.2. ábra A síkalkatú hangyasav modell geometriai paraméterei. Az ábra az egyes atomok későbbiek során használt jelölését is mutatja.



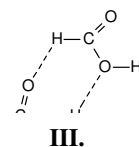
atom	C	O _c	O _h	H _f	H _a
$\sigma/\text{Å}$	3.727	2.674	3.180	0.800	0.994
$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	45.2	146.0	47.1	2.4	12.0
q/e	0.44469	-0.43236	-0.55296	0.10732	0.43331



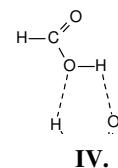
-53.97 kJ/mol
-53.97
(-55.31)



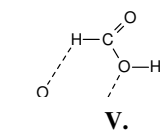
-33.08 kJ/mol
-33.08
(-32.74)



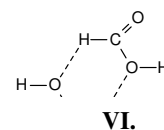
-24.73 kJ/mol
-24.73
(-22.14)



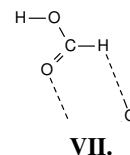
-27.29 kJ/mol
-27.29
(-27.05)



-12.65 kJ/mol
-12.65
(-9.38)



-7.71 kJ/mol
-7.71
(-6.99)



-14.23 kJ/mol

III.2.1. ábra A hangyasav dimer potenciális energia minimumhoz tartozó hét elrendeződése [180]. Az ábrán az általunk kifejlesztett modellnek az egyes elrendeződésekhez tartozó energiáját is feltüntettük.

(-11.84)

III.2.1. táblázat Az általunk kifejlesztett hangyasav potenciál paraméterei

Modellünk tulajdonságainak vizsgálata érdekében 5×10^6 Monte Carlo lépés hosszúságú szimulációt végeztünk 500 molekulával az izoterm-izobár (N, p, T) sokaságon 1 bar nyomáson és 298 K hőmérsékleten. A szimulált rendszer termodinamikai adatainak a kísérleti értékekkel való összevetését a III.2.2. táblázat mutatja. A rendszer c_p hőkapacitását a III.1.5. egyenlet szerint, κ izoterm kompresszibilitását és α hőtágulási együtthatóját pedig a hasonló fluktuációs képletek [1]

$$\kappa = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle} \quad (\text{III.2.1})$$

és

$$\alpha = \frac{\langle V H \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{k_B T^2 \langle V \rangle} \quad (\text{III.2.2})$$

szerint számítottuk ki. A szimuláció során kapott termodinamikai adatok a kísérleti értékekkel jó egyezést mutatnak, a modell a rendszer sűrűségét és belső energiáját egyaránt 1%, hőkapacitását 4% pontossággal képes reprodukálni.

III.2.2. táblázat A hangyasav modell termodinamikai adatainak összevetése kísérleti értékekkel

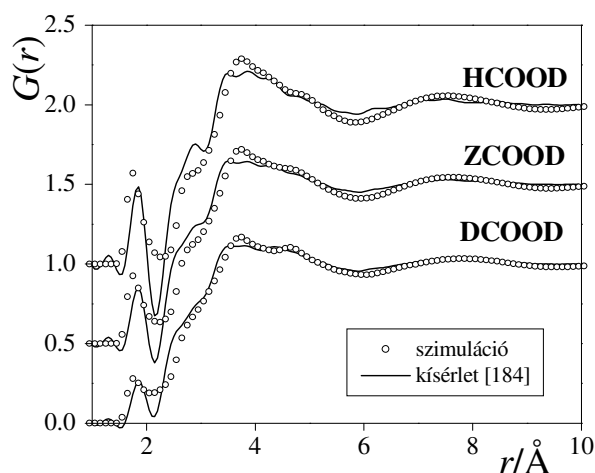
	$U/\text{kJ mol}^{-1}$	$\rho/\text{g cm}^3$	$c_p/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\alpha/10^{-5} \text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-10} \text{Pa}^{-1}$
szimuláció	-39.46 ± 0.29	1.199 ± 0.008	102	147	4.4
kísérlet	-38.96^a	1.214^b	99.04^b	102.3^b	6.47^b

^a[182] hivatkozás ^b[183] hivatkozás

Kiszámítottuk a szimulált rendszer három különböző izotópösszetételhez (HCOOD, ZCOOD, DCOOD) tartozó $G(r)$ teljes neutrodiffrakciós párkorrelációs függvényét is a

$$G(r) = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \delta_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)}{\left(\sum_{\alpha} b_{\alpha} x_{\alpha} \right)^2} \quad (\text{III.2.3})$$

egyenlet alapján, ahol az α és β indexek a különböző konstitúciós helyzetű atomokra utalnak, x_{α} és x_{β} illetve b_{α} és b_{β} az α és β atom móltörtje illetve neutronszerési amplitúdója, $\delta_{\alpha\beta}$ pedig a Kronecker-delta függvény. (Az izotópösszetétel jelölésénél H és D az adott hidrogénatom ^1H ill. ^2H izotópjára, Z pedig a fenti két izotóp 35.9% deutériumot tartalmazó elegyére utal, melyben a



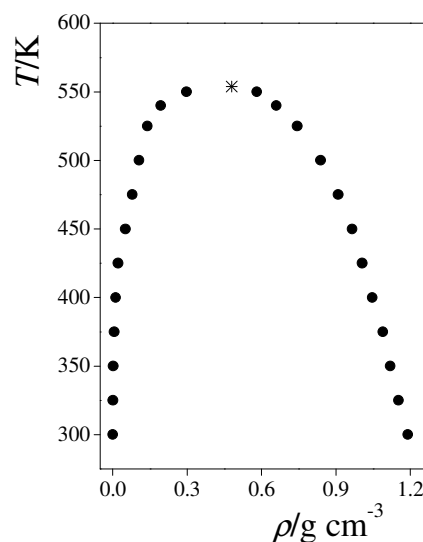
III.2.3. ábra A folyékony hangyasav szimulációból számított illetve mért [184] teljes neutrodiffrakciós párkorrelációs függvényének összehasonlítása három különböző izotóp-összetétel esetén.

(Sajnos a hangyasav kritikus sűrűségére nem állt rendelkezésünkre kísérleti adat.) Végezetül modellünkkel kiszámítottuk a folyékony hangyasav (ideális gázhoz képesti) többlet szabadenergiáját 298 K hőmérsékleten a termodinamikai integrálás módszerével. Az II.2.57. egyenlet integrandusát a II.2.58. egyenlet szerinti módon öt pontban számítottuk ki, majd az integrálás elvégzéséhez a pontokra egy negyedfokú polinomot illesztettünk. A rendszer többlet szabadenergiája -22.07 kJ/mol-nak, többlet entrópiája pedig 58.36 J/(mol K)-nek adódott.

III.2.1.2. A folyékony hangyasav molekuláris szintű szerkezetének részletes vizsgálata

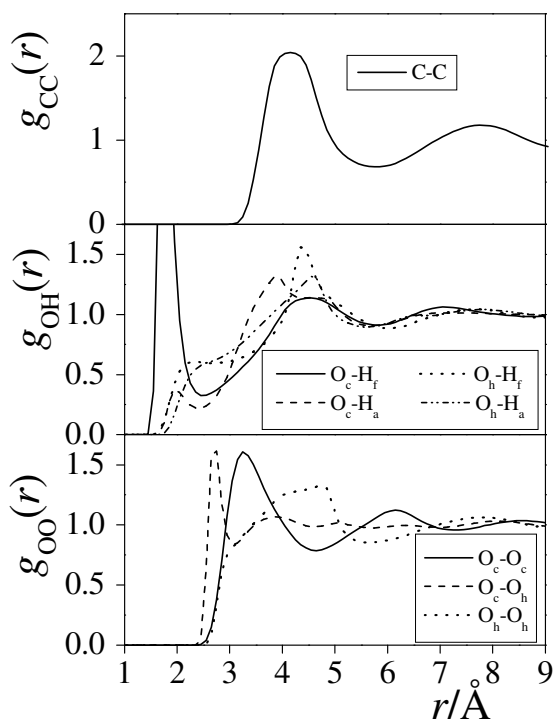
A folyékony hangyasav szimulációja során kapott, C-C, O-H illetve O-O atompárokra jellemző parciális párkorrelációs függvények a III.2.5. ábrán láthatók. A $g_{CC}(r)$ függvény viselkedése azt mutatja, hogy a molekuláknak az első és második mellett még a harmadik koordinációs szférája is felismerhető. A $g_{CC}(r)$ függvénynek az 5.85 Å-nél található első minimumáig való integrálásával (lásd a III.1.7. egyenletet) az első koordinációs szféra molekuláinak átlagos száma 12.5 -nek adódott.

hidrogénatom neutronszerzési amplitúdójának értéke éppen 0.) A számított $G(r)$ függvényeknek a neutrodiffrakciós kísérlettel meghatározott görbékkel való összevetését a III.2.3. ábra mutatja. A számított függvény mindhárom esetben igen jó egyezést mutat a kísérleti adatokkal. A modell gőz-folyadék egyensúlyi fázisdiagramját a Gibbs sokaságon 12 különböző hőmérsékleten végzett Monte Carlo szimulációval határoztuk meg (III.2.4. ábra), kritikus pontját pedig e görbe pontjai alapján becsültük ($T_c = 554$ K, $\rho_c = 0.48$ g/cm³). A kapott kritikus hőmérséklet 5%-on belül egyezik a kísérleti $T_c = 588$ K értékkel [185].



III.2.4. ábra Az általunk kifejlesztett hangyasav modell gőz-folyadék egyensúlyi görbéje (fekete körök) és kritikus pontja (csillag).

Az O_c-H_a és O_h-H_a atompárok parciális párkorrelációs függvénye egyaránt éles csúcsot mutat a hidrogénkötéses távolságnak megfelelő $1.8 \text{ \AA}$ értéknél. Ez a csúcs azonban a kettős kötésű O atom esetén lényegesen erősebb, mint a hidroxilcsoport O atomjánál. A két függvény első minimumáig, $2.5 \text{ \AA}$ -ig való integrálása alapján a hidrogénkötéses csúcs koordinációs száma az O_c-H_a párok esetén 1-nek, az O_h-H_a párok esetén pedig csak 0.15-nek adódott. Hasonló képet mutat az O_c-O_h és O_h-O_h atompárok parciális párkorrelációs függvényeinek összehasonlítása. A $g_{O_cO_h}(r)$ függvény éles csúcsot mutat a hidrogénkötéses párra jellemző $2.7 \text{ \AA}$ értéknél. E csúcs koordinációs száma, az O_c-H_a párokhoz hasonlóan szintén 1-nek adódott. Ugyanakkor az O_h-O_h atompárok parciális párkorrelációs függvénye $2.7 \text{ \AA}$ -nél csak egy meredek vállat mutat, jelezve, hogy noha fordulnak elő ezen atompárok között is hidrogénkötések, ezek száma csekély.



III.2.5. ábra A folyékony hangyasav szimulációja során kapott C-C (felső panel), O-H (középső panel) és O-O (alsó panel) parciális párkorrelációs függvények.

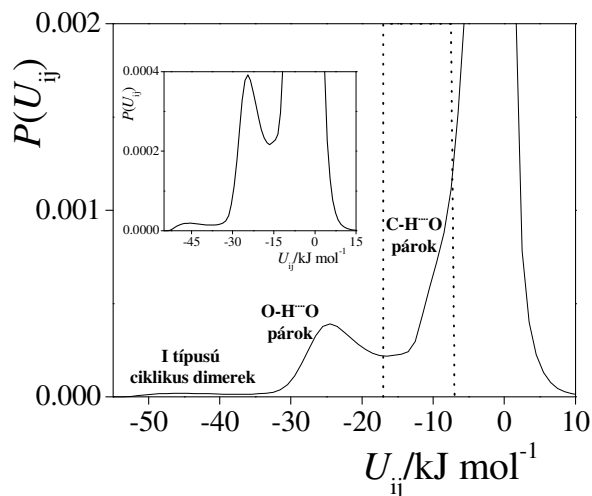
O_c-H_f és O_h-H_f parciális párkorrelációs függvények összehasonlítása az $O-H\cdots O$ hidrogénkötésekhez hasonlóan azt mutatja, hogy a karboxil csoport O atomjának H-akceptor jellege a $C-H\cdots O$ kötésekben is lényegesen erősebb a hidroxil csoport O atomjánál. A $g_{O_cH_f}(r)$ függvény első csúcsának koordinációs száma a $3.0 \text{ \AA}$ -nél található első minimumig integrálva 0.9-nek adódott. Ez azt jelenti, hogy minden molekula kettős kötésű O atomja átlagosan egy $O-H\cdots O$ és közel egy $C-H\cdots O$ hidrogénkötésben vesz részt akseptorként. Az O_c atom erős és O_h atom

Az O_c-H_f atompárok parciális párkorrelációs függvénye, az O_c-H_a párokéhoz hasonlóan jól kivehető csúcsot mutat kis távolságoknál, a függvény $4.5 \text{ \AA}$ -nél található fő csúcsa előtt. Ugyanezen távolságtartományban, $2 \text{ \AA}$ és $2.5 \text{ \AA}$ között a $g_{O_hH_f}(r)$ függvényen egy váll jelenik meg. Mindez egyértelműen a $C-H\cdots O$ típusú hidrogénkötések jelenlétére utal a rendszerben. Az a tény, hogy a H_f-O atompárok hidrogénkötéses csúcsa néhány tízed $\text{\AA}$ -mel a H_a-O párok hasonló csúcsa fölött jelentkezik a $C-H\cdots O$ típusú hidrogénkötésnek az $O-H\cdots O$ típusúhoz képesti gyengébb voltára utal. A $C-H\cdots O$ hidrogénkötések ezen csúcs alapján becsült hossza $2.3 \text{ \AA}$, ami jól egyezik mind a kristályos hangyasavban mért $2.6 \text{ \AA}$ [179], mind pedig a hangyasav dimerre végzett *ab initio* számítások során kapott $2.4 \text{ \AA}$ értékkel [180]. Az

gyenge akceptor jellege valószínűsíti a hangyasav dimerek III.2.1. ábrán látható hét különböző energiaminimumhoz tartozó relatív elrendeződése közül az I, II és VII konfigurációk legalább az egyikének, és gyakorlatilag kizárja a VI elrendeződésnek a dominanciáját a rendszerben.

A két hangyasav molekula közötti párkölcsönhatás U_{ij} energiájának (II.1.6. egyenlet) eloszlását a rendszerben a III.2.6. ábra mutatja. Az eloszlás 0 kJ/mol értéknél megjelenő triviális csúcsa a távoli, egymással gyakorlatilag nem kölcsönható molekulapároktól származik. E csúcs negatív energiájú oldalán két kisebb csúcs is látható, nagyjából -25 kJ/mol és -45 kJ/mol értékeknél. E két csúcs megfelel azoknak a molekulapároknak, melyek egymással egy illetve két O-H...O típusú hidrogénkötést alkotnak. Az eloszlásnak az e két csúcsot elválasztó, -38.5 kJ/mol értéknél található minimumáig történő integrálása azt mutatja, hogy az adott szomszédjához egyszerre két O-H...O hidrogénkötéssel is kapcsolódó, azaz az I típusú dimerben résztvevő molekulák aránya a rendszerben mindössze 7%.

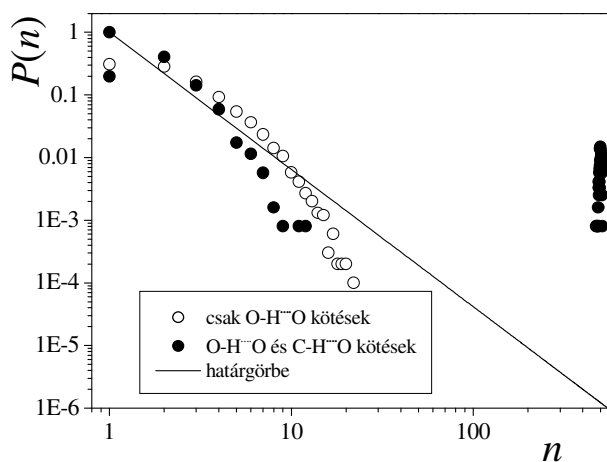
Az O-H...O hidrogénkötéssel összekapcsolt párok fenti két csúcsa mellett a $P(U_{ij})$ eloszlás fő csúcsának negatív energiájú oldalán, -10 kJ/mol környékén egy váll is található. Ez a váll az egymással C-H...O hidrogénkötést alkotó (de O-H...O hidrogénkötést nem alkotó) molekulapároktól ered. E váll helyzete, a párkorrelációs függvények vizsgálata során kapott eredményekkel összhangban arra utal, hogy a C-H...O típusú hidrogénkötések lényegesen gyengébbek az O-H...O típusú kötésekénél. Meg kell azonban jegyezni, hogy az erősen asszociálódó aprotikus dipoláris folyadékok (pl. aceton [32], acetonitril [186]) esetében hasonló váll jelenik meg a $P(U_{ij})$ párenergiaeloszlás fő csúcsának negatív energiájú oldalán hasonló energiaértékeknél. E rendszerekben ez a váll az egymással erős dipoláris asszociátumot alkotó szomszédoktól származik [32,186]. Más szóval, a folyékony hangyasavban fellépő "gyenge" C-H...O típusú hidrogénkötések nagyjából olyan erősek, mint az általában erősen asszociálódónak tekintett aprotikus dipoláris folyadékokban található legerősebb dipoláris asszociátumok.



III.2.6. ábra A hangyasav molekulák közötti párkölcsönhatás energiájának eloszlása. Az ábra betétje az eloszlás mély energiájú részét mutatja kinagyítva. A szaggatott függőleges vonalak a klaszteranalízis során használt határenergia-értékeket mutatják.

A folyékony hangyasav molekulái között fellépő kétféle hidrogénkötés jelenléte felveti a kérdést, hogy milyen méretűek a rendszerben található $\text{O-H}\cdots\text{O}$, illetve tetszőleges $\text{X-H}\cdots\text{O}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{O}$) hidrogénkötéssel összekapcsolódott molekulák klaszterei. E kérdés vizsgálatához a hidrogénkötésnek energetikai definícióját használtuk. Két molekulát e szerint akkor tekintettünk egymással hidrogénkötésben lévőnek, ha U_{ij} párkölcsönhatási energiájuk mélyebb volt -7.5 kJ/mol-nál, és akkor volt egymással $\text{O-H}\cdots\text{O}$ típusú hidrogénkötésben, ha ez az energia -17 kJ/mol-nál is mélyebb volt. (E határenergia értéke megfelel a $P(U_{ij})$ eloszlás $\text{C-H}\cdots\text{O}$ kötésre jellemző válla kezdetének illetve az $\text{O-H}\cdots\text{O}$ kötésű csúcsa előtti minimum helyének, amint az a III.2.6. ábráról látható.)

A hidrogénkötéses hálók méretének $P(n)$ eloszlását a III.1.2. egyenlet szerinti perkolációs határgörbével együtt a III.2.7. ábra mutatja. Látható, hogy az $\text{O-H}\cdots\text{O}$ kötésekkel összekötött klaszterek nagysága sosem haladja meg a néhány tíz molekulányi méretet. Ezzel szemben ha a gyengébb $\text{C-H}\cdots\text{O}$ kötések is figyelembe vesszük, a molekulák hidrogénkötéses hálója perkoláló lesz, azaz kiterjed a rendszer egészére. (Hasonló eredményre vezet, ha a hidrogénkötés energetikai definíciója helyett geometriai definíciót használunk.) Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy folyékony



III.2.7. ábra A hangyasav molekulák hidrogénkötéses hálójának méreteloszlása a $\text{C-H}\cdots\text{O}$ típusú hidrogénkötések figyelembe vételével, illetve anélkül.

hangyasavban a molekulák hidrogénkötéses hálójának szerkezete két szintű. Az első szinten a molekulák erős $\text{O-H}\cdots\text{O}$ kötésekkel összekapcsolt oligomereket alkotnak. Az a tény, hogy ezek a klaszterek a néhány tíz molekulányi méretet is elérhetik, a korábbi tapasztalatainkkal (hidroxil O atomok gyenge akceptor jellege, I típusú ciklikus dimerek viszonylag kis száma) együtt a III.2.1. ábra szerinti II típusú dimereknek a kristályos hangyasavban tapasztalhatóhoz [179,180] hasonló dominanciáját sejteti folyékony hangyasavban is, hiszen ez az elrendeződés alkalmas arra, hogy mindkét irányba láncszerűen folytatódjon. A hidrogénkötéses hálók szerkezetének második szintjén az erős $\text{O-H}\cdots\text{O}$ kötésekkel összetartott oligomerek egymással gyengébb, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ típusú hidrogénkötésekkel kapcsolódnak össze a rendszer egészére kiterjedő, perkoláló hálót hozva ezáltal létre.

III.2.2. Hidrogén-fluorid

A folyékony hidrogén-fluorid egyike a legerősebben asszociálódó folyadékoknak. A HF molekulák között fellépő hidrogénkötések erősebbek a vízmolekulák által alkotottaknál is. A hidrogén-fluorid rendkívül agresszív kémiai viselkedése azonban nagyban hátráltatja a folyékony HF tulajdonságaira vonatkozó kísérleti vizsgálatokat. A kísérleti adatok hiánya egyrészt felértékeli a rendszer számítógépes szimulációs vizsgálatainak a jelentőségét, másrészt óvatosságra is int a szimulációkban használt potenciálmodelleknek a valódi rendszerre való relevanciáját illetően.

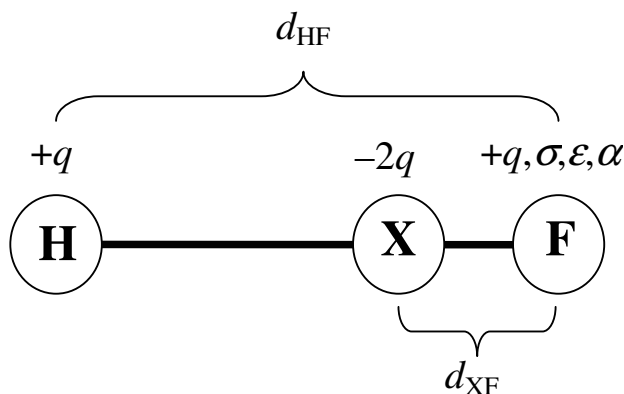
A folyékony HF számítógépes szimulációs vizsgálatai közel harminc éve kezdődtek el. A korai potenciálmodellek [187-192] két családra oszlottak. Egyes modellek a molekulát a két atom helyén lévő két kölcsönhatási hellyel írták le [188,190], míg mások a két atom között egy harmadik, parciális töltéssel rendelkező kölcsönhatási helyet is használtak [187,189,192]. A folyékony HF szerkezetére vonatkozó első, neutroindiffrakciós mérést csak 1985-ben publikálták Deraman és munkatársai [193]. E mérés alapján egyértelműen kiderült, hogy a folyadék szerkezetének legalább kvalitatív pontosságú leírása csak a kvadrupólusmomentummal is rendelkező, azaz három kölcsönhatási helyet tartalmazó modellekkel lehetséges. A potenciálmodellek egy másik lehetséges felosztása a kifejlesztésük módja. Egyes modellek a HF dimer *ab initio* módszerekkel számított potenciális energia felszínére illesztett függvényeken alapulnak [187-191,194], míg mások effektív, empirikus párpotenciálok, melyeket a folyékony HF tulajdonságainak minél pontosabb reprodukciója alapján parametrizáltak [192,195]. A folyékony HF molekuláris asszociátumain belüli kölcsönhatások erősen kollektív jellege miatt azonban e modellek egyike sem bizonyult alkalmasnak a HF folyadék- és gőzfázisbeli tulajdonságainak egyidejű, kellően pontos leírására. Az *ab initio* számításokon alapuló potenciálok általában jól írják le a gőzfázisban jelen lévő HF oligomereket [196,197], ugyanakkor rendkívül nagy hibával reprodukálják a folyadékfázis termodinamikai tulajdonságait. Így például a folyékony HF belső energiájának nagyságát az ilyen modellek 30-50%-kal alulbecsülik [189,190,194]. Az effektív párpotenciálok jól reprodukálják a folyadékfázisú HF tulajdonságait [37,192,195,198], miközben nem alkalmasak az izolált HF oligomerek pontos leírására. Mindezek a tapasztalatok arra utalnak, hogy a folyadék- és gőzfázisban egyaránt jól működő HF modellnek explicit módon is figyelembe kell venni a molekulák közt fellépő többreszecke-kölcsönhatásokat, elsősorban a molekulák polarizálhatóságát.

Mindezek alapján a hidrogén-fluoridra vonatkozó kutatásaink alapvető célja a rendszer tulajdonságait lehetőleg a termodinamikai állapotok minél szélesebb tartományában pontosan

reprodukálni képes modell kifejlesztése volt. A munkánk során elsőként kifejlesztett nempolarizálható JV-NP [195] és polarizálható JV-P modell [36] megalkotása után három, és a Deraman-féle mérés [193] után tizenöt évvel, 2000-ben publikálták csak Pflieger és munkatársai a folyékony HF szerkezetére vonatkozó második, szintén neutrodiffrakciós kísérlet eredményeit [199]. E mérés során a vizsgált termodinamikai állapotok tartományát kiterjesztették a rendszer kritikus pontja fölé. A folyékony HF három parciális párkorrelációs függvényét kísérletileg először csak 2004-ben, harminc évvel a vízre vonatkozó legkorábbi hasonló mérések [86,87] után határozták meg McLain és munkatársai [200,201]. Ugyanők kiterjesztették a neutrodiffrakciós vizsgálatokat alacsony hőmérsékletű, kis nyomású folyékony HF-re is. A modelljeink kifejlesztése után napvilágra került mérési adatok fényében újra optimalizáltuk a polarizálható JV-P potenciált [37]. E modellek kifejlesztését, a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal való összevetését, valamint a segítségükkel szimulált folyékony HF molekuláris szintű szerkezetének vizsgálatait ismerteti ez a fejezet.

III.2.2.1. A potenciálmodellek kifejlesztése

Az általunk kifejlesztett potenciálmodellek mindegyike három kölcsönhatási helyet tartalmaz. A H és F atomok azonos q pozitív parciális töltést hordoznak, amit a két atom közti kötés mentén elhelyezkedő harmadik, X-szel jelölt kölcsönhatási hely $-2q$ parciális töltése kompenzál. A molekulák egymással a parciális töltések Coulomb kölcsönhatásai mellett a F atomok között ható Lennard-Jones potenciál szerint hatnak kölcsön. A modell H és F atomjainak d_{FH} távolságát a HF molekula kísérleti kötéshossza alapján határoztuk meg. A JV-NP és JV-P modellek kifejlesztése során erre a célra a Janzen és Bartell gázfázisú elektrondiffrakciós méréseiből származó $0.973 \text{ \AA}$ értéket [202], míg a JV-P modell újra parametrizálásával kifejlesztett PJV-P modellnél a McLain és munkatársai által folyadékfázisban mért $0.93 \text{ \AA}$ értéket [200] használtuk. A parciális töltések nagyságát és az X kölcsönhatási hely F atomtól való d_{FX} távolságát úgy határoztuk meg, hogy modellünk reprodukálja az izolált HF molekula kísérleti dipólusmomentumát (1.83 D [203-205]) és kvadrupólusmomentumát (2.36 B [205,206]) is. A JV-P és PJV-P modellek esetén a molekulák polarizációját a F atom helyén fellépő lokális



III.2.8. ábra A HF modellek sematikus képe.

térerősség hatására indukálódott pont-dipólussal írtuk le a II.1.4. fejezetben tárgyalt módon. A molekulák α polarizálhatóságára a kísérleti $0.83 \text{ \AA}^3$ értéket használtuk. Végezetül a Lennard-Jones kölcsönhatás σ és ϵ paramétereit egy sorozat rövid testszimuláció alapján állítottuk be oly módon, hogy a modell az 1 bar nyomású és 273 K hőmérsékletű folyékony HF kísérleti belső energiáját (-29.01 kJ/mol [207]) és sűrűségét (1.015 g/cm^3 [208]) minél pontosabban reprodukálja. A modellek sematikus képe a III.2.8. ábrán látható, geometriai és kölcsönhatási paramétereiket pedig a III.2.3. táblázat foglalja össze.

III.2.3. táblázat Az általunk kifejlesztett HF modellek geometriai és kölcsönhatási paramétereit

modell	$d_{\text{FH}}/\text{\AA}$	$d_{\text{FX}}/\text{\AA}$	q/e	$\sigma/\text{\AA}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$	$\alpha/\text{\AA}^3$
JV-NP	0.973	0.1647	0.592	2.830	60.0	0
JV-P	0.973	0.1647	0.592	3.050	110.0	0.83
PJV-P	0.930	0.1741	0.655	3.035	105.0	0.83

III.2.2.2. A különböző potenciálmodellek tulajdonságainak összevetése kísérleti adatokkal

Az egyes potenciálmodellek tulajdonságainak kísérleti adatokkal való összevetése céljából mindegyikükkel tizenegy termodinamikai állapotban végeztünk szimulációt az izoterm-izobár (N, p, T) sokaságon. A szimulációkat összehasonlításuképpen elvégeztük a folyékony HF tulajdonságait a mi modelljeink kifejlesztése előtt legjobban leíró TIPS potenciállal [192] is. A vizsgált termodinamikai állapotok hőmérsékletét és nyomását a III.2.4. táblázat foglalja össze. Az egyes állapotokat a rendelkezésre álló neutroindiffrakciós mérések alapján választottuk ki. A hidrogén-fluorid az A-G állapotokban folyadékfázisú, míg a H-K állapotok egy kritikus pont fölötti izoterma mentén fekszenek.

III.2.4. táblázat A szimulációk során vizsgált termodinamikai állapotok nyomása és hőmérséklete

állapot	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
p/bar	0.1	0.1	1.0	1.0	1.2	2.0	12.0	78.0	84.0	166.0	319.0
T/K	195	246	203	273	296	300	373	473	473	473	473

Párkorrelációs függvények. A deuterált HF különböző modellekkel számított $G_{\text{DF}}(r)$ neutroindiffrakciós teljes párkorrelációs függvényének a kísérleti görbékkel [199,201] való összehasonlítását az A, E és K állapotban a III.2.9. ábra mutatja. Az ábráról látható, hogy a JV-P

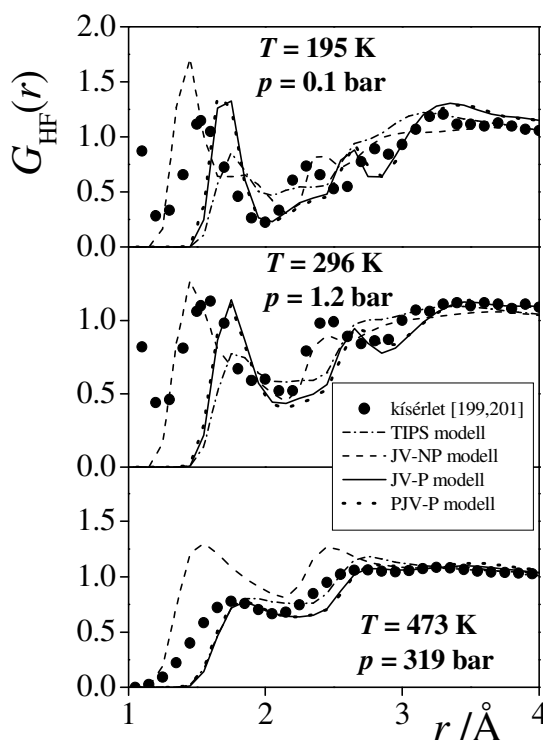
modell újraparametrizálása nem változtatta meg észrevehetően a rendszer szerkezetét egyik állapotban sem. Folyadékfázisban a $G_{DF}(r)$ görbe első, 1 Å és 2 Å közt megjelenő csúcsa az egymással hidrogénkötésben lévő H-F atompároktól származik. E csúcs helyét a JV-NP modell alul-, míg a másik három modell valamelyest túlbecsüli. Érdeemes megemlíteni, hogy e csúcs helyzete a kísérleti görbén a hőmérséklet növekedésével az A állapotbeli 1.56 Å értékről az E állapotban 1.64 Å-re tolódik el [201]. A hidrogénkötéseknek ezt a hőmérséklet növekedésével tapasztalható átlagos megnyúlását a vízhez hasonlóan most is csak a polarizálható modellek tudják legalább kvalitatív szinten reprodukálni.

A $G_{DF}(r)$ görbe második intermolekuláris csúcsa főként a szomszédos molekulák F-F atompárjaitól származik. Ezt a csúcsot a JV-NP modell, noha helyét a legalacsonyabb hőmérsékletű A állapotban némiképp túlbecsüli is, nagyjából pontosan reprodukálja, míg a polarizálható modellek az előzőéhez hasonlóan ennek a csúcsnak a helyét is 0.15-0.25 Å-mel túlbecsülik. A TIPS modellel kapott görbéről azonban ez a csúcs meglepő módon teljesen hiányzik. Ez a tény a modell $g_{FF}(r)$ parciális pátkorrelációs függvénye első csúcsának szokatlan kiszélesedésére utal.

A kritikus pont fölötti K állapotban a két polarizálható modell – a csúcsok helyzetének 0.1-0.2 Å-ös túlbecsülésétől eltekintve – jól reprodukálja a kísérleti $G_{DF}(r)$ függvényt. A TIPS modell hasonló, bár kicsivel kevésbé jó egyezést mutat a kísérleti görbével.

Ugyanakkor a JV-NP modell $G_{DF}(r)$

függvényének értéke lényegesen magasabb a kísérleti adatoknál az első koordinációs szférát lefedő teljes távolságtartományban. Ez arra utal, hogy a modell gázfázisban jelentősen túlbecsüli a rendszerben fellépő sűrűségfluktuációkat, végső soron pedig a molekulák közötti asszociáció mértékét. (A molekulák aggregációjának hasonló, bár lényegesen kisebb mértékű túlbecsülését figyelhetjük meg a másik három modellel is a kisebb sűrűségű H és I állapotokban.) Érdeemes

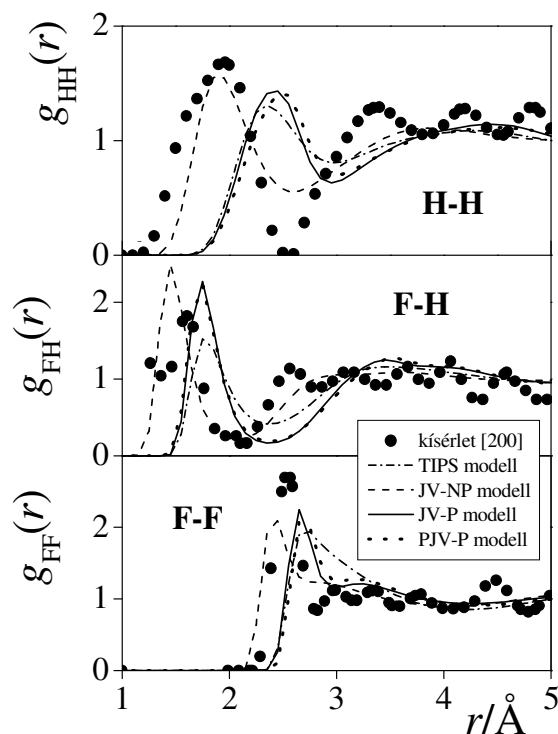


III.2.9. ábra A deuterált HF különböző modellekkel számított teljes neutron-diffrakciós pátkorrelációs függvényének összehasonlítása a kísérleti adatokkal [199,201] az A (felső panel), E (középső panel) és K (alsó panel) állapotokban.

megemlíteni, hogy a kísérleti adatok a hidrogénkötés $G_{DF}(r)$ görbe első csúcsának helye által becsült átlagos hosszának a megnyúlását mutatják a 473 K hőmérsékletű izoterma mentén is a sűrűség csökkenésével [198,199]. Ezt a jelenséget, hasonlóan a hidrogénkötések hőmérséklet hatására bekövetkező megnyúlásához, szintén csak a polarizálható potenciálmodellek képesek reprodukálni.

Az E állapotban szimulált folyékony HF parciális párkorrelációs függvényeinek a kísérleti görbékkel [200] való összehasonlítását a III.2.10. ábra mutatja. E függvények összehasonlítása nagyjából hasonló következtetésekhez vezet, mint a $G_{DF}(r)$ teljes neutrodiffrakciós párkorrelációs függvényeké. Az egyes csúcsok helyét a TIPS és a két polarizálható modell némiképp túl-, míg a JV-NP modell alulbecsüli. A $g_{FH}(r)$ függvény első csúcsának koordinációs száma minden modell esetében 0.98 és 1.04 közé esik, jó egyezésben a kísérleti 1.1 ± 0.1 értékkel [200]. A kapott $g_{FF}(r)$ és $g_{FH}(r)$ függvények alakja minden esetben jó kvalitatív egyezést mutat a kísérleti adatokkal, a TIPS modell $g_{FF}(r)$ görbéjének első csúcsa kivételével. Korábban is ismeretes volt, hogy e modell $g_{FF}(r)$ görbéjének első csúcsa a többi modellenél lényegesen szélesebb, lassabban lecsengő. A kísérleti $g_{FF}(r)$ függvény kimérésével az is világossá vált, hogy a TIPS modell ezen vonása hibás, a szomszédos molekulák elrendeződésének a valódi rendszerekhez képesti erőteljes torzulását tükrözi.

A $g_{HH}(r)$ függvények összehasonlítása meglepő különbségeket mutat az egyes modellek között. Míg a JV-NP modell nagyjából jól reprodukálja a kísérleti görbe első csúcsát, a másik három modell a többi párkorrelációs függvényhez képest is jelentősen, 0.4-0.55 Å-mel túlbecsüli annak helyzetét, nagyjából ott adva a csúcsot ahol a kísérleti görbe minimuma található. Az a tény, hogy e modellek a $g_{FH}(r)$ és $g_{HH}(r)$ függvények első csúcsának a helyzetét nagyon különböző mértékben becslik túl, arra utal, hogy feltehetőleg pontatlanul írják le, túlbecsülik a F atom körül a kovalens illetve hidrogénkötéssel kötött H atomok által alkotott H-F...H szöget. E szög átlagos értéke a



III.2.10. ábra A folyékony HF különböző modellekkel számított parciális párkorrelációs függvényeinek összehasonlítása a kísérleti adatokkal [200] az E állapotban.

JV-NP modellel 107°-nak adódott, ami jól egyezik mind a kísérleti [199,209,210], mind az *ab initio* számítással kapott [189,211-213] adatokkal, és összhangban van az elemi kémiai várakozásainkkal is, nevezetesen hogy ennek a szögnek a tetraéderez szög közelébe kell esnie. Ugyanakkor e szög átlagos értéke a TIPS modellel 116°-nak, a JV-P modellel pedig 123°-nak adódott.

Termodinamikai adatok. A négy különböző HF modell szimuláció során számított belső energiáját és sűrűség a vizsgált 11 termodinamikai állapotban a III.2.5. és III.2.6. táblázat foglalja össze. Összehasonlításképpen a táblázatokban a kísérleti energia és sűrűség értékeket is feltüntettük. Látható, hogy a termodinamikai adatok a pátkorrelációs függvényeknél lényegesen érzékenyebbek az egyes modellek részleteire. Az adatokból az is kiderül, hogy a két polarizálható modellel a folyadékállapot nagyjából 200 K széles hőmérséklet intervallumot lefedő teljes vizsgált tartományában jól reprodukálja mind a rendszer belső energiáját, mind pedig a sűrűségét. A JV-P modell eleve jó eredményein az újraparametrizálás tovább javított, a PJV-P modellel a C-G állapotok mindegyikében 4%-os pontossággal képes reprodukálni mind a rendszer belső energiáját, mind pedig a sűrűségét. Ugyanez nem mondható el a nempolarizálható modellekről, melyek a folyadékállapot termodinamikailag stabil tartományának legfeljebb egyes pontjain képesek a rendszer sűrűségét illetve belső energiáját jól reprodukálni.

III.2.5. táblázat A HF különböző modellekkel számított belső energiájának összehasonlítása a kísérleti adatokkal a vizsgált tizenegy termodinamikai állapotban.

állapot	TIPS	JV-NP	JV-P	PJV-P	kísérlet
A	-30.04 ± 0.15	-32.41 ± 0.20	-31.33 ± 0.23	-32.32 ± 0.20	-38.55^{a,b}
B	-28.03 ± 0.28	-32.66 ± 0.87	-31.03 ± 0.81	-29.97 ± 0.29	-34.40^{a,b}
C	-29.64 ± 0.23	-32.24 ± 0.22	-31.36 ± 0.21	-31.87 ± 0.19	-31.94^c
D	-26.77 ± 0.34	-29.18 ± 0.32	-27.68 ± 0.32	-28.53 ± 0.37	-29.01^c
E	-25.30 ± 0.38	-28.36 ± 0.33	-26.29 ± 0.42	-27.17 ± 0.34	-30.36^{a,b}
F	-24.90 ± 0.43	-28.10 ± 0.33	-26.11 ± 0.41	-27.02 ± 0.37	-28.22^a
G	-20.96 ± 0.50	-14.49 ± 0.85	-22.21 ± 0.50	-22.84 ± 0.47	-23.08^a
H	-8.81 ± 0.58	-10.27 ± 0.71	-5.98 ± 0.52	-6.82 ± 0.63	-19.75^a
I	-9.17 ± 0.74	-11.32 ± 0.99	-7.28 ± 0.58	-7.73 ± 0.87	-19.83^a
J	-16.01 ± 0.64	-16.40 ± 0.81	-14.08 ± 0.92	-16.77 ± 0.78	-23.39^a
K	-17.52 ± 0.55	-19.14 ± 0.76	-17.24 ± 0.70	-18.23 ± 0.65	-27.49^a

^aA Visco-Kofke állapotegyenlet [214] alapján

^b[215] hivatkozás

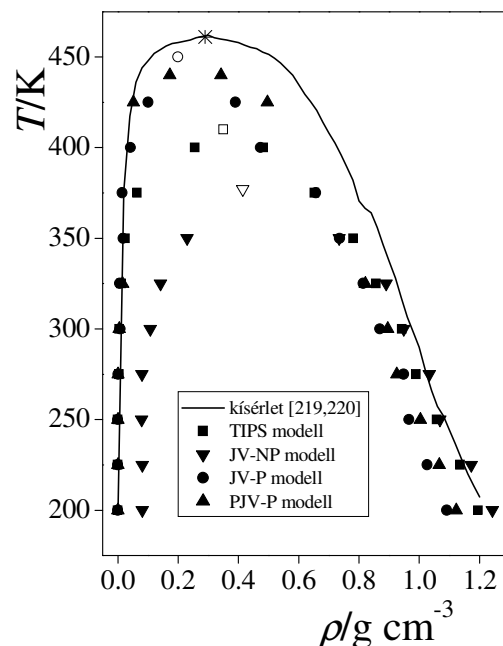
^c[192] hivatkozás, az $U = -\Delta H_{vap}^0 + RT$ egyenlet alapján számítva, ahol a ΔH_{vap}^0 ideális gázra vonatkozó párolgáshő a 293 K hőmérsékleten mért párolgáshő [207] valamint a folyékony ill. ideális gáz állapotú HF hőkapacitása [216,217] alapján számították.

III.2.6. táblázat A HF különböző modellekkel számított sűrűségének összehasonlítása a kísérleti adatokkal a vizsgált tizenegy termodinamikai állapotban.

állapot	TIPS	JV-NP	JV-P	PJV-P	kísérlet
A	1.300 ± 0.016	1.350 ± 0.030	1.143 ± 0.018	1.182 ± 0.020	1.058^a
B	1.224 ± 0.021	1.336 ± 0.035	1.101 ± 0.006	1.085 ± 0.023	1.038^a
C	1.276 ± 0.021	1.424 ± 0.022	1.151 ± 0.016	1.171 ± 0.018	1.176^{b,c}
D	1.300 ± 0.041	1.270 ± 0.032	1.000 ± 0.024	1.014 ± 0.028	1.015^{b,d}
E	1.019 ± 0.040	1.234 ± 0.042	0.923 ± 0.026	0.950 ± 0.025	0.997^a
F	0.971 ± 0.058	1.230 ± 0.032	0.924 ± 0.028	0.951 ± 0.030	0.962^c
G	0.633 ± 0.041	0.019 ± 0.000	0.774 ± 0.039	0.769 ± 0.027	0.796^c
H	0.081 ± 0.007	0.073 ± 0.008	0.068 ± 0.005	0.065 ± 0.004	0.236^c
I	0.091 ± 0.016	0.097 ± 0.011	0.081 ± 0.007	0.083 ± 0.008	0.398^c
J	0.423 ± 0.041	0.294 ± 0.024	0.334 ± 0.047	0.490 ± 0.049	0.647^c
K	0.579 ± 0.039	0.615 ± 0.077	0.584 ± 0.050	0.634 ± 0.040	0.796^c

^a[201] hivatkozás ^b[192] hivatkozás ^c[218] hivatkozás ^d[208] hivatkozás ^e[199] hivatkozás

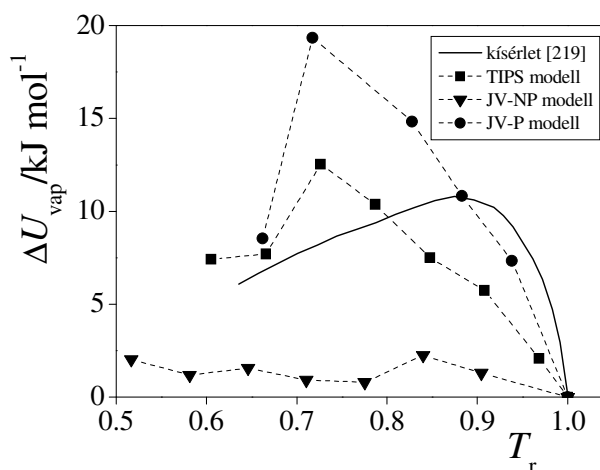
A kritikus pont fölötti állapotokban mindegyik modell jelentősen alulbecsüli mind a rendszer sűrűségét, mind pedig a belső energia nagyságát. Ez az eltérés azonban nem minden állapotban egyformán súlyos, a nyomás növekedésével a számított adatok fokozatosan közelítik a kísérleti értékeket (bár eltérésük még a K állapotban is jelentős). A sűrűségadatok ilyen viselkedése arra utal, hogy a modellek túlbecsülik azt a nyomást, melyen a rendszer izoterm kompresszibilitása adott hőmérsékleten maximális. Mivel ezen maximális kompresszibilitású állapotok a forrponi görbe kritikus ponton túli meghosszabbításában fekszenek, a kritikus pont fölötti termodinamikai adatok pontatlan reprodukciója végső soron feltehetőleg onnan ered, hogy a modellek túlbecsülik a kritikus pont alatt a telített gőz nyomását. Noha a fenti megfontolások meglehetősen spekulatív jellegűek, mégis támpontot adhatnak a modellek továbbfejlesztéséhez annak érdekében, hogy a kritikus pont fölött is jól reprodukálják a HF tulajdonságait.



III.2.11. ábra A HF különböző modellekkel számított gőz-folyadék egyensúlyi görbéjének (tele szimbólumok) összehasonlítása a kísérleti adatokkal [219,220] (folytonos vonal). Az egyes modellek kritikus pontját a megfelelő üres szimbólumok, a kísérleti kritikus pontot pedig csillag jelöli.

Az egyes modellek Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimulációk sorozatával meghatározott, III.2.11. ábrán látható gőz-folyadék egyensúlyi fázisdiagramja is a fentiekkel konzisztens képet mutat. A kísérleti adatokkal a legjobb egyezést ismét a két polarizálható modell adja, esetükben a görbe folyadék oldali ága a kísérleti adatokkal lényegében párhuzamosan halad, azonban a kísérleti sűrűsége 3-5%-kal alacsonyabb értékeken. E modellek kritikus hőmérséklete közel esik a kísérleti $T_c = 461$ K értékhez (a JV-P modell esetén a kritikus hőmérsékletet 450 K-nek becsültük). A nempolarizálható modelleknél a görbe folyadék ágának sűrűsége a kísérleti adatoknál meredekebben csökken (nagyjából a modellek paraméterezésének hőmérsékletén metszve azt), és így mindkét modell jelentősen alulbecsüli a rendszer kritikus hőmérsékletét (a JV-NP modellre $T_c = 377$ K, a TIPS-re

$T_c = 410$ K érték adódott.) Végezetül érdemes megemlíteni, hogy mindegyik modell képes legalább kvalitatív módon reprodukálni a hidrogén-fluorid egy érdekes termodinamikai anomáliáját, nevezetesen hogy a rendszer ΔU_{vap} párolgási energiája a hőmérséklet csökkenésével nem monoton nő, mint általában, hanem egy adott hőmérsékletnél maximumon megy át, és a rendszer további hűtésével csökken. A TIPS, JV-P és JV-NP modellek $\Delta U_{\text{vap}}(T_r)$ görbéjét a III.2.12. ábra mutatja (a



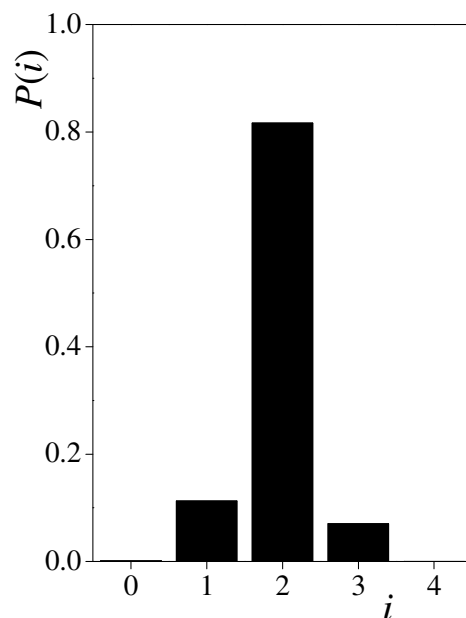
III.2.12. ábra A HF párolgási energiájának hőmérsékletfüggése a különböző modellekkel számítva illetve a kísérleti adatok [219] alapján.

könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért az ábra ΔU_{vap} változását a rendszer abszolút hőmérséklete helyett a $T_r = T/T_c$ redukált hőmérsékletének függvényében mutatja). Látható, hogy a TIPS és JV-P modellek jó kvalitatív egyezést mutatnak a kísérleti görbével, míg a JV-NP modell párolgási energiája a gőzfázis túl nagy sűrűsége miatt olyan kicsinek adódik, hogy a hőmérséklet függvényében számításaink pontosságán belül nem látható érdemi változása. Érdemes megjegyezni, hogy a hidrogén-fluoridnak ezt az anomális viselkedését a vizsgált effektív potenciálokkal ellentétben az *ab initio* alapú modellek egyike sem tudja reprodukálni [220,221].

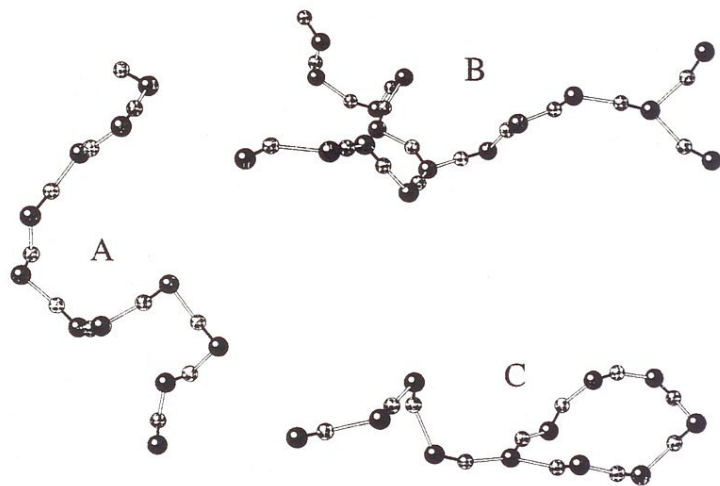
III.2.2.3. A folyékony HF molekuláris szintű szerkezete

A folyékony hidrogén-fluorid parciális párkorrelációs függvényeinek vizsgálata során említettük, hogy a $g_{\text{FH}}(r)$ függvény első csúcsának koordinációs száma igen nagy pontossággal 1-nek adódott. Ez azt jelenti, hogy minden molekula átlagosan két hidrogénkötésben vesz részt, egyben H-

donorként, egyben pedig H-akceptorként. A molekuláknak a hidrogénkötéses szomszédaik i száma szerinti eloszlása (III.2.13. ábra) az $i = 2$ érték körül meglepően éles maximumot mutat, jelezve, hogy ez a kettes koordináció nem csak átlagosan, hanem a molekulák 80%-ának az esetében ténylegesen is megvalósul. A hidrogénkötések preferált geometriája lineáris, ez a preferencia még erősebb a vízben tapasztaltnál. A F atomok körüli H-F...H szög preferált értéke – modelltől függően többé vagy kevésbé – közel van a tetraéderes szöghöz. (A molekulák kvadrupólusmomentumának a modellben való figyelembe vétele a harmadik parciális töltéssel rendelkező kölcsönhatási helyen keresztül éppen e közel tetraéderes szög reprodukálása érdekében lényeges.) Mindez azt jelenti, hogy folyékony hidrogén-fluoridban a molekulák hosszú, cikk-cakkos, a F atomok körül tetraéderes szögben megtörő láncszerű, esetleg ciklikus klasztereket alkotnak, melyek viszonylag kevés elágazást tartalmaznak. Három ilyen klaszterre mutat példát a III.2.14. ábra.



III.2.13. ábra A molekulák hidrogénkötéses szomszédaik i száma szerinti eloszlása folyékony HF-ban.



III.2.14. ábra Példák tipikus hidrogénkötéses klaszterekre folyékony HF-ban. A: lineáris lánc, B: elágazó lánc, C: ciklusos részt tartalmazó klaszter.