

III.3. Folyadék/folyadék és folyadék/gőz határfelületek vizsgálata

A folyadékok molekuláris szintű szerkezete és tulajdonságai jelentősen megváltozhatnak más fázisokkal, például velük nem elegyedő folyadékokkal vagy gőzfázissal alkotott határfelületek közelében. A határfelületi rendszerek tulajdonságainak a két tömbfázisra jellemző érték közötti térbeli átmenete régóta élénk tudományos érdeklődésre számot tartó probléma. Az olyan kérdések, mint hogy ez az átmenet egy adott tartományon belül folytonos-e vagy molekuláris szinten is éles, a felület molekuláris méretskálán sima-e vagy érdes, hogyan változik a molekulák lokális szerkezete, különös tekintettel az orientációjukra a határfelület közelében, vagy hogy milyen a határfelületeken keresztül zajló transzportfolyamatok mechanizmusa, máig nem teljesen tisztázottak.

A határfelületek molekuláris szintű szerkezetének vizsgálata az utóbbi tizenöt évben kapott nagy lendületet, két okból is. Egyrészt kifejlődtek és elterjedtek olyan kísérleti technikák, mint például a röntgen- vagy neutronreflexiós mérések, illetve nemlineáris spektroszkópiai módszerek, például az összegfrekvencia-keltési (Sum Frequency Generation, SFG) vagy a második felharmonikus keltési (Second Harmonic Generation, SHG) spektroszkópia, melyek szelektíven képesek érzékelni a határfelület közelében lévő molekulákat. Másrészt a számítógépek rohamos fejlődésével lehetővé vált a tömbfázisban már korábban is alkalmazott szimulációs módszerek kiterjesztése inhomogén, például határfelületet tartalmazó rendszerekre is. (Az ilyen szimulációk számításigénye azért nagyobb a homogén rendszerekénél, mert a vizsgált tulajdonságoknak a rendszer különböző tartományaiban külön-külön is konvergálniuk kell.)

Határfelületi rendszerek vizsgálatára vonatkozó munkáim során folyadék/folyadék és folyadék/gőz határfelületek molekuláris szintű szerkezetének vizsgálatával foglalkoztam, különös figyelmet fordítva a molekulák felülethez viszonyított orientációjára. Ezeket a munkákat tekinti át a jelen fejezet.

III.3.1. A vízmolekulák orientációja apoláros fázisokkal alkotott határfelületeken

A vízmolekulák felülethez viszonyított orientációjának vizsgálata része szinte minden olyan korábbi szimulációs munkának, melyben egy vizes és egy rendezetlen apoláros fázis (pl. apoláros folyadék, gőz) határfelületét tanulmányozták [130-142,222-224]. Azt hihetnénk ez alapján, hogy a kérdés, legalábbis a szimulációs módszerekkel történő vizsgálatok alapján, mára már tisztázottnak

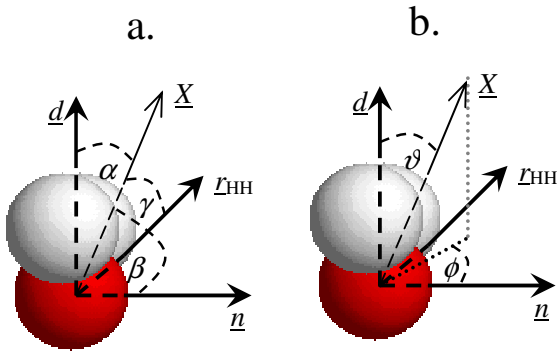
tekinthető. A vízmolekulák felületi orientációjának preferenciáira vonatkozó, irodalomban fellelhető vizsgálatok azonban meglepően sokféle, egymással gyakran összeegyeztethetetlen következtetésekhez vezettek. E következtetések némelyike szerint (i) a vízmolekuláknak a felülethez képest semmiféle orientációs preferenciájuk nincs [222]; (ii) az apoláros fázishoz legközelebb eső vízmolekulák dipólusmomentum vektora preferáltan az apoláros fázis, míg a tőle távolabbi vízmolekuláké preferáltan a vizes fázis felé mutat [132]; (iii) a felületi réteg vízmolekuláinak dipólusmomentum vektora preferáltan a felülettel párhuzamosan áll [130,131,135,224]; (iv) a felületi réteg vízmolekuláinak dipólusmomentum vektora preferáltan a felülettel nagyjából párhuzamosan áll, de ettől a párhuzamos állástól az apoláros fázishoz legközelebbi vízmolekulák esetén könnyebben tér el enyhén az apoláros, míg a többi molekulánál enyhén a vizes fázis felé mutatva [133,139]; (v) a vízmolekula két H atomját összekötő vektor (H-H vektor) az apoláros fázishoz legközelebb eső rétegben a felületre preferáltan merőlegesen áll [131,135,224]; (vi) a távolabbi vízmolekulák H-H vektorának nincs preferált orientációja [131]; illetve (vii) a távolabbi vízmolekulák H-H vektora a felülettel preferáltan párhuzamosan áll [135]. E vizsgálatok között az alapvető különbség az egyes vízmolekulák orientációjának, illetve ezen orientáció statisztikájának a leírási módjában volt. Ezért a kérdés tisztázása érdekében először egy adott rendszer, a víz széntetrakloriddal alkotott határfelületének esetében megvizsgáljuk a vízmolekulák orientációjára vonatkozóan levonható következtetéseket a különböző statisztikai leírások alapján, ismertetjük a molekulák orientációs statisztikájának teljes leírására általunk javasolt orientációs térképek módszerét, majd megvizsgáljuk a kapott orientációs preferenciák függését az apoláros fázis összetételétől, a rendszer nyomásától és hőmérsékletétől, valamint a felület görbületi sugarától.

III.3.1.1. A vízmolekulák orientációja víz/CCl₄ határfelületen

A vízmolekulák orientációs preferenciáit a víz/CCl₄ határfelületen a molekuláris orientáció statisztikai leírásának három lehetséges szintjén tárgyaljuk a következőkben. Ezek a szintek az orientációs profilok szintje, a molekulákhoz kötött vektorok orientációját leíró paraméterek egy változós eloszlásának a szintje, illetve a teljes molekula orientációját leíró két független orientációs paraméter együttes, két változós eloszlásának a szintje. A számításokat egy 512 víz- és 98 CCl₄ molekulát tartalmazó rendszer kanonikus (N,V,T) sokaságon 300 K hőmérsékleten végzett szimulációja során gyűjtött 5000 mintakonfiguráción végeztük.

Orientációs profilok. A vizsgált molekulához rögzített különböző vektorok átlagos orientációjának a változását a határfelülettől való távolság függvényében az adott vektor

orientációját leíró paraméternek (pl. a felület normálisával bezárt szög) a felület normálisa mentén számított profiljával jellemezhetjük. Három ilyen, a vízmolekulához rögzített vektor, a molekula $\underline{d}$ dipólusmomentum vektora, a molekula síkjára merőleges $\underline{n}$ normálvektor és a két H atomot összekötő $\underline{r}_{HH}$ vektor orientációját vizsgáljuk a továbbiakban. E vektorok felülethez viszonyított orientációját a felület $\underline{X}$ normálvektorával bezárt α , β , ill. γ szögükkel jellemezzük. A továbbiakban azt a konvenciót használjuk, hogy a felület $\underline{X}$ normálvektora a vizes fázis felől az apoláros fázis felé mutat. A $\underline{d}$, $\underline{n}$ és $\underline{r}_{HH}$ vektorok valamint az α , β és γ szögek definícióját a III.3.1.a ábra szemlélteti.



III.3.1. ábra A vízmolekula felülethez viszonyított orientációját leíró paraméterek. (a): A molekulához kötött $\underline{d}$, $\underline{n}$ és $\underline{r}_{HH}$ vektorok orientációját leíró α , β és γ szögek. (b): A teljes molekula orientációját leíró ϑ és ϕ szögek. $\underline{X}$ a felület apoláros fázis felé mutató normálvektora.

A vízmolekula szimmetriája miatt a dipólusmomentum vektorral ellentétben a normálvektor és a H-H vektor irányítása nem meghatározott, e két vektor irányát mindig megválaszthatjuk úgy, hogy a β és γ szögek egyike se legyen 90° -nál nagyobb. A vektorok átlagos orientációját leíró profilokat úgy kívánjuk definiálni, hogy értékük nullára csökkenjen akkor is, ha az adott vektor orientációja már nem korrelál a felülettel, és akkor is, ha a vízmolekulák ρ sűrűsége nullára csökken. E feltételek alapján a három vektor orientációs profilját a

$$\Phi_\alpha(X) = \rho(X) \langle \cos \alpha \rangle (X) \quad (\text{III.3.1})$$

$$\Phi_\beta(X) = \rho(X) \langle \cos \beta - 0.5 \rangle (X) \quad (\text{III.3.2})$$

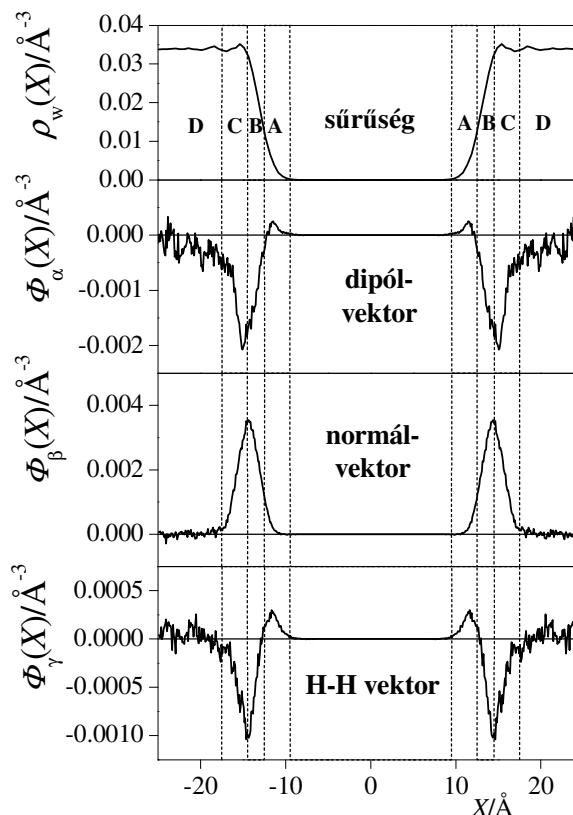
és

$$\Phi_\gamma(X) = \rho(X) \langle \cos \gamma - 0.5 \rangle (X) \quad (\text{III.3.3})$$

egyenletekkel definiáljuk a felületre merőleges X tengely mentén. A kapott három orientációs profilt és a vízmolekulák darabszámsűrűségének $\rho(X)$ profilját a III.3.2. ábra mutatja. E profilok viselkedése alapján a rendszer vízmolekulákat tartalmazó részét négy különböző tulajdonságú rétegre oszthatjuk (lásd a III.3.2. ábrát). A határfelület apoláros fázishoz közeli részén lévő A rétegben mindhárom orientációs profil értéke pozitív. Az A és B réteg határán a $\Phi_\alpha(X)$ és $\Phi_\gamma(X)$ profilok előjelet váltanak, értékük a B rétegben negatív. A B és C réteg határán mindhárom orientációs profil szélső értéken megy át, a víz sűrűsége pedig eléri a tömbfázisbeli értéket. Az A

és B réteg tehát határfelületi rétegek, míg a C réteg a felszín alatti első vízrétegnek tekinthető. Végezetül a D réteg a tömbfázis-szerű víz, ahol a rendszer sűrűsége már a tömbfázisbeli érték, az orientációs profilok pedig nulla körül fluktuálnak.

A profilok értelmezése során gyakran szokás azt a sokszor ki sem mondott, rejtett feltételezést használni, hogy a profilok pozitív ill. negatív értékei az adott vektor megfelelő szélső állásának a preferenciájára utalnak [132]. E feltételezés szerint például $\Phi_\alpha > 0$, azaz $\langle \cos\alpha \rangle > 0$ a molekulák dipólusmomentum vektorának az $\underline{X}$ referenciavektorral párhuzamos (azaz felületre merőlegesen az apoláros fázis felé mutató), míg $\Phi_\alpha < 0$ a $\underline{d}$ vektor felületre merőlegesen a vizes fázis felé mutató állásának a preferenciájára utal. Hasonlóképpen a Φ_β és Φ_γ profilok negatív ill. pozitív értékei az $\underline{n}$ és $\underline{r}_{HH}$ vektorok felülettel párhuzamos ill. arra merőleges állásának a preferenciáját jelentenék. E feltételezés azonban csak akkor igaz, ha a vizsgált orientációs paraméter eloszlása monoton.

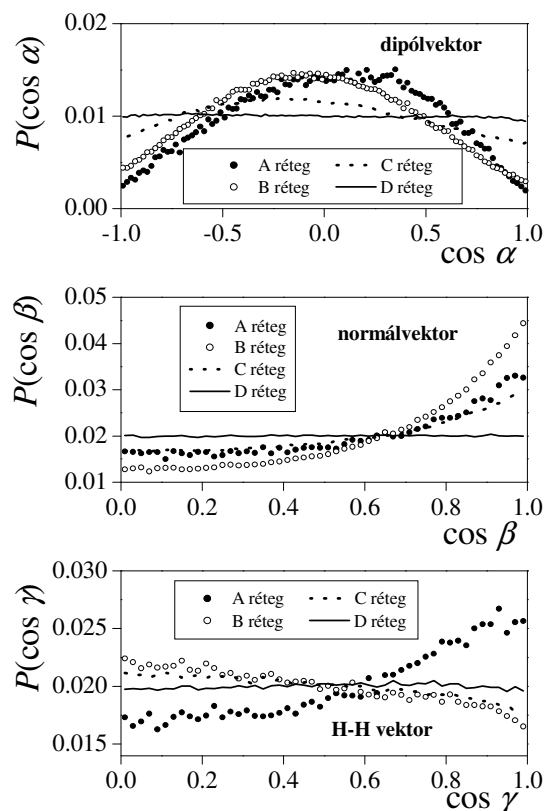


III.3.2. ábra A vízmolekulák számított sűrűségprofilja és orientációs profiljai a víz/ CCl_4 határfelületen. A szaggatott függőleges vonalak a rendszer négy rétegre osztását szemléltetik.

Az orientációs paraméterek egyváltozós eloszlásai. A $\cos\alpha$, $\cos\beta$ és $\cos\gamma$ orientációs paraméterek eloszlását a rendszer előzőekben definiált négy különböző rétegében a III.3.3. ábra mutatja. Látható, hogy a fenti feltételezés csak a $\cos\beta$ és $\cos\gamma$ paraméterek esetében igaz, míg $\cos\alpha$ esetében nem. A $P(\cos\alpha)$ eloszlás maximuma a felületi rétegben 0 közelében van, a felülettől távolodva pedig lassan kisebb értékek felé tolódik. Ezen eltolódás eredményeként a csúcs helyének előjele az A rétegből a B rétegbe jutva megváltozik, és ez okozza a $\Phi_\alpha(X)$ profilnak a két réteg határán tapasztalt előjelváltását. Más szóval ez azt jelenti, hogy a felületi vízmolekulák preferált orientációja a határfelülettel nagyjából párhuzamos, és ebben nincs érdemi különbség az A és B réteg molekulái között. A felülettel párhuzamos állástól való preferált *eltérés* azonban nem

szimmetrikus, az apoláros fázis közelében (A rétegben) inkább az apoláros fázis, míg attól távolabb a vizes fázis felé erősebb.

Az orientációs változók eloszlása az adott rétegben lévő molekulák megfelelő *vektorainak* orientációs statisztikájáról teljes képet ad. Ezen információk alapján azonban a *teljes molekula* orientációjának a statisztikája nem rekonstruálható. Más szóval, az egyes vektorok orientációs preferenciáira vonatkozó információ nem kombinálható össze a teljes molekula orientációs preferenciájának kiderítése érdekében. Ezt illusztrálja a $P(\cos\beta)$ és $P(\cos\gamma)$ eloszlások viselkedése az A rétegben. Amint az a III.3.3. ábráról látható, mindkét eloszlás maximuma 1-nél van, vagyis ebben a rétegben mind az $\underline{n}$, mind pedig az $\underline{r}_{HH}$ vektor, azaz két, definíció szerint egymásra merőleges vektor preferáltan párhuzamosan áll ugyanazzal a külső, térbeli referenciavektorral, $\underline{X}$ -szel. A látszólagos ellentmondás feloldása természetesen abban rejlik, hogy nem ugyanazok a molekulák járulnak hozzá a $P(\cos\beta)$ eloszlás csúcsához, mint a $P(\cos\gamma)$ -éhoz.

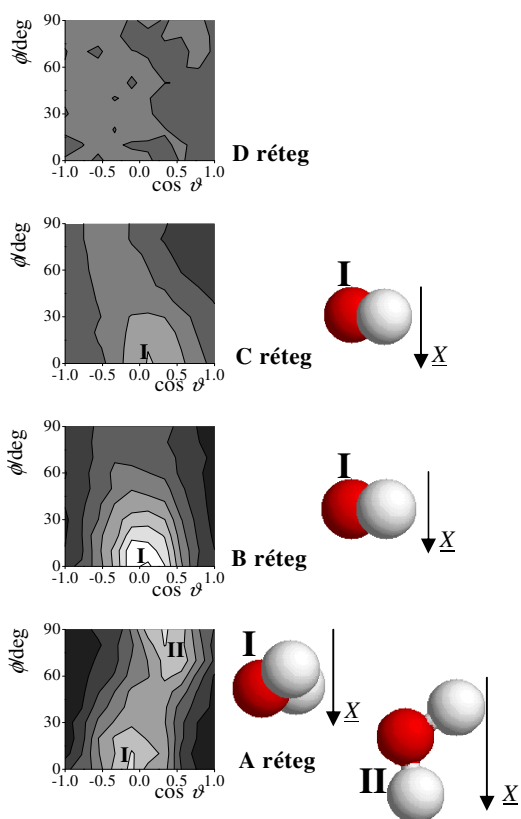


III.3.3. ábra A vízmolekulához kötött $\underline{d}$, $\underline{n}$ és $\underline{r}_{HH}$ vektorok orientációját leíró $\cos\alpha$, $\cos\beta$ és $\cos\gamma$ paraméterek egyváltozós eloszlásai az egyes rétegekben.

Két független orientációs változó együttes eloszlása. A teljes molekulák orientációs statisztikájának komplett leírása csak két orientációs változó együttes eloszlásának a segítségével lehetséges. Ha leírásunktól azt is megköveteljük, hogy a molekulának a felülettel nem korreláló orientációja esetén egyenletes eloszlást kapjunk, akkor e két változónak egymástól függetlennek is kell lennie. Az eddig használatos $\cos\alpha$ és $\cos\beta$ változók például egymástól nem függetlenek, hiszen adott $\cos\beta \neq 0$ érték mellett $\cos\alpha$ nem egyforma valószínűséggel vehet fel minden értéket. Szélsőséges példa erre a $\cos\beta = 1$ eset, amikor a molekula a felülettel párhuzamosan áll, hiszen ekkor minden olyan vektor, mely a molekula síkjába esik, így $\underline{d}$ is biztosan párhuzamos a felülettel, és így merőleges $\underline{X}$ -re. Vagyis $\cos\beta = 1$ esetén $\cos\alpha$ értéke nem lehet más, csak 0. A molekulák orientációjának leírására alkalmas két független paraméter lehet a felület $\underline{X}$

normálvektorának $\cos\vartheta$ és ϕ polárkoordinátája valamely, az egyes vízmolekulákhoz rögzített lokális koordináta-rendszerben. A további vizsgálatokhoz ezt a koordináta-rendszert úgy rögzítjük, hogy annak x , y és z tengelyei egybeessenek a molekula $\underline{n}$, $\underline{r}_{\text{HH}}$ és $\underline{d}$ vektoraival. A vízmolekula szimmetriája miatt ez a koordináta-rendszer mindig megválasztható úgy, hogy teljesüljön a $\phi \leq 90^\circ$ feltétel. E koordináta-rendszernek, valamint a $\cos\vartheta$ ill. ϕ polárszögeknek a definícióját a III.1.1.b ábra szemlélteti.

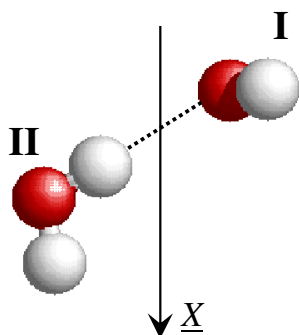
A rendszer négy különböző rétegében számított $P(\cos\vartheta, \phi)$ eloszlásokat a III.3.4. ábra mutatja. Látható, hogy a felületi vízmolekuláknak két különböző preferált orientációja létezik. Az első, I-



III.3.4. ábra A teljes vízmolekula felülethez viszonyított orientációját leíró $\cos\vartheta$ és ϕ paraméterek együttes eloszlásai a szimulált rendszer egyes rétegeiben. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek. Az ábra az egyes eloszlások csúcsai által jelzett preferált orientációkat is szemlélteti. $\underline{X}$ a felület apoláros fázis felé mutató normálvektora.

gyel jelölt preferencia az A-C rétegek mindegyikében jelen van, amíg csak a felület hatása a molekulák orientációjára el nem enyészik. Ez a preferált orientáció nagyjából a $\cos\vartheta = 0$ és $\phi = 0^\circ$ értékekkel jellemezhető, ami a vízmolekula felülettel párhuzamosan fekvő orientációjának felel meg. Látható az is, hogy e csúcs helye a felülettől távolodva lassan egyre nagyobb $\cos\vartheta$ értékek felé tolódik el, ami a molekula síkjának lassú kibillenését mutatja a felülettel párhuzamos síkból (III.3.4. ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy e csúcs helyének változása a felülettől való távolság függvényében éppen ellentétes a $P(\cos\alpha)$ eloszlás csúcsánál tapasztalttal. Mivel definícióink értelmében a ϑ és α szögek azonosak (III.3.1. ábra), a $P(\cos\alpha)$ eloszlás csúcsának a felület felé közeledve tapasztalt eltolódását a nagyobb értékek felé a vízmolekulák másik, II-vel jelölt preferált orientációjának a fokozatos megjelenésével magyarázhatjuk. Ez az orientáció a $\cos\vartheta \approx 0.5$ és $\phi = 90^\circ$ értékekkel jellemezhető, azaz most a molekula síkja a felületre merőleges, dipólusmomentum vektora laposan, egyik O-H kötése pedig nagyjából a felületre merőlegesen az apoláros fázis felé mutat.

A fenti két preferált orientációt a III.3.5. ábra szemlélteti. Az ábráról az is látható, hogy a vízmolekulák II típusú preferált orientációja éppen megfelel egy I állású vízmolekula apoláros fázis felé eső hidrogénkötéses szomszédja várható orientációjának. Ez a tény megmagyarázza a II



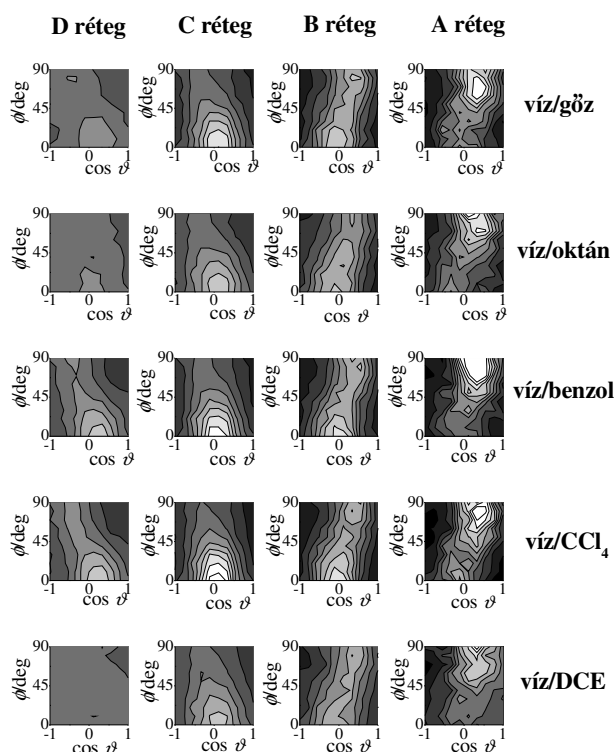
III.3.5. ábra A vízmolekulák két preferált felületi orientációja, mely megfelel egy egymással hidrogénkötésben lévő molekulapár állásának. $\underline{X}$ a felület apoláros fázis felé mutató normálvektora.

állás preferenciáját az apoláros környezetbe legmélyebben behatoló vízmolekulák között: e molekulák a tőlük a vizes fázis felé eső, tehát preferáltan I orientációjú vizekkel alkotott hidrogénkötésekkel tudják stabilizálni a helyzetüket.

III.3.1.2. A vízmolekulák orientációs preferenciáinak függése az apoláros fázistól

Annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy a fenti eredmények mennyiben függenek az apoláros fázistól, a fenti vizsgálatokat elvégeztük a víz benzollal, 1,2-diklóretánnal (DCE), *n*-oktánnal, illetve a saját gőzfázisával alkotott szimulált határfelületén is. A vizsgálat egységessége kedvéért a vizes fázist az előzőektől némiképp eltérő módon, kizárólag a vízmolekulák (mindegyik

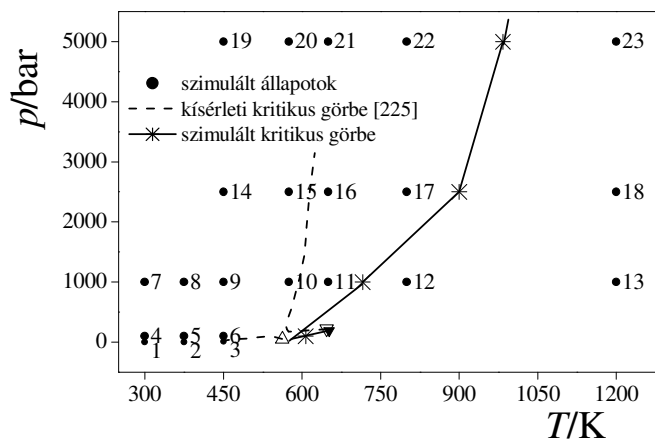
rendszerben gyakorlatilag azonosnak adódott) sűrűségprofilja alapján osztottuk rétegekre. Így az A réteget a $\rho < 0.1\rho^b$, a B réteget a $0.1\rho^b < \rho < 0.5\rho^b$, a C réteget pedig a $0.5\rho^b < \rho < \rho^b$ sűrűségű tartomány jelentette, ahol ρ^b a víz tömbfázisbeli sűrűsége. Végül a D réteget úgy határoztuk meg, hogy az a C réteggel azonos vastagságú legyen. Az egyes rendszerek különböző rétegeiben kapott $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképeket a III.3.6. ábra mutatja. Látható, hogy a vízmolekulák orientációs preferenciái lényegében azonosak mindegyik rendszerben, így az előzőekben kapott eredményeink a víz apoláros fázisokkal alkotott határfelületein általánosnak tekinthetők, hiszen a fentiekben kapott kép nem függ az apoláros fázis összetételétől.



III.3.6. ábra A vízmolekulák $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző apoláros fázisokkal alkotott határfelületeken. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

III.3.1.3. A határfelület tulajdonságainak és a vízmolekulák orientációs preferenciáinak függése a rendszer nyomásától és hőmérsékletétől

A hőmérséklet és a nyomás hatása a határfelület tulajdonságaira. A határfelületek tulajdonságaival kapcsolatos alapvető kérdések egyike az, hogy hogyan tűnik el ez a határfelület



III.3.7. ábra A víz-benzol rendszer fázisdiagramja. A felső kritikus görbének a határfelületi réteg vastagsága alapján becsült pontjait csillag, a benzol [226] és a víz [161] kísérleti kritikus pontját felfelé ill. lefelé álló üres háromszög, a használt vízmodell kritikus pontját [152] lefelé álló tele háromszög jelzi.

A víz- és benzol molekulák darabszámsűrűségének két izoterma mentén különböző nyomásokon számított profilját a III.3.8. ábra, míg e sűrűségprofilok hőmérsékletfüggését 2500 bar nyomáson a III.3.9. ábra mutatja. Látható, hogy a határfelületi réteg a nyomás izoterm körülmények közt történő csökkenésével egyre szélesebbé válik, és ez az effektus magasabb hőmérsékleten erősebb. Hasonlóképpen, a hőmérséklet állandó nyomáson történő növelése is a határfelület kiszélesedéséhez, majd a kritikus szételegyedési hőmérsékleten az eltűnéséhez vezet. A kapott sűrűségprofilok alapján rendszerünket négy állapotban, a legmagasabb vizsgált hőmérséklethez (1200 K) tartozó három, és a 800 K hőmérséklethez tartozó legalacsonyabb nyomású (1000 bar) állapotban találtuk egyfázisúnak. Ezek alapján durva becslést adhatunk rendszerünk felső (a kétfázisú folyadékot az egyfázisú rendszertől elválasztó) kritikus görbéjének helyére a fázisdiagramon (III.3.7. ábra).

A molekulák sűrűségprofiljai alapján kiszámíthatjuk az egymásban való kölcsönös oldhatóságukat, illetve megbecsülhetjük a felületi réteg vastagságát is. A benzol vízben való c_b és a víz benzolban c_w oldhatóságát (mol%-ban) a

amikor a termodinamikai állapot változásával a rendszer egyfázisúvá válik. E kérdés vizsgálata céljából 23 különböző termodinamikai állapotban végeztünk a víz/benzol rendszeren Monte Carlo szimulációt az izoterm-izobár (N, p, T) sokaságon. A szimulált állapotok helyét a p - T fázisdiagramon a III.3.7. ábra mutatja, hőmérsékletüket és nyomásukat pedig a III.3.1. táblázat foglalja össze. A szimulációkat 536 víz- és 108 benzol molekulával végeztük, a számítások során a rendszer YZ keresztmetszetét $25.216 \text{ \AA} \times 25.216 \text{ \AA}$ értéken rögzítettük.

$$c_b = \frac{\rho_b^{\text{aq}}}{\rho_b^{\text{aq}} + \rho_w^{\text{bulk}}} \times 100 \quad (\text{III.3.4})$$

illetve

$$c_w = \frac{\rho_w^{\text{ben}}}{\rho_w^{\text{ben}} + \rho_b^{\text{bulk}}} \times 100 \quad (\text{III.3.5})$$

egyenletek segítségével számíthatjuk ki, ahol ρ_b^{aq} a benzol vizes fázisbeli, míg ρ_w^{ben} a víz benzolos fázisbeli sűrűsége, ρ_b^{bulk} és ρ_w^{bulk} pedig a benzol és a víz sűrűsége a saját fázisában. (A fenti sűrűség értékeket a határfelülelettől távol, a sűrűségprofilok konstans szakaszain határozzuk meg.) A felületi réteg d vastagságának a víz sűrűségprofilja szerinti 10-90%-os vastagságot tekintettük, azaz annak a tartománynak a szélességét, melyen belül a víz ρ_w sűrűségére fennáll a

$$0.1\rho_w^{\text{aq}} + 0.9\rho_w^{\text{ben}} < \rho_w < 0.9\rho_w^{\text{aq}} + 0.1\rho_w^{\text{ben}} \quad (\text{III.3.6})$$

	p/bar	T/K	oldhatóság/mol %		$d/\text{\AA}$
			c_b	c_w	
1	1	300	0	0	2.6
2	2	375	0	0.175	3.5
3	10	450	0	0.862	5.0
4	100	300	0	0	2.6
5	100	375	0	0	3.7
6	100	450	0.024	0.952	5.0
7	1000	300	0.285	0	2.7
8	1000	375	0	0.015	3.1
9	1000	450	0	0.161	4.3
10	1000	575	0.185	3.509	6.7
11	1000	650	0.433	12.500	10.9
12	1000	800	-	-	-
13	1000	1200	-	-	-
14	2500	450	0.003	0.452	3.8
15	2500	575	0.028	3.067	6.0
16	2500	650	0.178	4.762	7.6
17	2500	800	3.742	48.009	15.3
18	2500	1200	-	-	-
19	5000	450	0	0.131	3.8
20	5000	575	0.061	1.585	5.4
21	5000	650	0.062	2.899	6.3
22	5000	800	0.917	20.000	10.8
23	5000	1200	-	-	-

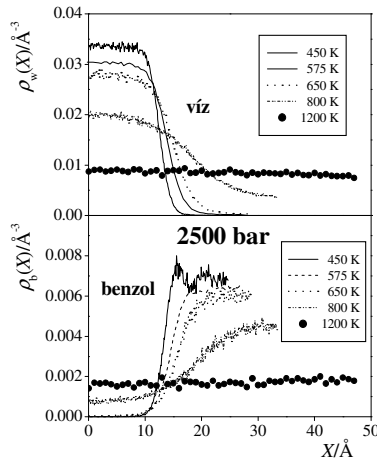
III.3.1. táblázat A víz-benzol rendszer számított tulajdonságai a vizsgált termodinamikai állapotokban.

egyenlőtlenség. Az egyes termodinamikai állapotokban kapott c_b , c_w és d értékeket a III.3.1. táblázat tartalmazza.

A számított oldhatósági adatok azt mutatják, hogy nagy nyomáson c_w a nyomás izoterm csökkenésével nő; a 450 K hőmérsékletű izoterma mentén, ahol kellően alacsony nyomásokon is végeztünk szimulációkat, még az is megfigyelhető, hogy adott nyomáson c_w maximumon megy át. Mindez kvalitatív egyezést mutat Conolly c_b -re vonatkozó kísérleti adataival, melyek szerint a fázisdiagram alsó kritikus görbéjének hőmérséklettartományában c_b a nyomás függvényében véges maximumot mutat, magasabb hőmérsékleteken pedig adott nyomáson divergál [227]. (Sajnos a szimulált rendszerben lévő benzol molekulák kis száma miatt a számított c_b értékek meglehetősen

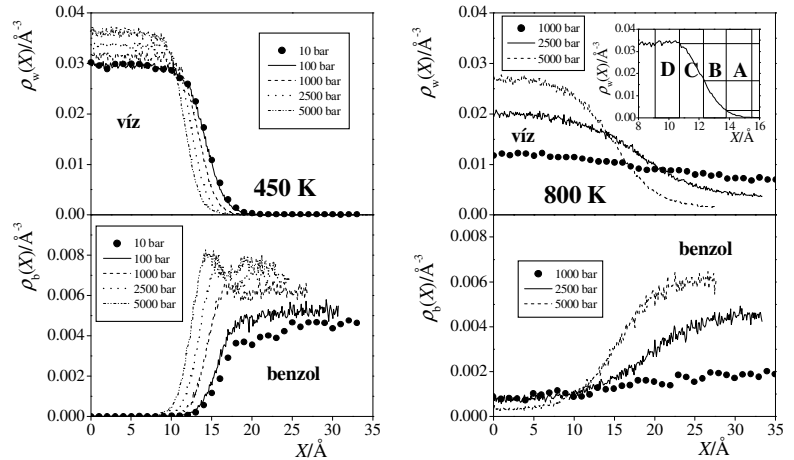
pontatlanok, így hőmérséklet- és nyomásfüggésüket nem tudtuk az elvégzett számítások alapján vizsgálni.)

A határfelületi réteg d vastagságának hőmérsékletfüggését mutatja a III.3.10. ábra négy különböző nyomáson. Látható, hogy a hőmérséklet növekedésével a $d(T)$ görbék egyre meredekebben nőnek, feltehetőleg divergálnak. A



III.3.9. ábra A víz- és benzol molekulák darabszámsűrűségének profilja 2500 bar nyomáson, különböző hőmérsékleteken.

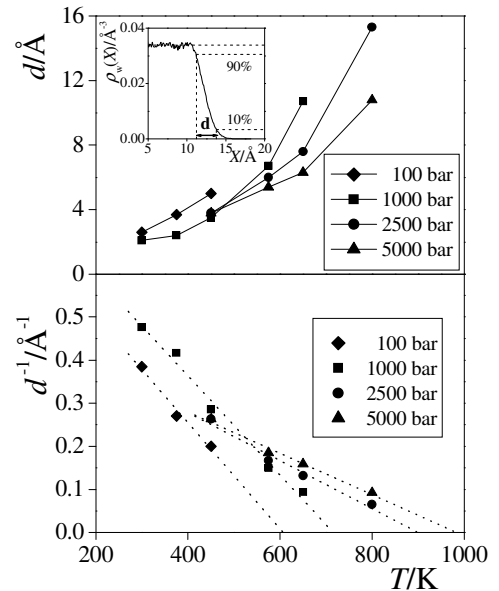
más (lásd az előző fejezetben) a rendszer p - T fázisdiagramján ábrázolva most már pontosabb becslést alkothatunk a rendszer felső kritikus görbéjére vonatkozóan. (III.3.7. ábra). Mivel e görbe kiindulópontja a víz kritikus pontja, mely a használt SPC/E vízmodellre $T_c = 651.7$ K és $p_c = 189$ bar [152], így



III.3.8. ábra A víz- és benzol molekulák darabszámsűrűségének profilja (a) a 450 K és (b) a 800 K hőmérsékletű izoterma mentén különböző nyomásokon. Az ábra betétje a felületi tartomány négy rétegre osztását szemlélteti.

kérdés alaposabb vizsgálata érdekében ábrázoltuk a felület reciproklélességét is a hőmérséklet függvényében (III.3.10. ábra). A kapott $1/d$ értékek minden nyomáson lineáris hőmérsékletfüggést mutatnak. A $d^{-1}(T)$ pontokhoz egyenest illesztve és azokat a $d^{-1}(T) = 0$ értékre extrapolálva így minden nyomáson megbe-

csülhetjük azt a hőmérsékletet, melyen rendszerünk egyfázisúvá válik. A kapott kritikus elegyedési hőmérséklet értékeket (606.9 K, 715.9 K, 900.3 K illetve 983.8 K 100 bar, 1000 bar, 2500 bar illetve 5000 bar nyomáson)

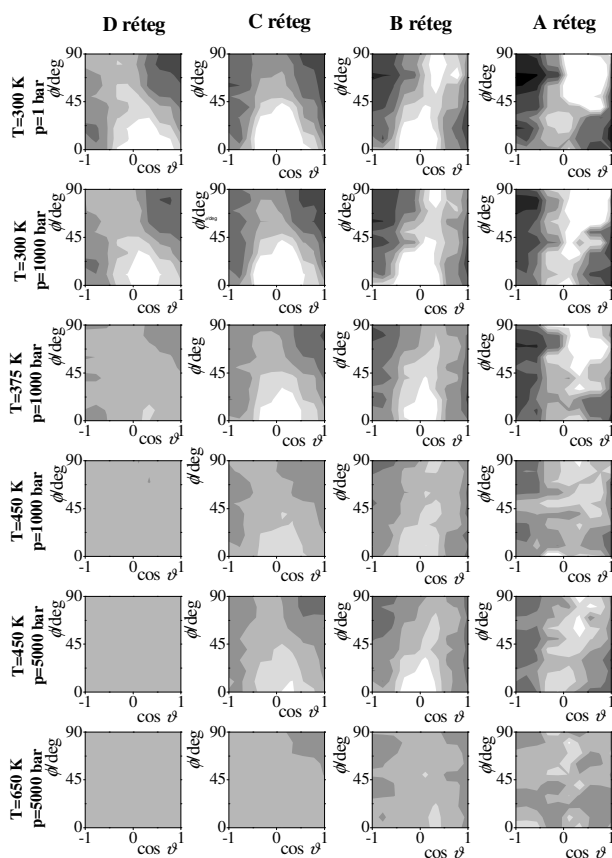


III.3.10. ábra A határfelületi réteg vastagsága (felső panel), illetve ennek reciproka (alsó panel) a hőmérséklet függvényében, négy különböző nyomáson. A szaggatott vonalak a $d^{-1}(T)$ pontokhoz illesztett egyeneseket mutatják. Az ábra betétje a felületi réteg vastagságának definícióját illusztrálja.

a 100 bar nyomáson kapott 606.9 K kritikus elegyedési hőmérséklet segítségével a görbe első, alacsonyabb nyomások és hőmérsékletek felé futó szakaszának helyzetére nézve is becslést adhatunk. Mindezek az eredmények azt mutatják, hogy a határfelületi réteg vastagsága a hőmérséklet növekedésével divergál, és így a határfelület a kritikus elegyedési hőmérsékleten azáltal tűnik el, hogy a határfelületi réteg végtelenül vastaggá válik.

A vízmolekulák felületi orientációjának hőmérséklet- és nyomásfüggése. Az a tény, hogy a kapott felső kritikus görbe a kísérleti adatokhoz [225] képest magasabb hőmérsékleteken halad, annak tudható be, hogy a szimulációk során használt, hat Lennard-Jones centrumot tartalmazó benzol modell [228] nem képes leírni a benzol aromás rendszere és a vízmolekulák között fellépő gyenge, hidrogénkötés jellegű kölcsönhatást, és így a vizsgált modellrendszer nehezebben elegyedik a valódinál. Vizsgálatunk alapvető célja azonban nem a valódi rendszer tulajdonságainak minél pontosabb leírása volt, hanem az, hogy a határfelület tulajdonságainak a hőmérséklettől és a nyomástól való függését egy alkalmas modellrendszer segítségével jobban megértsük. Ilyen értelemben a kapott fázisdiagram a további vizsgálatok szempontjából kielégítőnek tekinthető.

A vízmolekulák határfelülethez viszonyított orientációjának $P(\cos \vartheta, \phi)$ eloszlását a kétfázisú rendszer hat különböző termodinamikai állapotában a III.3.11. ábra mutatja. A vizes fázis felülethez közeli tartományát a víz sűrűségprofilja alapján az előző fejezetben leírt módon osztottuk négy rétegre (lásd a III.3.8. ábra betétjét). A kapott orientációs térképek a víz preferált orientációinak a rendszer hőmérsékletére és nyomására való nagyfokú érzéketlenségét mutatják. A molekulák szobahőmérsékleten és légköri nyomáson mutatott orientációs preferenciái, noha a hőmérséklet emelkedésével



III.3.11. ábra A vízmolekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei benzollal alkotott határfelületeken különböző termodinamikai állapotokban. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

fokozatosan gyengülnek is (azaz az orientációs térkép csúcsai kevésbé élessé válnak, amplitúdójuk csökken), még 450 K hőmérsékleten is változatlanok (azaz a csúcsok az orientációs térkép azonos pontján jelentkeznek). E preferenciák halvány nyomait még 650 K hőmérsékleten és 5000 bar nyomáson is felismerhetjük, noha itt már azok közel vannak a teljes eltűnéshez. Az ábráról az is látható, hogy adott hőmérsékleten az orientációs preferenciák a nyomás növekedésével némileg erősebbé válnak. Ezek az eredmények tehát azt mutatják, hogy a rendszer termodinamikai állapota a vízmolekulák preferált orientációit magukat nem, csak azok erősségét befolyásolja.

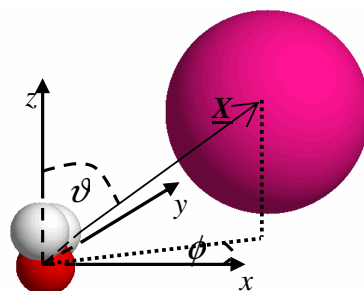
III.3.1.4. A vízmolekulák orientációjának függése a felület görbületétől

Az eddigiekben kizárólag sík határfelületekkel foglalkoztunk, noha a vízmolekulák orientációs preferenciái a felület görbületi sugarától is függhetnek. A kérdés vizsgálata érdekében egy Lennard-Jones gömböt, mint oldott részecskét tartalmazó tömbfázisbeli víz szimulációját végeztük el e részecske többféle mérete mellett is. A Lennard-Jones részecske ε paramétere megegyezett a TIP5P vízmodellben használatos 0.67 kJ/mol értékkel [165], σ paramétere pedig az egyes szimulációkban egyszerese, kétszerese, ötszöröse illetve tízszerese volt a TIP5P modell σ értékének, 3.12 Å-nek.

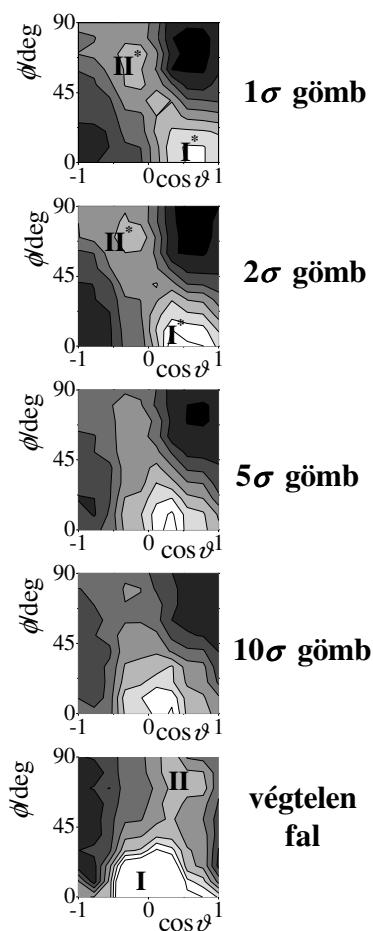
(Ezeket a Lennard-Jones részecskéket a továbbiakban 1σ , 2σ , 5σ illetve 10σ gömböknek nevezzük.) A végtelenül nagy oldott molekula határesetét is vizsgáltuk. Ekkor a részecskét mint szerkezet nélküli planáris falat írtuk le az irodalomban szokásos módon, olyan merev falként, mely mögött Lennard-Jones gömbök sokasága található egyenletes eloszlásban. Az ilyen falnak a tőle X távolságra levő vízmolekulával való kölcsönhatási energiája az

$$u_{w-wall} = \frac{4\pi}{45} \varepsilon_0 \rho_0 \sigma_0^3 \left[\left(\frac{\sigma_0}{X} \right)^9 - 7.5 \left(\frac{\sigma_0}{X} \right)^3 \right] \quad (\text{III.3.7})$$

egyenlet szerint számítható ki [229], ahol ρ_0 a fal mögött lévő Lennard-Jones gömbök sűrűsége, σ_0 és ε_0 pedig e gömbök Lennard-Jones paramétereinek a vízmolekula megfelelő paramétereivel kapott, Lorentz-Berthelot szabály (II.1.7. egyenlet) szerinti kombinációja. A számításokat négyféle vízmodellel (SPC/E, TIP3P [150], TIP4P, TIP5P) is elvégeztük, azonban mivel az



III.3.12. ábra A teljes vízmolekula oldott Lennard-Jones gömbhöz viszonyított orientációját leíró ϑ és ϕ szögek definíciója.



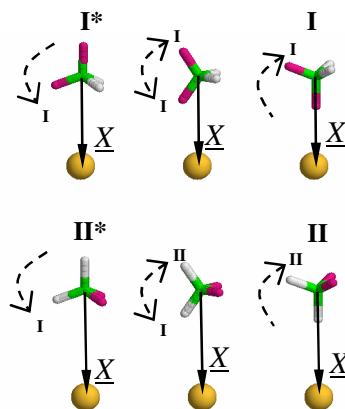
III.3.13. ábra A vízmolekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző sugarú Lennard-Jones gömbök felszíne mentén.

$\cos \vartheta$ értékek felé tolódik el állandó ϕ értékek mellett. Így a legkisebb méretű, 1σ gömb esetében az I csúcs eltolódásával létrejött I^* csúcs nagyjából $\cos \vartheta = 0.5$, míg a II csúcs eltolódásával létrejött II^* csúcs $\cos \vartheta = -0.5$ értéknél jelentkezik. A vízmolekulák orientációjának e csúcsok eltolódásához tartozó változását a III.3.14. ábra szemlélteti. Látható, hogy mindkét csúcs eltolódása a molekula dipólusmomentum vektorának az $\underline{X}$ referenciavektorhoz képesti irányváltoztatását, elbillenését mutatja, miközben a

eredmények egymáshoz minden esetben igen hasonlóan bizonyultak, a továbbiakban csak az SPC/E modellel kapott eredményeinket ismertetem.

A vízmolekulák orientációját ismét az előző fejezetekben használt $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképek segítségével jellemeztük. Referenciavektorunk a véges méretű Lennard-Jones gömbök esetén a vízmolekulától a gömb középpontjába mutató vektor (III.3.12. ábra), míg a végtelen fal esetén az ennek megfelelő, merőlegesen a fal felé mutató vektor volt. Az orientációs térképeket a vízmolekulák O atomja és a Lennard-Jones gömb közötti párkorrelációs függvény (végtelen fal esetén a vízmolekulák falra merőleges sűrűségprofilja) első csúcsáig terjedő rétegben számítottuk ki. Az egyes rendszerekben kapott orientációs térképeket a III.3.13. ábra mutatja.

A végtelen fal esetén számított orientációs térkép jól egyezik a különböző folyadék/folyadék határfelületeken kapottakkal, a vízmolekulák most is a fallal nagyjából párhuzamos I és az arra merőleges, egyik O-H kötéssel a fal felé mutató II orientációt preferálják. A görbületi sugár fokozatos növekedésével azonban az I típusú orientáció csúcsa fokozatosan egyre nagyobb, míg a II típusúé egyre kisebb



III.3.14. ábra A vízmolekulák preferált orientációjának változása a Lennard-Jones gömb sugarának változásával. A fehér rudak a hidrogénatomokat, míg a lilák a vízmolekula nemkötő elektronpárjait jelölik.

molekula nem fordul el a dipólusmomentum vektor mint tengely körül (hiszen ϕ értéke nem változik). Az I csúcs eltolódása során a molekula a felülettel közel párhuzamos (X -re merőleges), H atomjaival enyhén a felület felé mutató állása lassan "átbillen" a H atomokkal laposan a felülettől elfele mutató állásba. A II csúcs eltolódása során a molekula síkja végig a felületre merőleges marad, a csúcs eltolódásának megfelelő orientációváltozás attól az állapottól, melyben az egyik O-H kötés egyenesen a felület felé mutat, addig az állapotig tart, amikor a másik O-H kötés egyenesen a felülettől elfelé mutat.

Mindkét preferált orientációnak a felület görbületi sugarával való változása azonos elven értelmezhető. Erősen görbült felületek (viszonylag kis apoláros részecskék felszíne) esetén a vízmolekula egyik lehetséges hidrogénkötésének (az I* orientáció esetén az egyik nemkötő elektronpár, a II* orientáció esetén az egyik O-H kötés) iránya a felülettől merőlegesen elfele, míg a három másik hidrogénkötéses irány laposan a felület fele mutat. Erősen görbült felület mentén a vízmolekula e három irányban is képes más vízmolekulákkal többé-kevésbé erős hidrogénkötést alkotni, hiszen e hidrogénkötések tengelye elhalad a görbült felület mellett. Ezzel szemben kis görbületi sugarú felületeknél a felület felé bármilyen laposan mutató irányban nem várható hidrogénkötés kialakítása, hiszen ezek az irányok a felületbe "ütköznek", erre már további vízmolekulák nem találhatók. Ezért ilyen esetben a felületi vízmolekulák olyan orientációkat preferálnak, melyekben az egyik hidrogénkötéses irány (az I orientáció esetén az egyik nemkötő elektronpár, a II orientáció esetén az egyik O-H kötés iránya) merőlegesen a felület felé mutat, és az ezen irányból várható hidrogénkötés feláldozásával a molekula biztosítja a másik három hidrogénkötéses irányban a szomszédaival alkotott stabil hidrogénkötés lehetőségét.

III.3.2. Vizes oldatok molekuláinak orientációja folyadék/gőz határfelületen

A felületi molekulák orientációjának orientációs térképek segítségével történő vizsgálatát kiterjeszthetjük különböző molekulák vizes oldatainak gőzfázissal alkotott határfelületeire is. E munkáimat foglalja össze ez a fejezet.

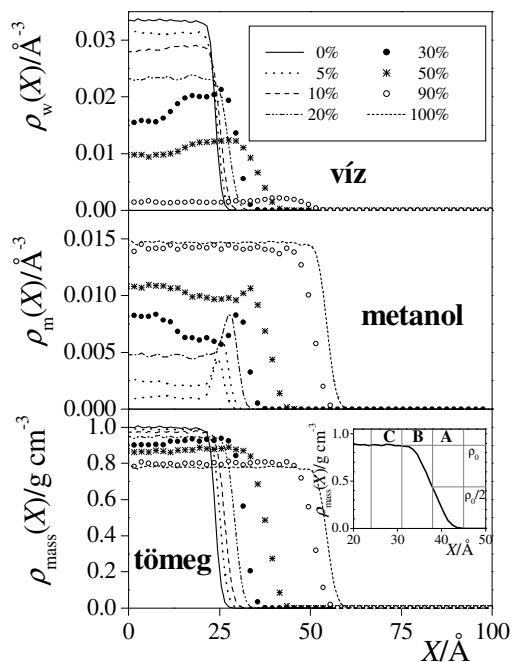
III.3.2.1. Víz-metanol elegyek

A víz metanollal alkotott elegyei egyike a legtöbbet tanulmányozott vizes oldatoknak [230-242]. Ennek oka a metanol molekula felépítésében rejlik. A metanol, apoláros CH_3 , valamint hidrogénkötések akceptálására és donálására egyaránt alkalmas OH csoportja révén a legkisebb amfipatikus molekulának tekinthető, és így vizes oldatának tulajdonságai referenciarendszerként szolgálhatnak a valódi tenzidek oldatbeli viselkedésének megértéséhez. A metanol vizes közegben a felületi ad-

szorpciótól [234,239,241] a tömbfázisbeli aggregációig [237,238] a valódi tenzidek összes fontos tulajdonságát mutatja, természetesen sokkal gyengébb formában.

A víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületét kísérleti és számítógépes szimulációs módszerekkel is többször vizsgálták. Az első ilyen szimulációt Matsumoto és munkatársai végezték el [234]. Vizsgálatuk során azt találták, hogy noha a metanol adszorbeálódik a folyadék felületi rétegében, ezt a réteget egy metanolban szegény tartomány követi, és csak e második réteg után érik el a molekulák a tömbfázisbeli sűrűségüket. Ilyen, metanolban ritka réteget nem talált viszont Chang és Dang, akik a közelmúltban polarizálható potenciálmodellekkel végeztek szimulációt a rendszerre [239]. A molekulák felülethez viszonyított orientációját Matsumoto és munkatársai nem vizsgálták, Dang és Chang pedig a felületi metanol molekulák olyan orientációját találták preferáltnak,

melyben a molekula a metilcsoportjával a felületre merőlegesen mutat a gőzfázis felé, és ez a preferencia hígabb oldatokban erősebbnek bizonyult [239]. Mindezek az eredmények összhangban vannak több korábbi SFG mérés adataival is [233,235,236]. E mérések eredményei a metanol molekula orientációjára nézve azonban meglehetősen bizonytalanok. Wolfrum és munkatársai például az O-CH₃ kötés felület normálisával bezárt szögét 0° és 40° közöttinek, az eloszlás szélességét pedig 16° és 70° közöttinek találták [233]. Némileg más képet mutatnak Lu és munkatársai illetve Chen és munkatársai nemrégiben publikált mérései [240,241], melyekben a molekulák felülethez viszonyított orientációját az általuk kifejlesztett Polarizációs Nulla Szög (Polarization Null Angle, PNA) módszer [240-243] segítségével közvetlenül tudták SFG spektroszkópiai módszerekkel megmérni. Eredményeik szerint a metanol O-CH₃ kötésének a felület normálisával bezárt átlagos szöge 6°-nál nem nagyobb, és e szög eloszlása is nagyon éles. Ráadásul, a korábbi vizsgálatok eredményeivel ellentétben e vizsgálatok arra a következtetésre vezettek, hogy az orientációs rendezettség növekvő metanol koncentrációval *erősödik* [241]. Chen és munkatársai a mérési adatok összetételről való függése alapján megbecsülték a metanol felületi adszorpciójának átlagos szabadenergiáját is, ami a felület menti első folyadék-rétegben -7.1 ± 0.4 kJ/mol-nak, míg a második rétegben 2.1 ± 1.7 kJ/mol-nak adódott [241].



III.3.15. ábra A víz- és metanol molekulák (felső ill. középső panel) darabszámsűrűségének, illetve a rendszer tömegsűrűségének (alsó panel) profilja különböző összetételű víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületein. Az ábra betétje a felületi tartomány három rétegre osztását szemlélteti.

III.3.2. táblázat A különböző összetételű víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületeinek számított tulajdonságai.

rendszer	metanol mólfrakció				$d/\text{\AA}$	$\Delta A^a \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta A^d/\text{kJ mol}^{-1}$
	A réteg	B réteg	C réteg	tömbfázis			
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.5	–	–
0.050	0.406	0.101	0.030	0.029	4.3	-8.85	0.26
0.100	0.582	0.181	0.068	0.085	4.4	-9.25	1.51
0.150	0.649	0.262	0.124	0.128	4.6	-8.74	1.27
0.200	0.706	0.312	0.169	0.172	4.6	-8.74	1.08
0.250	0.733	0.334	0.199	0.240	4.7	-5.63	3.24
0.300	0.727	0.338	0.229	0.339	4.9	-0.76	5.03
0.500	0.743	0.545	0.445	0.524	6.9	0.00	2.52
0.900	0.949	0.890	0.871	0.906	6.5	-0.29	1.00
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	5.4	0.0	0.0

A fenti kérdések vizsgálata érdekében Monte Carlo szimulációt végeztünk tíz különböző összetételű víz-metanol elegy (köztük a tiszta víz és a tiszta metanol, mint referenciarendszerek is) gőzfázissal alkotott határfelületére a kanonikus (N,V,T) sokaságon 298 K hőmérsékleten 1000 molekulával. Az egyes rendszerek összetételét a III.3.2. táblázat foglalja össze, a víz- és metanol molekulák darabszám-, illetve a rendszer tömegsűrűségének a felület normálisa mentén számított profilját a III.3.15. ábra mutatja. A metanol molekuláinak az elegy rendszerekben számított sűrűségprofilja közvetlenül a felület mentén minden esetben maximumot mutat, jelezve a metanol molekulák adszorpcióját a felületen. A sűrűségprofiloknak ezt a csúcsát a folyadékfázis felé haladva egy minimum követi, melynek helyén ugyanakkor a víz adott rendszerbeli sűrűségprofilja mutat maximumot. Ez a tartomány megfelel a Matsumoto és munkatársai által is megfigyelt [234] metanolban szegény második rétegnek. A metanol e két rétegben való adszorpciójának szabadenergiáját megbecsülhetjük a molekulák $\rho(X)$ sűrűségprofiljából, a

$$A^{ex}(X) = -RT \ln \rho(X) + C \quad (\text{III.3.8})$$

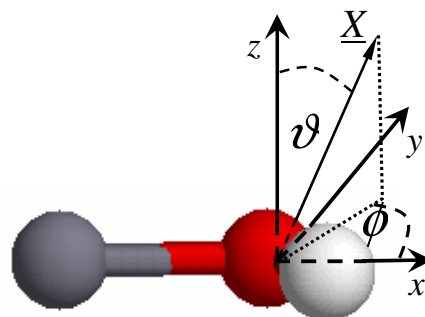
egyenlet szerint számítható (tömbfázishoz képesti) többlet oldódási szabadenergia-profil alapján. (A fenti egyenletben szereplő C konstans értékét úgy kell megválasztani, hogy a tömbfázis belsejében $A^{ex}(X) \equiv 0 \text{ kJ/mol}$ legyen.) A molekulák metanolban gazdag első és metanolban szegény második rétegben való adszorpciójának az egyes rendszerekben becsült A^a ill. A^d szabadenergiáját a III.3.2. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az első réteghez tartozó A^a adszorpciós szabadenergia értéke a kis metanol koncentrációjú rendszerekben közel konstans, majd a rendszer 25 mol%-os metanol koncentrációja körül gyakorlatilag nullára csökken. Ennek

oka az, hogy e koncentráció tartomány fölött az első réteg már lényegében teljesen kiépült, nagyrészt metanol molekulákat tartalmaz, és így a rendszer metanol koncentrációjának növelése e réteg összetételét már kevésbé befolyásolja. A második, metanolban szegény réteg kiépülése közepes metanol koncentrációknál történik, ennek megfelelően az A^d szabadenergia értéke a rendszer 25% és 50% közötti metanol tartalma mellett a legnagyobb. Ezek az eredmények összhangban vannak Chen és munkatársainak a két réteg kiépülésére vonatkozó mérési adataival [241], a számított adszorpciós szabadenergia értékek pedig jól egyeznek az általuk kapott, a rendszer összetételére nézve kiírt $A^a = -7.1 \pm 0.4$ kJ/mol illetve $A^d = 2.1 \pm 1.7$ kJ/mol értékekkel [241]. Meg kell jegyezni, hogy a metanol felületi adszorpciójának szokatlan, ellentétes előjelű szabadenergiával jellemezhető kettős réteg szerkezete, illetve a második, metanolban ritka réteg nagy metanol koncentrációknál tapasztalható dominanciája magyarázza azt a meglepő megfigyelést, hogy kis (1-5%) víztartalmú elegyek határfelületén a vízmolekulák adszorbeálódnak [244]. Ez az adszorpció a második (metanolban ritka) rétegben következik be, és ilyen nagy metanol koncentrációknál az első réteg összetétele a második réteg hatását már nem képes túlkompenzálni.

A molekulák orientációs preferenciáinak vizsgálatához célszerűnek látszana a rendszer felülethez közeli tartományát a két, ellentétes előjelű adszorpciós réteg határai szerint bontani rétegekre. Ezt a bontást azonban a két adszorpciós réteg különböző összetételű elegyekben mutatott különböző erőssége (és a két tiszta rendszerben való értelemszerű hiánya) miatt nem lehet minden rendszerre egységesen elvégezni. Ezért a további vizsgálatokhoz a rendszereket a felületi rétegben monoton módon változó tömegsűrűség-profiljuk alapján bontottuk három rétegre. Az A réteg a felület normálisa mentén addig a pontig terjedt, ahol a rendszer tömegsűrűsége éppen a tömbfázisra jellemző érték fele, a B réteg folyadékfázis felőli határának pedig azt a pontot tekintettük, ahol a tömegsűrűség eléri a tömbfázisbeli értéket. Végezetül a C réteget a B-vel azonos vastagságúnak választottuk. E három réteg definícióját a III.3.15. ábra betétje illusztrálja. A fenti definíció alapján az A réteg általában nagyjából egybeesik a metanolban gazdag felületi réteggel, míg a metanolban szegény tartomány a B réteg mellett a C réteg egy részére is kiterjed. E három felületi és a felülettől legtávolabb eső 10 Å széles tömbfázisbeli réteg összetételét, valamint a felületi réteg becsült d vastagságát (azon tartomány szélessége, melyen belül a rendszer tömegsűrűsége a tömbfázisbeli érték 90%-áról a 10%-ára csökken) a III.3.2. táblázat tartalmazza.

A molekulák felülethez viszonyított orientációjának orientációs térképek segítségével való vizsgálatához definiálni kell azt a molekulához kötött, lokális koordináta-rendszert, melyben a felület $\underline{X}$ normálvektorának $\cos\vartheta$ és ϕ szög-polárkoordinátáit kiszámíthatjuk. A vízmolekulák esetében most is az előzőekben használt koordináta-rendszert (III.3.1. ábra) alkalmaztuk. A metanol molekulához kötött lokális koordináta-rendszer (III.3.16. ábra) x tengelye a $\text{CH}_3\text{-O}$ kötés mentén

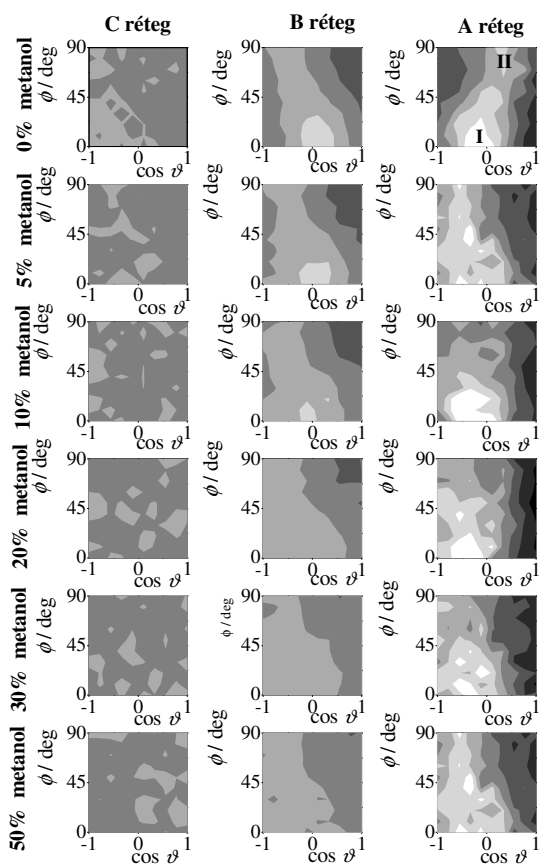
mutat az O atom felé, y tengelye szintén a molekula síkjába esik úgy, hogy a H atom y koordinátája negatív legyen, míg a z tengely a molekula síkjára merőleges. A z tengely irányát a molekula síkalkatú volta miatt mindig megválaszthatjuk olymódon, hogy a $\vartheta \leq 90^\circ$, és így a $0 \leq \cos \vartheta$ feltétel teljesüljön.



III.3.16. ábra A $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképek számításához használt, metanol molekulához kötött lokális koordinátarendszer definíciója.

A vízmolekulák orientációs térképeit hat vizsgált rendszer A, B és C rétegében a III.3.17., míg a metanol molekulák térképeit a III.3.18. ábra mutatja. Látható, hogy a vízmolekuláknak a tiszta folyadék felületén megfigyelhető két preferált orientációja közül a II típusú, felületre merőleges állás (lásd a III.3.4. ábrát)

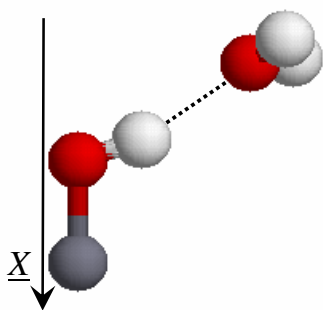
preferenciája már a legkisebb, 5% metanol tartalmú rendszerben is eltűnik, míg a felülettel párhuzamos I orientáció preferenciája a metanol koncentrációjától függetlenül megmarad. A



III.3.17. ábra A vízmolekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző összetételű víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

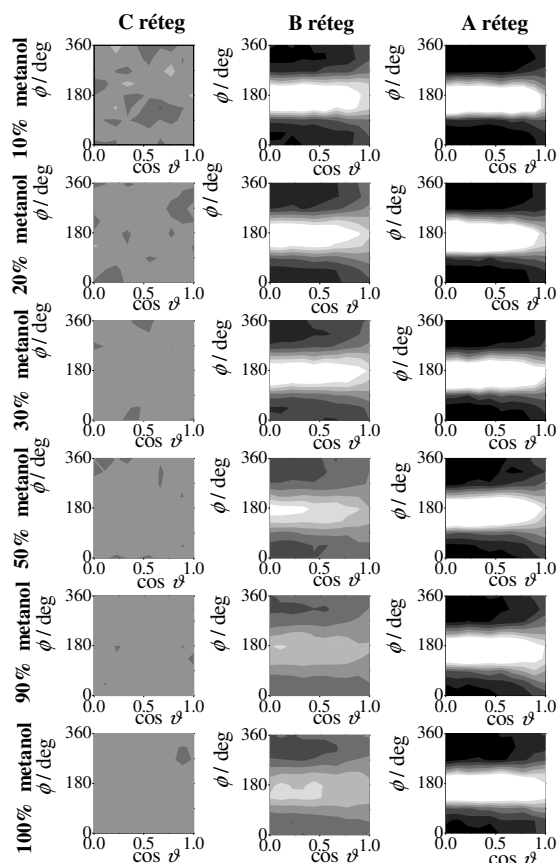
metanol molekulák a felületen egyetlen orientációt preferálnak. Ebben az orientációban, mely a térképeken a $\cos \vartheta = 0$, $\phi = 180^\circ$ helyen jelentkezik, a metanol O-CH₃ kötése merőleges a felület síkjára, és a CH₃ csoport a gőzfázis felé mutat. Látható az is, hogy az orientációs térképek ezen állás preferenciáját mutató csúcsa a $\cos \vartheta$ tengely mentén meglehetősen széles. Ez arra utal, hogy a metanol molekula *síkjának* a felületre merőleges állásra vonatkozó preferenciája igen gyenge. Ugyanakkor a $P(\cos \vartheta, \phi)$ térkép csúcsa sokkal kevésbé széles a ϕ tengely mentén. Ezt a tényt úgy értelmezhetjük, hogy az O-CH₃ kötés arra vonatkozó preferenciája, hogy a molekula síkjának az orientációja által megszabott kényszerfeltétel mellett a lehető legmeredekebben mutasson a gőzfázis felé sokkal erősebb magának a molekulásíknak a felületre merőleges állásra vonatkozó preferenciájánál.

A víz és a metanol molekula preferált felületi orientációját a III.3.19. ábra szemlélteti. Látható, hogy ezek az orientációk megfelelnek egy olyan, egymással hidrogénkötésben lévő víz-metanol molekulapár állásának, melyben a metanol molekula esik a gőzfázishoz közelebb. Ez azt jelenti, hogy a preferált orientációjú metanol molekulák a felülettel párhuzamosan álló vizekkel alkotott hidrogénkötésekben helyettesíteni tudják a tiszta vízben preferált II orientációnak megfelelően álló vízmolekulákat (III.3.5. ábra). Mivel a felületi



III.3.19. ábra A víz- és a metanol molekula preferált orientációja víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén, ami megfelel egy egymással hidrogénkötésben lévő molekulapár állásának. $\underline{X}$ a felület gőzfázis felé mutató normálvektora.

A réteg már az 5%-os rendszerben is 40% metanolt tartalmaz (III.3.2. táblázat), és a vízzel ellentétben a metanol molekuláknak nincs más preferált állásuk, a metanol molekulák már igen kis, akár 3% tömbfázisbeli koncentráció (III.3.2. táblázat) mellett is ki tudják szorítani a vízmolekulákat ezekből a pozíciókból.



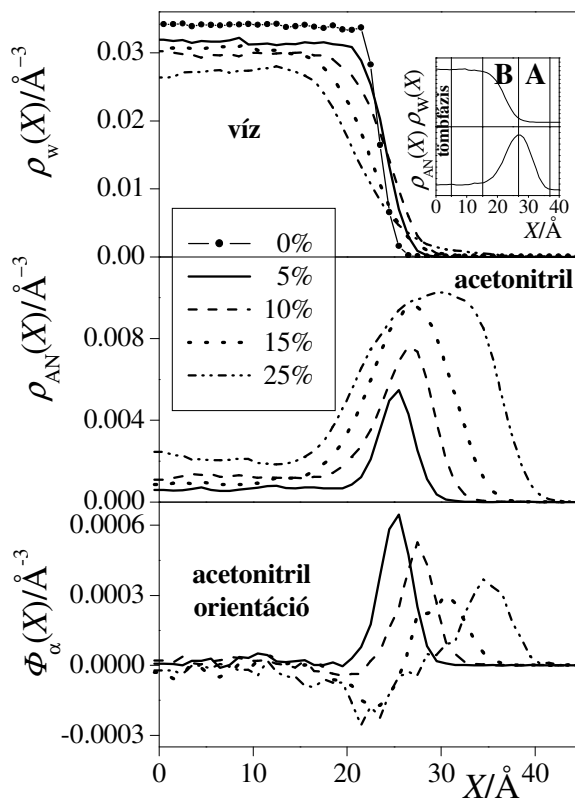
III.3.18. ábra A metanol molekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző összetételű víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

III.3.2.2. Víz-acetonitril elegyek

A vízmolekulákkal H-donorként és H-akceptorként egyaránt hidrogénkötéses kölcsönhatásba lépni képes metanol mellett megvizsgáltuk egy erősen dipoláris, ám hidrogénkötésben H-donorként részt venni nem tudó molekula, az acetonitril (AN) hatását is a vízmolekulák felületi orientációjára. A kérdés vizsgálatára négy szimulációt végeztünk különböző összetételű acetonitril-víz elegyek gőzfázissal alkotott határfelületeire a kanonikus (N, V, T) sokaságon 1000 molekulával 298 K hőmérsékleten. Az egyes rendszerek 50, 100, 150 ill. 250 AN molekulát

tartalmaztak. Referenciarendszerként számításainkat elvégeztük a tiszta víznek gőzfázissal alkotott határfelületére is.

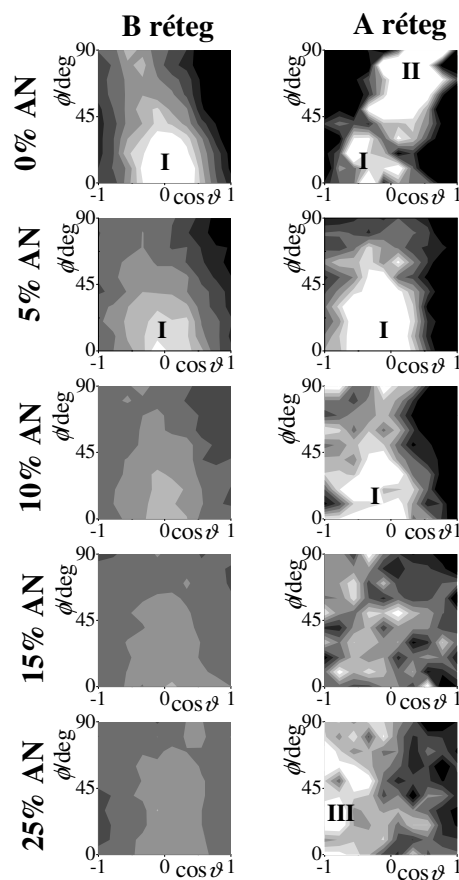
A víz és acetonitril molekulák darabszámsűrűségének profilját az egyes rendszerekben a III.3.20. ábra mutatja. Az ábrán feltüntettük az AN molekulák dipólusmomentum vektorának (azaz a molekula tengelye mentén az N atomból a CH₃ csoport felé mutató vektornak) a felület gőzfázis felé mutató $\underline{X}$ normálvektorával bezárt α szöge III.3.1. egyenlet szerint számított $\Phi_\alpha(X)$ profilját is. Látható, hogy az AN molekulák sűrűsége a felület közelében elérheti akár a tömbfázisbeli érték ötszörösét is, jelezve az AN molekulák felületi adszorpcióra való erős hajlamát. Az AN molekulák orientációs profilja a 15 és 25%-os rendszerben a sűrűségprofil csúcsának közelében előjelet vált. Ez alapján a további vizsgálatokhoz a rendszer határfelületi régiójának két rétegét különböztettük meg. Az A réteg a gőzfázistól az AN molekulák adszorpciós csúcsának maximumáig, míg a B réteg innen a csúcs végéig, azaz addig a pontig terjedt, ahol az acetonitril sűrűsége eléri a tömbfázisbeli értékét. (A tiszta vízből álló referenciarendszerben, az 5%-os rendszer adatai alapján az A és B réteg határának azt a pontot tekintettük, ahol a víz sűrűsége eléri a tömbfázisbeli érték 50%-át, a B réteg pedig addig tartott, ahol a víz sűrűsége egyenlővé válik a tömbfázisbeli értékkel.) Látható, hogy a víz sűrűsége a 15 és 25%-os rendszerekben a gőzfázistól lényegesen távolabb válik nullától észrevehetően különbözővé, mint az acetonitrilé, jelezve, hogy e rendszerek felületközeli tartományát szinte kizárólag AN molekulák alkotják. Ezzel összhangban mindkét rendszer A rétegében az acetonitril koncentrációját 90 mol% fölöttinek találtuk.



III.3.20. ábra A víz- és AN molekulák (felső ill. középső panel) darabszámsűrűség-, illetve az AN molekulák tengelyének Φ_α orientációs profilja (alsó panel) különböző összetételű víz-AN elegyek gőzfázissal alkotott határfelületein. Az ábra betétje a felületi tartomány három rétegre osztását szemlélteti.

A vízmolekuláknak az egyes rendszerek két felületi rétegében számított $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképeit a III.3.21. ábra mutatja. Noha az A rétegben kapott térképeket a vízmolekulák ezen rétegbeli kis száma miatt erős statisztikai zaj terheli, mégis jól látható, hogy a tiszta vízben megjelenő I és II csúcs közül a molekulák felületre merőleges preferált orientációjának megfelelő, a tiszta rendszer A rétegében domináló II csúcs már a rendszer 5%-os AN koncentrációja esetén is eltűnik. (Ezen eredmény értelmezéséhez meg kell említeni azt is, hogy az AN molekulák erős felületi adszorpciója miatt az 5%-os rendszer A rétege már 55% acetonitrilt tartalmaz.) A vízmolekulák tiszta rendszerben preferált másik, a felülettel nagyjából párhuzamos orientációjához tartozó I csúcs a kis (5-10%) AN tartalmú rendszerek A rétegében a $\cos\vartheta = 0$ értéktől kissé a negatív értékek felé eltolódva jelentkezik, ami arra utal, hogy e rendszerekben a vízmolekula preferált orientációja a felülettel párhuzamos álláshoz képest enyhén elbillent, H atomjaival és dipólusmomentum vektorával laposan a folyadékfázis felé mutat. Az acetonitril oldatbeli koncentrációjának növekedésével ez a csúcs fokozatosan még kisebb $\cos\vartheta$ értékek felé tolódik el, és a 25%-os rendszerben már $\cos\vartheta = -1$ értéknél jelentkezik. Az ehhez a (III-mal jelölt) csúcshoz tartozó orientációban a vízmolekula a felületre merőlegesen áll, dipólusmomentum vektora pedig a felületre merőlegesen a folyadékfázis felé mutat.

A lineáris AN molekula felülethez viszonyított orientációjának leírásához nincs szükség az orientációs térképekre, a molekula állását egyetlen paraméternek, a dipólusmomentum vektor és az $\underline{X}$ referenciavektor α szögének a segítségével megadhatjuk. (Számításainkban a CH_3 csoportot egyetlen, gömbszerű kölcsönhatási helynek tekintettük.) A négy vizsgált oldat felületi rétegeiben számított $P(\cos\alpha)$ eloszlásokat a III.3.22. ábra mutatja. Látható, hogy a molekulák a kis (5-10%) koncentrációjú oldatok felületén a $\cos\alpha \approx 0.3$ értékhez tartozó, I_{AN} -nel jelölt állást preferálják, melyben a molekula tengelye a felülettel kb. 20° -os szöget zár be, és metilcsoportjával fordul a

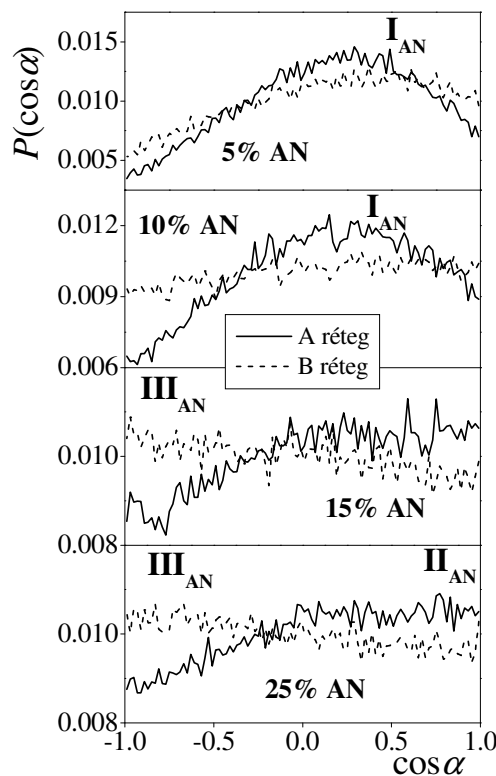


III.3.21. ábra A vízmolekulák $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző összetételű víz-acetonitril elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

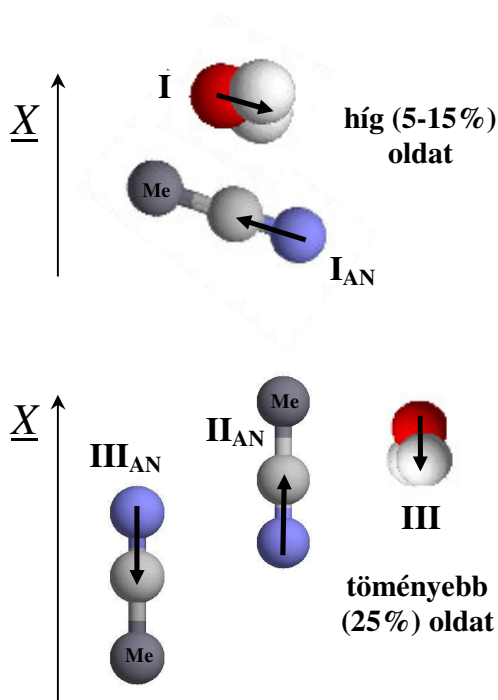
gőzfázis felé. A $P(\cos\alpha)$ eloszlás I_{AN} csúcsa az acetonitril koncentráció növekedésével az A rétegben fokozatosan nagyobb $\cos\alpha$ értékek felé tolódik el, míg a B rétegben ez a csúcs eltűnik, miközben $\cos\alpha = -1$ értéknél egy újabb orientációs preferenciára utaló csúcs jelenik meg. Így a 25%-os oldat A rétegében a molekulák a II_{AN} -nel jelölt, $\cos\alpha = 1$ értékkel jellemzett, míg a B rétegben a III_{AN} -nel jelölt, $\cos\alpha = -1$ értékhez tartozó orientációt preferálják. A molekula tengelye mindkét esetben a felületre merőlegesen áll, a II_{AN} orientációban metilcsoportjával, míg a III_{AN} orientációban N atomjával fordulva a gőzfázis felé.

A vizsgált oldatok felületi rétegében talált, a vízmolekulákra jellemző I és III, illetve az AN molekulákra jellemző I_{AN} , II_{AN} és III_{AN} orientációkat a III.3.23. ábra szemlélteti. Az ábra a fenti orientációs preferenciák okainak megértésében is segítséget nyújthat. Látható, hogy a molekulák felületi orientációját alapvetően az egymással való dipólus-dipólus kölcsönhatásaik határozzák meg. A kis acetonitril koncentrációjú rendszerek legkülső rétegében, ahol a vízmolekulák még az AN molekulákkal közel azonos számban fordulnak elő, preferált orientációjuk nagyjából megfelel a tiszta víz felületén is tapasztalt egyik preferált orientációnak, melyben a molekula egyik nemkötő elektronpárjának irányával fordul a gőzfázis felé, és az ezen irányból várható hidrogénkötések feláldozásával biztosítja a másik három lehetséges irányban az erős hidrogénkötés kialakításának lehetőségét. Az AN molekulák preferált I_{AN} orientációjában dipólusmomentum vektoruk a preferált állású vízmolekula dipólusmomentum

vektorával 180° -os szöget zár be, ami biztosítja a víz- és AN molekulák közötti erős dipólus-dipólus vonzás kialakulásának lehetőségét. Az AN molekulák alapvető orientációs preferenciája a legkülső rétegben az, hogy az apoláros CH_3 csoport a nagy dielektromos állandójú oldatból lehetőleg kifelé, a gőzfázis felé mutasson. Az I_{AN} orientáció nem sérti ezt az elvet. Sértené viszont az az állás, melyben az AN molekula dipólusmomentum vektora a víz dipólusmomentum



III.3.22. ábra Az AN molekula felülethez viszonyított orientációját leíró $\cos\alpha$ paraméter eloszlása különböző összetételű víz-acetonitril elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén.



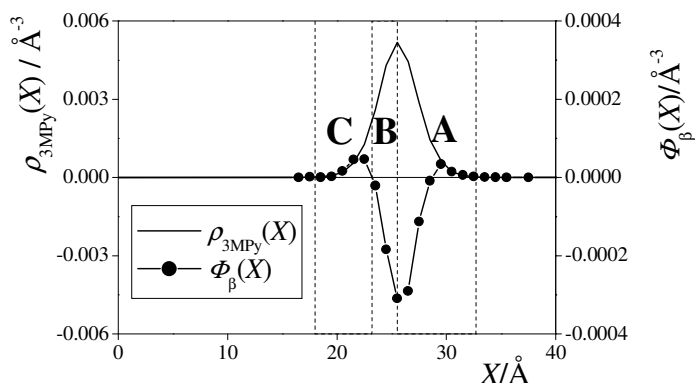
III.3.23. ábra A víz és AN molekulák preferált orientációi víz-acetonitril elegyek gőzfázissal alkotott határfelületén. Az AN molekula N atomját kék, CH₃ csoportját fekete szín jelzi. $\underline{X}$ a felület gőzfázis felé mutató normálvektora.

vektorának a tiszta vízben fellépő II preferált orientációja szerinti állásával zárna be 180°-os szöget. A vízmolekulák II típusú orientációs preferenciájának acetonitril jelenlétében tapasztalt eltűnése ezzel magyarázható.

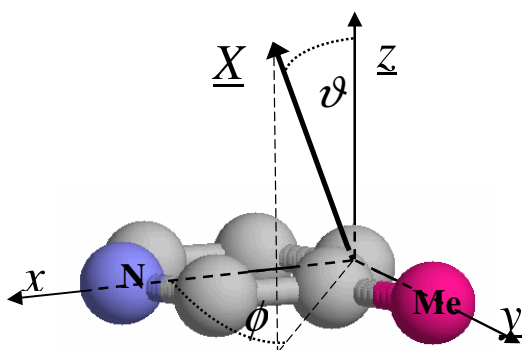
Nagyobb koncentrációjú oldatok felületi rétegében a vízmolekulák aránya kicsi, így itt az egyes molekulák preferált orientációit az AN molekulák állása határozza meg. A felülethez legközelebb eső AN molekulák a fent említett okokból maguktól azt az állást preferálják, melyben az apoláros metilcsoport a lehető legtávolabb kerül az oldatfázistól. Ez az állás az általunk II_{AN}-nel jelölt orientáció. Az A réteg AN molekuláinak preferált állása ezután a dipólus-dipólus kölcsönhatások révén kialakítja a B réteg AN molekuláinak preferált III_{AN}, illetve az A réteg vízmolekuláinak preferált III orientációját.

III.3.2.3. A 3-metilpiridin molekulák orientációja vizes oldatok gőzfázissal alkotott határfelületén

Az orientációs térképek módszerét több, a molekulák felületi orientációjára vonatkozó irodalomban tárgyalt megoldatlan kérdés tisztázására is fel lehet használni. Ilyen probléma a 3-metilpiridin (3MPy) molekulák orientációja vizes oldatok felületén. Ezt a kérdést kísérletileg Gliński és munkatársai a különböző koncentrációjú híg oldatok felületi feszültségének hőmérsékletfüggésén keresztül vizsgálták [245]. A 3MPy



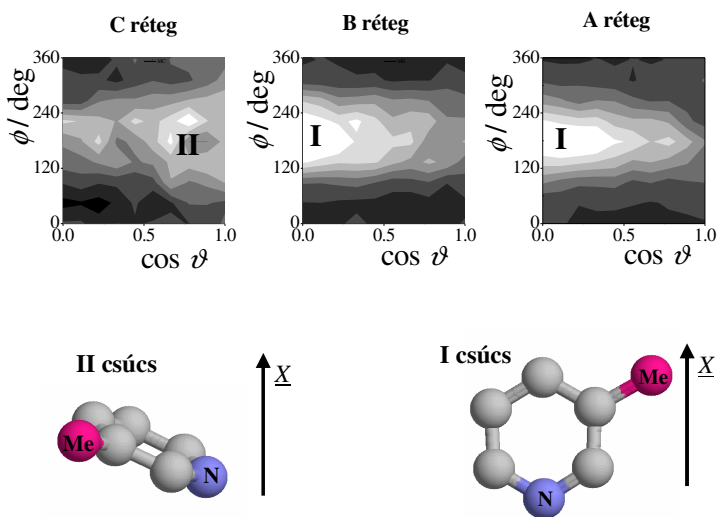
III.3.24. ábra A 3MPy molekulák sűrűségprofilja és normálvektoruk orientációs profilja vizes oldatok gőzfázissal alkotott határfelületén. A baloldali tengely beosztása a sűrűségprofilra, a jobboldalié az orientációs profilra vonatkozik.



III.3.25. ábra A $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképek számításához használt, 3MPy molekulához kötött lokális koordináta-rendszer definíciója.

A kérdés vizsgálata céljából 970 víz- és 30 3MPy molekulával 298 K hőmérsékleten Monte Carlo szimulációt végeztünk az oldat gőzfázissal alkotott határfelületére. A 3MPy molekulák sűrűségprofilját, és normálvektoruk III.3.2. egyenlet szerint definiált orientációs profilját a III.3.24. ábra mutatja. Látható, hogy a 3MPy molekulák igen erősen adszorbeálódnak a határfelületen, a $\Phi_B(X)$ profil pedig az adszorpciós csúcs folyadékfázisbeli oldalán előjelet vált. Ezek alapján rendszerünket a következő módon osztottuk rétegekre. Az A réteg az adszorpciós csúcs maximumáig, a B réteg innen a $\Phi_B(X)$ profil előjelváltásának a helyéig, míg a C réteg az adszorpciós csúcs végéig tart (III.3.24. ábra). Az orientációs térképek számításához szükséges, 3MPy molekulákhoz rögzített lokális koordináta-rendszer (III.3.25 ábra) x tengelye a piridingyűrű szimmetriatengelye mentén az N atom felé mutat, az y tengely a molekula síkjába esik úgy, hogy a CH_3 csoport y koordinátája pozitív legyen, míg a z tengely a molekula síkjára merőleges, irányát pedig

molekulák adszorpciójára felírt Gibbs egyenlet alapján a molekula helyigényét a telített felületi rétegben $45 \pm 4 \text{ \AA}^2$ -nek becsülték, aminek alapján úgy vélték, hogy a 3MPy molekulák preferáltan a felületre merőlegesen kell, hogy álljanak. Azonban ugyanezen kísérleti adatok más termodinamikai megfontolások alapján, a molekulák alakjának figyelembe vételével történő kiértékelése ezzel éppen ellentétes következtetésre vezetett, nevezetesen arra, hogy a 3MPy molekulák preferált állása a felülettel párhuzamos [245].



III.3.26. ábra A 3MPy molekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei 3%-os vizes oldatuk gőzfázissal alkotott határfelületén. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek. Az ábra a molekulák preferált orientációit is illusztrálja. $\underline{X}$ a felület gőzfázis felé mutató normálvektora.

úgy választjuk meg, hogy teljesüljön a $0 \leq \cos \vartheta$ feltétel.

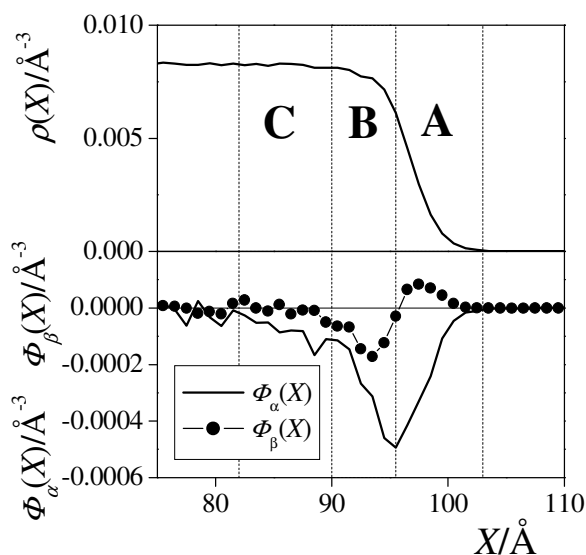
A 3MPy molekuláknak a három rétegben kapott orientációs térképét a III.3.26. ábra mutatja. Látható, hogy a molekuláknak ismét két különböző preferált orientációja van. Az A és B rétegekben a $\cos \vartheta = 0$, $\phi = 180^\circ$ értékekkel jellemzett, felületre merőleges orientáció a preferált, melyben a C-CH₃ kötés ferdén, a piridingyűrű szimmetriatengelye mentén az N atomtól a szemben lévő szénatom felé mutató vektor pedig egyenesen a gőzfázis felé mutat. Ezzel szemben a C rétegben preferált orientáció a térkép $\cos \vartheta = 0.8$, $\phi = 200^\circ$ értékekkel jellemzett pontján jelentkezik, ami a felülettel közel párhuzamos állásnak felel meg (a felülettel tökéletesen párhuzamos állás helye a térképen $\cos \vartheta = 1$ értéknél lenne). A felülettel tökéletesen párhuzamos álláshoz képest a molekula síkja ebben az orientációban úgy fordul el nagyjából 30° -ot, hogy a piridingyűrű szimmetriatengelye mentén az N atomtól a szemben lévő szénatom felé mutató vektor a lehető legmeredekebben mutasson a gőzfázis felé. E két preferált állást a III.3.26. ábra szemlélteti. Ezek az eredmények alkalmasak a kísérleti adatok interpretálása során felmerült ellentmondás feloldására, hiszen ezen interpretációk során mindkét esetben feltételezték, hogy a 3MPy molekulák csak egyetlen orientációt preferálnak a rendszer teljes felületi tartományában.

III.3.3. Aceton molekulák orientációja tiszta aceton folyadék/gőz határfelületén

Az aceton molekuláinak a tiszta rendszer folyadék/gőz határfelületéhez viszonyított orientációját vizsgáló korábbi szimulációk [246] és SFG spektroszkópiái [246,247] vizsgálatok is arra az eredményre vezettek, hogy a molekulák C=O kötése az O atommal laposan, a felülettel kb. $20\text{-}30^\circ$ fokos szöget bezárva a folyadékfázis felé, míg a két metilcsoportot összekötő tengely [246] vagy az egyik C-CH₃ kötés [247] a felületre nagyjából merőlegesen a gőzfázis felé mutat. Mivel ez az állás hasonló a kristályos aceton molekuláinak a kristály sík rétegeiben felvett orientációjához, a folyadék/gőz határfelület orientációs rendezettségét Yeh és munkatársai "kristályszerű"-nek nevezték [246]. Chen és munkatársai a PNA módszerrel végzett SFG mérések alapján az aceton molekulák orientációs rendjét a folyadék/gőz határfelületen nagyon erősnek találták, eredményeik szerint a molekulák a preferált állástól 18° -nál jobban nem térhetnek el [248]. Ezek alapján a felület rendezettségére a "kristályszerű" kifejezést ők már annak a nagyon erős orientációs rendezettségére utaló értelmében is használták [247].

Munkánk során mi is megvizsgáltuk az aceton molekulák folyadék/gőz határfelületen mutatott orientációs preferenciáit az orientációs térképek módszerével, 1000 aceton molekulával 298 K hőmérsékleten végzett Monte Carlo szimuláció alapján. A C_{2v} szimmetriájú molekula C=O kötése,

azaz fő szimmetriatengelye mentén mutató vektor orientációjának a III.3.1 egyenlet szerint definiált $\Phi_\alpha(X)$ és a molekula normálvektorának III.3.2. egyenlettel definiált $\Phi_\beta(X)$ profilját,

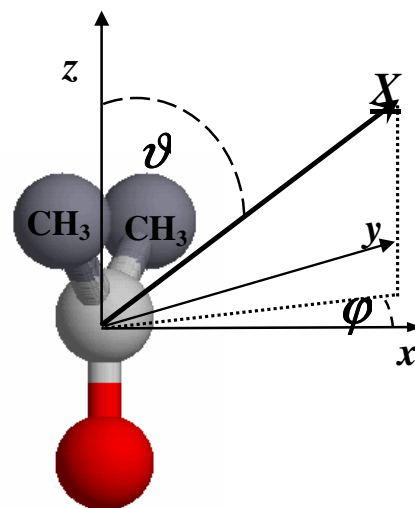


III.3.27. ábra Az aceton molekulák sűrűségprofilja (felső panel), valamint a C=O kötés mentén az O atom felé mutató vektorának, illetve a molekula normálvektorának $\Phi_\alpha(X)$ ill. $\Phi_\beta(X)$ orientációs profilja (alsó panel) tiszta aceton gőzfázissal alkotott határfelületén.

valamint a molekulák sűrűségprofilját a III.3.27. ábra mutatja. (Az α szög a C=O kötés mentén a C atomtól az O atom felé mutató vektornak a felület gőzfázis felé mutató $\underline{X}$ normálvektorával bezárt szögét jelenti.) E profilok alapján a rendszer felületközeli tartományát az alábbi módon osztottuk három rétegre a felület normálisa mentén. Az A réteg odáig terjed, ahol a $\Phi_\alpha(X)$ profil minimumot mutat, a $\Phi_\beta(X)$ profil pedig előjelet vált. A B réteg ettől a ponttól addig tart, ahol a rendszer sűrűsége eléri a folyadékfázisra jellemző értéket. Végül a C réteg folyadékfázis felőli határa ott van, ahol mindkét orientációs profil lecseng a nulla értékhez (III.3.27. ábra). Az orientációs térképek kiszámításához szükséges, aceton

molekulákhoz kötött lokális koordináta-rendszert az azonos szimmetriájú vízmolekulával (III.3.1. ábra) analóg módon úgy definiáltuk, hogy x tengelye a molekula normálvektorával, y tengelye a két metilcsoportot összekötő vektorral, míg z tengelye a molekula kétfogású szimmetriatengelyével essen egybe. A z tengely irányítását úgy választottuk meg, hogy az a molekula dipólusmomentum vektora mentén, azaz az O atomtól a C atom felé mutasson. Az ily módon megadott lokális koordináta-rendszert a III.3.28. ábra szemlélteti.

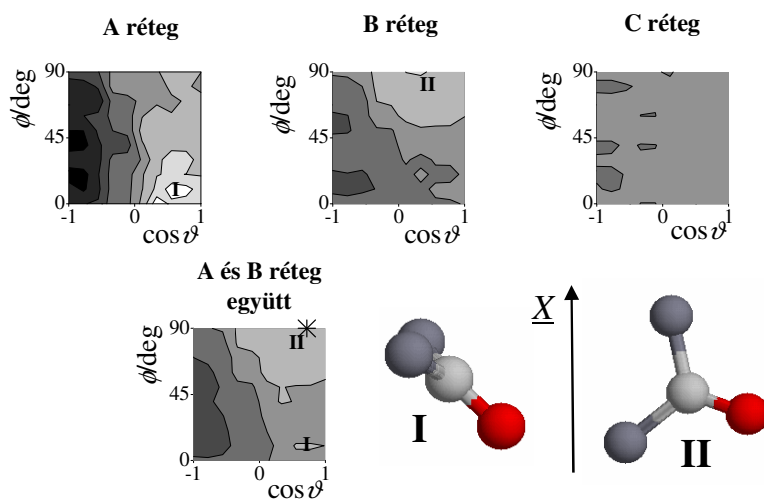
A felület fenti három rétegében kapott orientációs térképeket a III.3.29. ábra mutatja. Látható, hogy a molekuláknak ismét két különböző preferált orientációja létezik. Azonban e két preferált orientáció csúcsai a térkép közel azonos $\cos\vartheta$ értékeinél ($\cos\vartheta \approx 0.5$) jelentkeznek, ami azt jelenti, hogy a két



III.3.28. ábra A $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképek számításához használt, aceton molekulához kötött lokális koordináta-rendszer definíciója.

orientáció egymásba a molekulának a kétfogású szimmetriatengelye (C=O kötés tengelye) mentén való elforgatásával transzformálódik. Más szóval a C=O kötés orientációja mindkét állásban nagyjából azonos, az O atommal laposan, a felülettel kb. 30°-os szöget bezárva a folyadékfázis felé mutat. A molekula síkja azonban a B rétegben preferált, $\phi = 90^\circ$ értékkel jellemzett II orientációban a felületre éppen merőleges, míg az A réteg $\phi = 7^\circ$ értékhez tartozó preferált I orientációjában a felület síkjával nagyjából a C=O kötés adott állása mellett lehetséges legkisebb szöget zárja be (ekkor a két CH₃ csoportot összekötő tengely párhuzamos a felülettel). A molekulák e két preferált orientációját a III.3.29. ábra szemlélteti.

Ezek az eredmények ismét rávilágítanak az orientációs térképek módszerének hasznosságára a molekulák felületi orientációjának leírásában. A rendszer korábbi szimulációs vizsgálata során [246] ugyanis azért nem találták nyomát kétféle orientáció preferenciájának, mert a vizsgált orientációs paraméter (a C=O tengely felület normálisával bezárt szöge) értéke a két preferált orientációban közel azonos. A kettős orientációs preferencia ténye SFG mérések alapján sem



III.3.29. ábra Az aceton molekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei tiszta aceton gőzfázissal alkotott határfelületén. Az ábra a molekulák preferált orientációit is illusztrálja. $\underline{X}$ a felület gőzfázis felé mutató normálvektora. A csillag a kísérletileg talált preferált orientációt [247] jelöli.

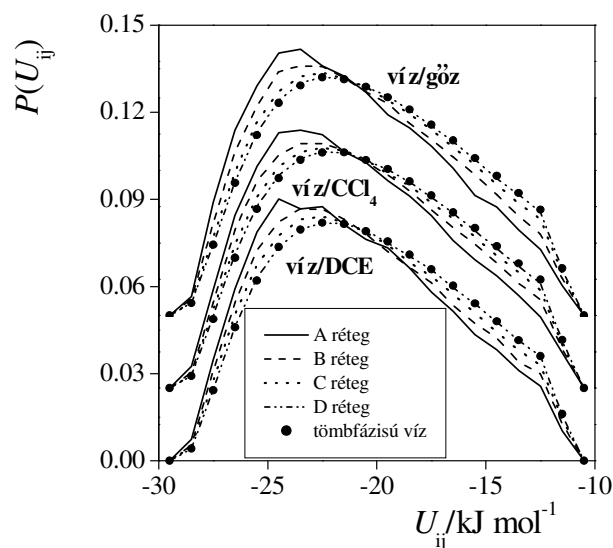
látható, hiszen a két orientációs preferencia csúcsa nem azonos populációjú, a folyadékfázishoz közeli B réteg lényegesen több molekulát tartalmaz, mint az attól távolabb eső A réteg. Ezért a B rétegre jellemző II csúcs a teljes határfelületre (A és B réteg együtt) számított $P(\cos \vartheta, \phi)$ térképen elnyomja az I csúcsot (III.3.29. ábra), a teljes felületi réteget egyszerre vizsgáló SFG spektroszkópiai mérés során pedig csak ez a felületi réteg egészében domináló preferált orientáció látszik. Végezetül meg kell említeni, hogy a számításaink során a teljes felületi rétegben dominánsnak talált II típusú preferált orientáció igen jól egyezik a Chen és munkatársai által SFG spektroszkópiával mért preferált orientációval [247] (lásd a III.3.29. ábrát, ahol a mért orientációnak megfelelő pontot a csillag jel mutatja). Ugyanakkor a kapott $P(\cos \vartheta, \phi)$ eloszlások

minden rétegben folytonosak, a térkép egyetlen pontján sem csökkennek nullára, azaz a molekulák, bár rendelkeznek orientációs preferenciákkal, a felület minden rétegében minden lehetséges állásban előfordulnak. Ezek alapján a felület orientációs rendezettsége a szimulációs vizsgálat eredményei szerint egyértelműen folyadékszerűnek és nem kristályszerűnek bizonyult.

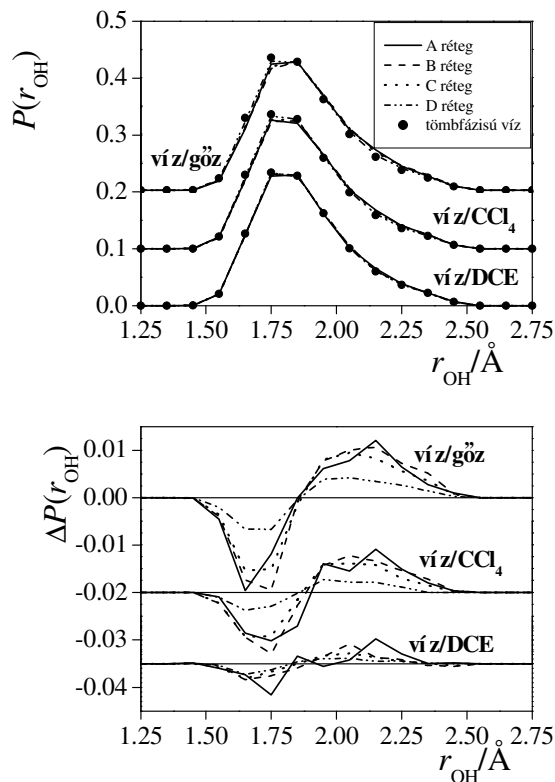
III.3.4. A víz hidrogénkötéses szerkezetének változása apoláros fázisokkal alkotott határfelületek közelében

A vízmolekulák határfelületek közelében mutatott viselkedését vizsgálva felmerül a kérdés, hogy milyen módon befolyásolja a határfelület közelsége a víz belső szerkezetét, illetve a szerkezet alapvetően meghatározó molekuláris szintű tényezőt, az egyes vízmolekulák közötti hidrogénkötéses kölcsönhatásokat. E kérdés vizsgálatához a víznek háromféle különböző rendszerrel, a gyengén poláros 1,2-dikloroetán (DCE) illetve az apoláros széntetraklorid molekuláinak folyadékfáziséval, valamint a saját gőzfáziséval alkotott, III.3.1.2. fejezetben említett szimulációk során nyert határfelületét használtuk. A rendszer határfelületi tartományát szintén a III.3.1.2. fejezetben leírtak szerint osztottuk négy rétegre a vízmolekulák sűrűségprofilja alapján. Referenciaként számításainkat elvégeztük a víz határfelülettől legtávolabb eső 10 Å vastag tömbfázisszerű rétegében is.

A molekulák közötti hidrogénkötés definíciójára kombinált geometriai-energetikai kritériumot használtunk. Két molekulát három feltétel egyidejű teljesülése esetén tekintettünk egymással hidrogénkötésben lévőnek, nevezetesen ha (i) O atomjaik r_{OO} távolsága 3.35 Å-nél, (ii) legközelebbi O-H párjuk r_{OH} távolsága 2.45 Å-nél, illetve (iii) U_{ij} párkölcsönhatási energiájuk -11.5 kJ/mol-nál kisebb volt. E határértékek megfelelnek a számított O-O és O-H párkorrrelációs függvények, illetve a $P(U_{ij})$ párenergia-eloszlás első minimuma helyének. Két vízmolekulát *szomszédosnak* tekintettünk az első feltétel ($r_{OO} \leq 3.35$ Å)



III.3.30. ábra Az egymással hidrogénkötésben lévő vízmolekulák párkölcsönhatási energiájának eloszlása a vizsgált rendszerek különböző felületi rétegeiben és tömbfázisban.



III.3.31. ábra Az egymással hidrogénkötésben lévő vízmolekulák között a kötést alkotó O-H atompár távolságának eloszlása a vizsgált rendszerek különböző felületi rétegeiben és tömbfázisban (felső panel), illetve az egyes felületi rétegekben és a tömbfázisban kapott eloszlások különbsége (alsó panel).

eloszlások közötti különbségek vizsgálata azonban bár nagyon kicsi, mégis szisztematikus változásokat mutat. Ezt demonstrálandó, a felületi rétegekben kapott $P^i(r_{OH})$ és a tömbfázisbeli rétegre jellemző $P^b(r_{OH})$ eloszlások $\Delta P(r_{OH}) = P^i(r_{OH}) - P^b(r_{OH})$ különbségét szintén feltüntettük a III.3.31. ábrán. Az egyes különbségi eloszlások kisebb távolságoknál negatív, nagyobb távolságoknál pozitív értékeket mutatnak, jelezve, hogy a felület felé haladva a hidrogénkötések átlagosan ha nagyon csekély mértékben is, de némiképp megnyúlnak. Ez a megnyúlás a gőzfázis közelében a legnagyobb, míg a közepes dielektromos állandójú ($\epsilon \approx 10$) DCE-vel alkotott határfelület mentén szinte elhanyagolhatóan csekély. A hidrogénkötéses molekulapárok O atomjainak távolsága hasonló viselkedést mutat.

Ezek az eredmények a hidrogénkötéses molekulák közötti párkölcsönhatási energia imént tapasztalt átlagos mélyülésének a fényében némiképp meglepőnek tűnhetnek. A hidrogénkötés átlagos geometriájának alig észrevehetően csekély változása a párkölcsönhatási energia hasonlóan

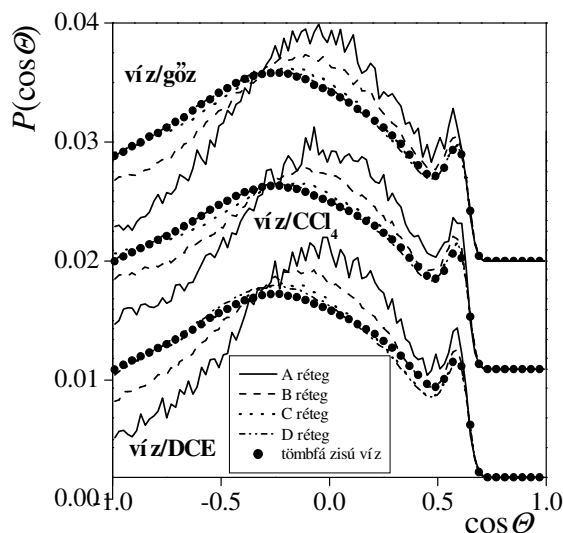
teljesülése esetén, a másik két feltételtől függetlenül.

Az egymással hidrogénkötésben lévő vízmolekulák U_{ij} párkölcsönhatási energiájának, illetve a kötést alkotó O-H atompár r_{OH} távolságának eloszlását a vizsgált rendszerek egyes rétegeiben a III.3.30. ill. III.3.31. ábra mutatja. Látható, hogy a felülethez közeledve a $P(U_{ij})$ eloszlások fokozatosan egyre mélyebb energiaértékek felé tolódnak el, az eloszlás csúcsa a tömbfázisbeli -22 kJ/mol érték helyett a felülethez legközelebb eső A rétegben -24 kJ/mol értéknél található, jelezve, hogy a felület közelében a vízmolekulák közötti hidrogénkötések átlagosan erősebbekké válnak. Mindez azonban, némiképp meglepő módon, nem tükröződik egyértelműen a hidrogénkötés geometriájának változásában. A $P(r_{OH})$ eloszlások a vizsgált rendszerek egyes rétegeiben gyakorlatilag azonosnak adódtak, hasonlóképpen az O atomok távolságának és a hidrogénkötés szögének (itt nem mutatott) eloszlásához. Az egyes rétegekben kapott $P(r_{OH})$

kis átlagos változását sejtetheti. Ráadásul a hidrogénkötések átlagos megnyúlását a kötés gyengülésének a jeleként szokás értelmezni. A kapott eredmények megértéséhez figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy a hidrogénkötéses molekulák általában az atomjaik között ható Lennard-Jones kölcsönhatás alapján vártnál lényegesen jobban meg tudják egymást közelíteni, és így az ilyen molekulapárok közötti Lennard-Jones kölcsönhatás energijáruléka gyakran tasztító [36,195]. Mindezek alapján, a Lennard-Jones tasztítás csökkenő távolságokkal való gyors növekedésének a figyelembe vételével eredményeinket úgy értelmezhetjük, hogy a hidrogénkötések hosszának igen csekély növekedése a Lennard-Jones tasztítás csökkenésén keresztül vezet a hidrogénkötéses molekulapárok közti párkölcsönhatás energijának átlagosan nagyjából 2 kJ/mol csökkenéséhez.

Az egyes vízmolekulák O atomja körül két szomszédos vízmolekula O atomja által alkotott Θ szög (O^{•••}O^{•••}O szög, III.1.4. ábra) eloszlását a három vizsgált rendszer egyes rétegeiben a III.3.32. ábra mutatja. Látható, hogy a felület felé közeledve a tetraédresnél nagyobb O^{•••}O^{•••}O szögek előfordulásának valószínűsége egyre csökken, az ennél kisebb szögeké pedig nő. A hőmérséklet (lásd a III.1.16. ábrát) vagy a nyomás [249] hatásával ellentétben tehát a felület közelsége nem a hidrogénkötéses és az intersticiális szomszédok, hanem a túl nagy és a kisebb O^{•••}O^{•••}O szögek előfordulásának az arányát változtatja meg. Eredményeink mögött az a jelenség húzódik meg, hogy a felület felé közeledve az egyes vízmolekulák körül egyre nagyobb térszögben zárja ki a felület jelenléte a további vízmolekulák, azaz a lehetséges szomszédok előfordulását.

Az egyes molekulák összes, illetve hidrogénkötéses szomszédainak átlagos N_{NN} ill. N_{HB} számát a vizsgált rendszerek egyes rétegeiben a III.3.3. táblázat foglalja össze. Látható, hogy mind az összes, mind pedig a hidrogénkötéses szomszédok átlagos száma a felülethez közeledve fokozatosan csökken. Az egyes vízmolekulák a felülethez legközelebb eső A rétegben átlagosan 0.8 - 1.2-del kevesebb hidrogénkötésben vesznek részt, mint a rendszer tömbfázisszerű vízrétegében. Ez összhangban van a III.3.1. fejezetben részletesen tárgyalt eredményeinkkel, miszerint sík felületek közelében a vízmolekulák olyan orientációkat preferálnak, melyekben az



III.3.32. ábra Az egyes vízmolekulák O atomja körül két szomszédos vízmolekula O atomja által alkotott Θ szög (O^{•••}O^{•••}O szög) koszinuszának eloszlása a vizsgált rendszerek különböző felületi rétegeiben és tömbfázisban.

egyik lehetséges hidrogénkötésük irányával nagyjából merőlegesen a felület felé fordulnak, és a hidrogénkötés feláldozásával biztosítják a másik három irányban a stabil hidrogénkötés lehetőségét. Látható az is, hogy a hidrogénkötéses szomszédok aránya az összes szomszédhoz képest, azaz az N_{HB}/N_{NN} hányados értéke a felület felé haladva fokozatosan nő. Ez azt jelenti, hogy a vízben oldott, szerkezetépítőnek tekintett kis apoláros molekulákhoz hasonlóan az apoláros fázisokkal alkotott sík határfelületek is erősítik a közelükben a víz tetraéderezes hidrogénkötéses szerkezetét azáltal, hogy csökkentik a nem tetraéderezesen koordinálódó, intersticiális szomszédok arányát.

III.3.3. táblázat Az egyes molekulák összes, illetve hidrogén-kötéses szomszédainak átlagos száma (N_{NN} ill. N_{HB}) a vizsgált rendszerek különböző felületi rétegeiben és tömbfázisban.

		felületi réteg				tömbfázisú víz rétege
		A	B	C	D	
víz/gőz	N_{NN}	2.608	3.015	3.718	4.266	4.498
	N_{HB}	2.387	2.416	2.854	3.118	3.187
	N_{HB}/N_{NN}	0.915	0.801	0.768	0.731	0.709
víz/ CCl_4	N_{NN}	2.727	3.295	3.907	4.406	4.592
	N_{HB}	2.229	2.583	2.935	3.144	3.185
	N_{HB}/N_{NN}	0.817	0.784	0.751	0.714	0.694
víz/DCE	N_{NN}	2.326	3.076	3.787	4.305	4.430
	N_{HB}	1.959	2.464	2.894	3.135	3.182
	N_{HB}/N_{NN}	0.842	0.801	0.764	0.728	0.718

III.3.5. A víz folyadék/gőz határfelületén adszorbeálódott amfipatikus molekulák adszorpció rétegének vizsgálata

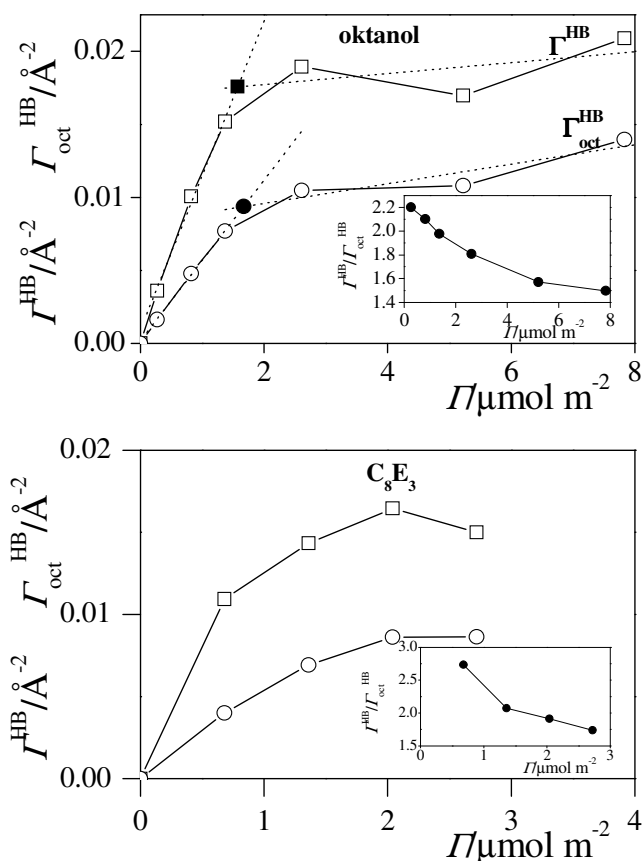
A víz apoláros fázisokkal alkotott határfelületei rendkívül alkalmasak amfipatikus, azaz hidrofil és hidrofób csoportot egyaránt tartalmazó felületaktív molekulák (tenzidek) adszorbeálására. Vizes fázisok határfelületeire vonatkozó munkáim során munkatársaimmal vizsgáltuk ilyen, a víz folyadék/gőz határfelületén kialakuló adszorpció rétegek tulajdonságait is számítógépes szimulációs módszerekkel. Vizsgálataink során az adszorbeálódó molekula apoláros csoportként n -oktil láncot tartalmazott, szerkezete $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{--X}$ alakú volt. Az X poláros csoport helyén az első esetben egyetlen H atom szerepelt – az apoláros n -oktán molekulák adszorpció rétegét mint referenciarendszert vizsgáltuk. A második esetben az X poláros rész egy -OH csoport, a vizsgált molekula pedig az 1-oktanol, míg a harmadik esetben X a három etilénoxid egységet tartalmazó $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-}$ csoport, a molekula pedig a trietoxi-monooktiléter (C_8E_3) volt. A C_8E_3 molekula szerkezetét és atomjainak a későbbiekben használt számozását a III.3.33. ábra

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 1 & & 8 & & 14 & & 20 & & 26 & & 30 & & 34 & & 40 & & 44 \\
 \text{CH}_3 & -\text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{O}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{O}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{O}- & \text{CH}_2- & \text{OH} \\
 & 5 & & 11 & & 17 & & 23 & & 27 & & 33 & & 37 & & 41 & & 47
 \end{array}$$

III.3.5.1. Az adszorpciós réteg szerkezetének általános jellemzése

127

felületre merőleges X tengely mentén a III.3.34. ábra mutatja az oktanolt illetve C_8E_3 -t különböző Γ felületi sűrűségben tartalmazó rendszerekben. Látható, hogy a víz sűrűsége az adszorbeálódott molekulák számának növekedésével egyre szélesebb felületi tartományban cseng le a gőzfázisbeli



III.3.35. ábra A vízzel hidrogénkötést alkotó oktánszármazékok (körök) illetve a víz és az adszorbeálódott molekulák közötti hidrogénkötések (négyzetek) felületegységre eső száma (Γ^{HB} és Γ^{oct}) az adszorbeálódott oktanol (felső panel) ill. C_8E_3 (alsó panel) felületi koncentrációjának függvényében. A szaggatott vonalak az izotermák eltérő meredekségű szakaszaihoz illesztett egyenesek, a tele szimbólumok e szakaszok metszéspontját jelölik. Az ábra betétei a $\Gamma^{HB} / \Gamma^{oct}$ hányados változását mutatják a felületi koncentráció függvényében.

hidrogénkötéseinek Γ^{HB} , illetve a vízzel hidrogénkötést alkotó oktánszármazékok Γ^{oct} felületegységre eső számának a felületi sűrűség függvényében való változása alapján becsülhetjük meg. E görbéket a III.3.35. ábra mutatja. Az oktanol esetében a görbék első három és

értékre. Ez a megfigyelés ellentétes a víz tisztán apoláros molekulákkal alkotott határfelületein tapasztalt viselkedésével: a víz sűrűségprofilja gőzfázissal, illetve a III.3.1.2. fejezetben tárgyalt apoláros folyadékokkal alkotott határfelületek mindegyikén lényegében azonosnak adódott. Az oktanol és C_8E_3 molekulák poláros csoportja azonban a vízzel hidrogénkötéseket képes létesíteni, ami megkönnyíti a vízmolekulák behatolását az adszorpciós rétegbe.

Az adszorbeálódott molekulák O atomjainak illetve tömegközéppontjainak sűrűségprofilja világosan mutatja az adszorpciós réteg kiépülését. A felületi koncentráció növelése egy adott értékig a profilsúcsok amplitúdójának növekedéséhez (azaz az adszorpciós réteg egyre sűrűbbé válásához) vezet, ezen érték fölött viszont a csúcsok magassága már nem változik lényegesen, Γ további növekedése már a csúcsok fokozatos szélesedését (azaz az adszorpciós réteg vastagodását) okozza. Az első adszorpciós réteg telítődését az adszorbeálódott molekulák vízzel alkotott

utolsó három pontjához egyenest illesztve a két eltérő meredekségű szakasz metszéspontjával becsülhetjük meg azt a felületi sűrűség értéket, melynél a víz felszíne oktanollal telítődik. Ez az érték a $\Gamma^{\text{HB}}(\Gamma)$ ill. $\Gamma_{\text{oct}}^{\text{HB}}(\Gamma)$ görbék alapján $1.58 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ -nek illetve $1.67 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ -nek adódott. A C_8E_3 molekulák esetén ilyen becslést a rendelkezésre álló pontok kis száma miatt nem tudtunk végezni, az ábráról azonban látszik, hogy ez a telítődési érték most is az $1.2\text{-}1.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ tartományba esik.

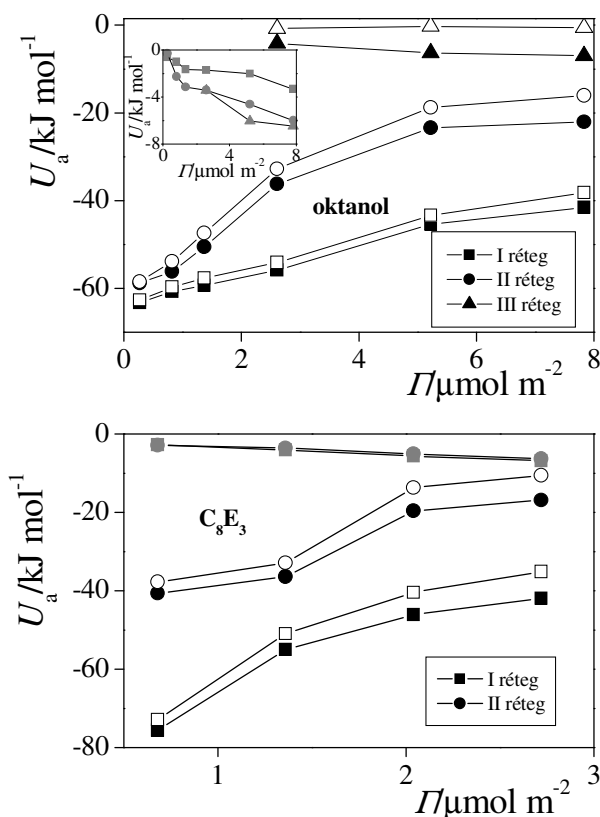
Az ábra betétei mutatják a $\Gamma^{\text{HB}} / \Gamma_{\text{oct}}^{\text{HB}}$ hányados változását a felületi koncentráció függvényében, azaz azt az értéket, hogy a vízmolekulákkal hidrogénkötést létesítő adszorbeálódott molekulák átlagosan hány ilyen, vízzel alkotott hidrogénkötésben vesznek részt. A két rendszerben kapott görbe egymáshoz igen hasonló, annak ellenére, hogy a C_8E_3 molekula négy O atomja révén elvileg akár kilenc ilyen hidrogénkötésben is részt vehetne (nyolcban H-akzeptorként, egyben H-donorként), míg az oktanol mindössze három ilyen hidrogénkötés létesítésére képes. A $\Gamma^{\text{HB}} / \Gamma_{\text{oct}}^{\text{HB}}(\Gamma)$ görbe a molekulák felületi sűrűségének növekedésével mindkét esetben láthatóan nagyjából 1.6 körüli értékhez tart, ami jól egyezik a víznek az 1-oktanollal alkotott folyadék/folyadék határfelületén számított 1.61 értékkel [250]. (Az adszorbeálódott molekulákkal egyszerre több hidrogénkötést is alkotó vizek száma minden esetben elenyészően kevésnek bizonyult.)

A vizsgált rendszereknek az adszorpciós réteg körüli tartományát a további vizsgálatokhoz önkényesen három, egyenként $8 \text{ \AA}$ vastag rétegre osztottuk. Az I réteg vizes fázis felőli határát a vízbe legmélyebben behatoló adszorbeálódott molekulák jelölték ki, ez a réteg nagyjából azt a tartományt fedi le, melyben a víz sűrűsége lecsökken a gőzfázisbeli értékre, illetve az adszorbeálódott molekulák első rétege található. A II és III réteg az adszorbeálódott molekulák folyadékfázistól távolabb eső tartományainak felel meg. E rétegek határait a III.3.34. ábra mutatja.

III.3.5.2. Az adszorpció energetikája

Az adszorbeálódott molekuláknak a többi molekulával való párkölcsönhatásából származó átlagos U_a adszorpciós energiáját, valamint annak a vízzel, illetve a többi adszorbeálódott molekulával való kölcsönhatásokból eredő járulékát az oktanolt és a C_8E_3 -t tartalmazó rendszerek egyes rétegeiben a III.3.36. ábra mutatja a rendszer felületi koncentrációjának a függvényében. Látható, hogy mind a teljes U_a adszorpciós energia, mind pedig annak a vízzel való kölcsönhatásból származó járuléka a molekulák felületi sűrűségének a növekedésével nő (azaz egyre kevésbé vonzóvá válik). (Mindez természetesen csak az *egy molekulára jutó* adszorpció

energiára igaz, az adszorpciós réteg teljes energiája a molekulák számának növekedésével természetesen csökken, azaz egyre negatívabbá válik.) Ezzel éppen ellentétes tendenciát figyelhetünk meg az n -oktán adszorpciója esetén, az oktanol III adszorpciós rétegében (a C_8E_3 molekulák esetében a vizsgált Γ tartomány viszonylag korlátozott volta miatt nem volt értelme a III réteg vizsgálatának), valamint a teljes adszorpciós energiának a többi adszorbeálódott molekulával való kölcsönhatásból származó járulékanál.



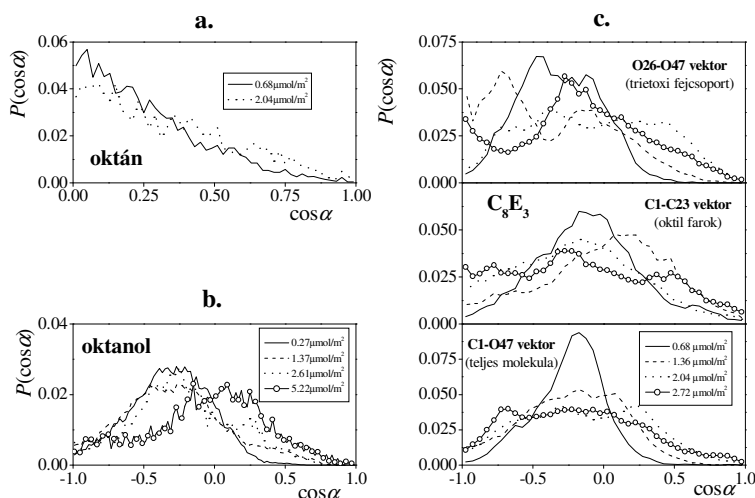
III.3.36. ábra A teljes adszorpciós energia (tele szimbólumok), és annak a víztől (üres szimbólumok) illetve a többi adszorbeálódott molekulától (szürke szimbólumok) származó járuléka az adszorbeálódott oktanol (felső panel) ill. C_8E_3 (alsó panel) felületi koncentrációjának függvényében.

növekedésével nő, míg a vízzel csak gyengén kölcsönható oktán, vagy a vizes fázistól távol eső, és így vele hidrogénkötést alkotni nem tudó oktanol ill. C_8E_3 molekulák esetében U_a domináns tagja a többi adszorbeálódott molekulával való kölcsönhatás járuléka, és így itt U_a Γ növekedésével csökken.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a molekulák adszorpciós energiájának két járuléka a felületi koncentráció növekedésével egymással ellentétes módon változik. A vizes fázissal való kölcsönhatás az adszorbeálódott molekulák közötti kompetíció erősödése miatt fokozatosan csökken – e kompetíció erősödésére utal a $\Gamma^{\text{HB}} / \Gamma_{\text{oct}}^{\text{HB}}$ hányados csökkenése is növekvő Γ értékekkel. Ugyanakkor az adszorbeálódott molekulák számának a növekedése során az egyes molekuláknak a többi adszorbeálódott molekula összességével való kölcsönhatási energiája a molekulák nagyobb száma miatt egyre nagyobbá (mélyebbé) válik. A teljes U_a adszorpciós energia függését a felületi koncentrációtól így az dönti el, hogy a két, ellentétesen viselkedő járulék közül melyik a domináns. Így a vízzel erős, hidrogénkötéses kölcsönhatásba lépő oktanol és C_8E_3 esetében U_a a vizes fázissal való kölcsönhatásból származó járulékhhoz hasonlóan Γ

III.3.5.3. Az adszorbeálódott molekulák orientációja és konformációja

Az egyes adszorbeálódott molekulák átlagos konformációját és felülethez viszonyított orientációját az oktil lánc végén levő CH_3 csoporttól a poláros részhez csatlakozó CH_2 csoportba mutató vektor d hosszával, illetve ennek a vektornak a felület gőzfázis felé mutató $\underline{X}$ normálvektorával bezárt α szögével jellemeztük. A C_8E_3 esetén d és α értékét kiszámítottuk mind a molekula apoláros, mind pedig a poláros részére, valamint a molekula egészére is. E számításokhoz a C1 atomból a C23 atomba, az O26 atomból az O47 atomba, illetve a C1 atomból az O47 atomba mutató vektorokat használtuk (III.3.33. ábra). A $P(\cos\alpha)$ eloszlást a háromféle adszorbeálódott molekula különböző felületi koncentrációjú rendszereinek I rétegében a III.3.37. ábra mutatja. Látható, hogy az oktán molekulák esetében az eloszlás csúcsa a $\cos\alpha = 0$ értéknél jelentkezik (az oktán molekula két végének szimmetrikus volta miatt itt $\cos\alpha$ csak a $0 \leq \cos\alpha \leq 1$ tartományon értelmezhető), jelezve, hogy a molekulák preferáltan a felület síkjával párhuzamosan fekszenek. Ennek oka az, hogy az egyes molekulák a vízzel való gyenge kölcsönhatásuk energiáját így tudják minimalizálni (lehető legvonzóbbá tenni). Ugyanakkor kis felületi koncentrációk esetén



III.3.37. ábra Az oktil lánc felülethez viszonyított orientációját leíró $\cos\alpha$ paraméter eloszlása (a) oktán, (b) oktanol és (c) C_8E_3 első adszorpciós rétegében. Az ábra C_8E_3 esetén a fejcsoport (felső panel), és a teljes molekula (alsó panel) orientációjára kapott eloszlást is mutatja.

állást preferálják. E molekulák arányának növekedésével a rétegben a $P(\cos\alpha)$ eloszlás csúcsa folyamatosan tolódik el a $\cos\alpha = 0$ érték felé. Ugyancsak a $\cos\alpha = 0$ értékkel jelzett, felülettel

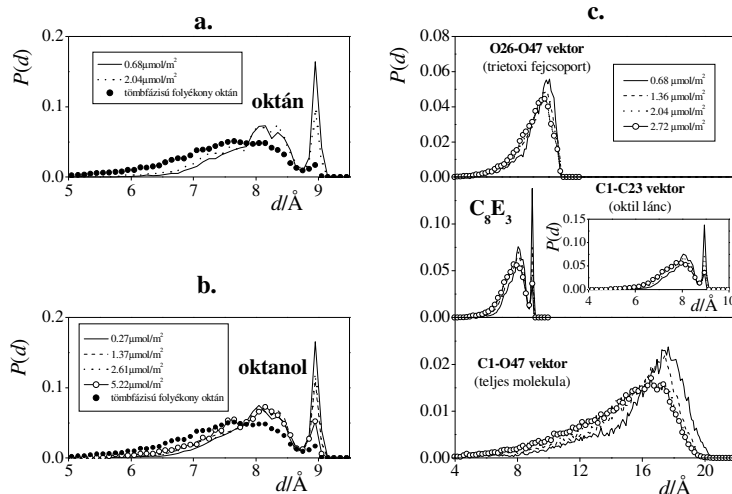
az oktanol molekuláknak és a C_8E_3 molekulák poláros láncának $P(\cos\alpha)$ eloszlása – 0.3 érték körül ad maximumot. Ez azt jelenti, hogy ezek a láncok preferált állásukban a felület síkjával 20-30 fokok szöget bezárva a láncvégi OH csoporttal laposan a vizes fázis felé fordulva állnak. A felületi koncentráció növekedésével az (önkéntesen definiált) I rétegben is megnövekszik a vízzel hidrogénkötést alkotni nem tudó molekulák száma, melyek – az oktánhoz hasonlóan – a felülettel párhuzamos

párhuzamosan fekvő állást preferálják a C_8E_3 molekulák apoláros oktil láncai, míg a teljes molekula preferált orientációja az apoláros és poláros lánc eltérő orientációs preferenciájának eredőjeként alakul ki.

Az oktil lánc hosszának $P(d)$ eloszlása (III.3.38. ábra) minden rendszerben két maximumot mutat. A $9 \text{ \AA}$ körül megjelenő éles csúcs a molekula teljesen nyújtott konformációjára utal, melyben minden torziós szög *transz* állású. (A használt modell hossza tökéletesen nyújtott állapotban $9.02 \text{ \AA}$.) A $8 \text{ \AA}$ -nél jelentkező csúcs annak a konformációnak felel meg, melyben az egyik láncvégi torzió *gauche*, míg a többi *transz* állású (ideális torziós szögek esetén a modell hossza ebben a konformációban $8.00 \text{ \AA}$). A több, vagy láncközepe *gauche* torziót tartalmazó konformációk e csúcs kis d értékek felé hosszban elnyúló, lassan lecsengő részéhez adnak járulékokat. Látható, hogy az oktil lánc minden esetben az erősen nyújtott állapotokat preferálja, melyekben a láncok fel tudnak feküdni a víz felszínére, növelve ezzel a vízmolekulákkal való vonzó kölcsönhatást. A láncok átlagos nyújtottsága a felületi koncentráció növekedésével, illetve a felülettől való távolodással csökken. Azt demonstrálandó, hogy a felület közelsége erősíti a teljesen nyújtott konformáció preferenciáját, a III.3.38. ábrán feltüntettük a tömbfázisú folyékony oktánban számított $P(d)$ görbét is.

A C_8E_3 molekulák poláros trietoxi csoportjának $P(d)$ eloszlása egyetlen, viszonylag széles csúcsot mutat $10 \text{ \AA}$ közelében. Ez a távolság megfelel az egyetlen, láncvégi *gauche* állású torziót tartalmazó konformáció hosszának ($9.6 \text{ \AA}$). A teljesen nyújtott állás csúcsának eltűnése és az eloszlás kiszélesedése a $CH_2-CH_2-O-CH_2$ torziók $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ torziókhöz képesti nagyobb flexibilitására utalnak. A teljes C_8E_3 molekula $P(d)$ eloszlása szintén egyetlen csúcsot mutat,

amely $17 \text{ \AA}$ körül jelentkezik. Figyelembe véve, hogy ez az érték lényegesen kisebb mind a teljesen nyújtott konformer $20.9 \text{ \AA}$, mind pedig az egyetlen, láncvégi *gauche* torziót tartalmazó

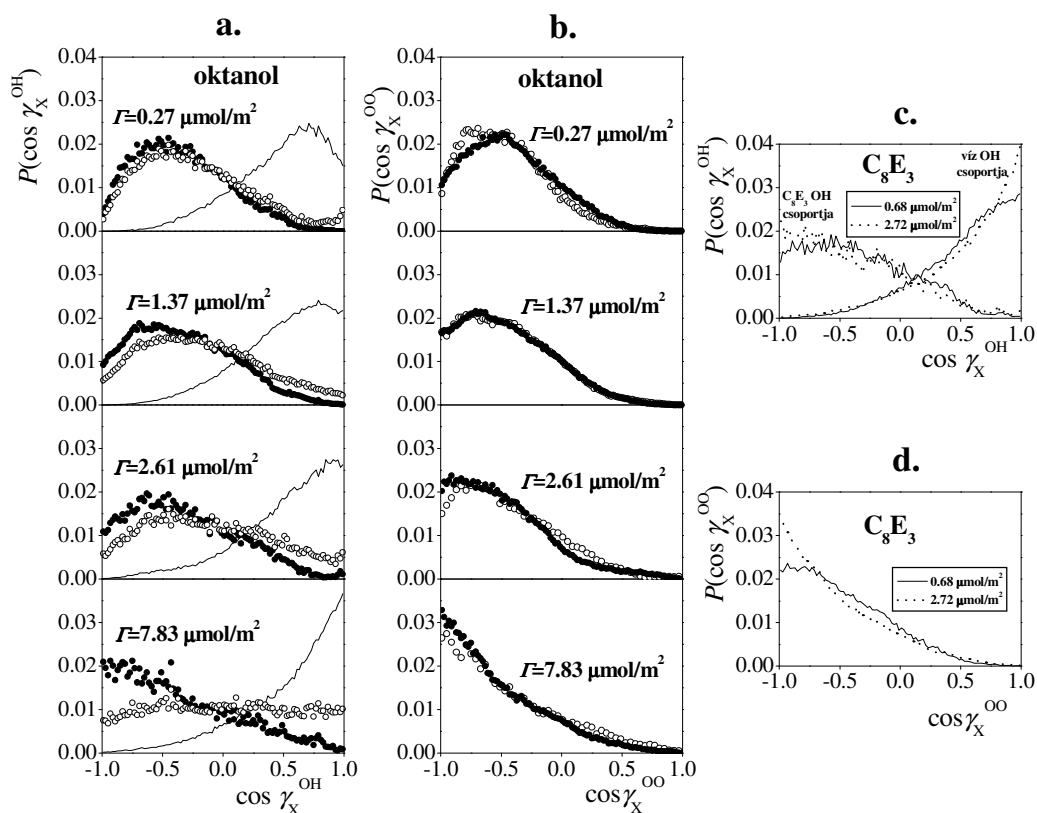


III.3.38. ábra Az oktil lánc d hosszának eloszlása (a) oktán, (b) oktanol és (c) C_8E_3 első adszorpciós rétegében. Az ábra C_8E_3 esetén a fejcsoport (felső panel), és a teljes molekula (alsó panel) hosszára kapott eloszlást is mutatja. Az ábra betétje a C_8E_3 oktil láncára kapott eloszlást kinagyított skálán mutatja.

konformer 19.6 Å hosszánál, valamint hogy a kapott $P(d)$ eloszlások igen szélesek, és még 4-5 Å körül sem csengnek le teljesen, arra következtethetünk, hogy a C_8E_3 molekulák a felületen igen kompakt konformációkban is előfordulhatnak, elsősorban a poláros csoport viszonylagos torziós rendezetlensége következtében.

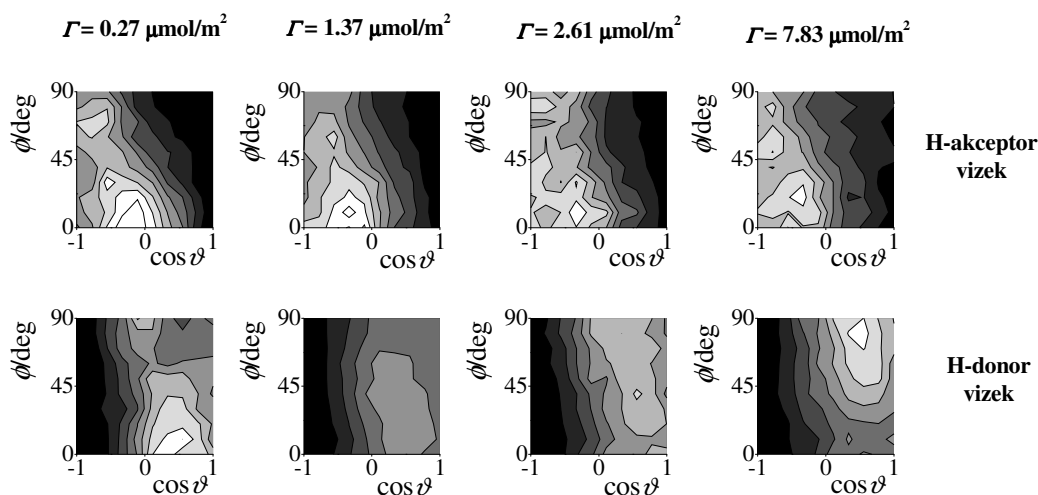
III.3.5.4. Az adszorbeálódott molekulák vízzel alkotott hidrogénkötéseinek felülethez viszonyított orientációja

Az oktanol és C_8E_3 molekulák vizes fázis határfelületén történő adszorpciójának a fő hajtóerejét a vízmolekulákkal itt alkotható hidrogénkötések lehetősége jelenti. E hidrogénkötések felülethez viszonyított orientációját vizsgálándó kiszámítottuk a H-donor OH csoport kovalens O-H kötése mentén az O atomból a H atomba mutató vektornak, illetve az adszorbeálódott molekula O atomjából a vízmolekula O atomjába mutató vektornak a felület gőzfázis felé mutató $\underline{X}$ normálvektorával bezárt γ_X^{OH} ill. γ_X^{OO} szögét. E szögek koszinuszának eloszlását a különböző felületi koncentrációjú rendszerekben a III.3.39. ábra mutatja. A $P(\cos \gamma_X^{OH})$ eloszlások kiszámításakor megkülönböztettük azt az esetet, amikor a H-donor molekula a víz volt, attól, amikor az az adszorbeálódott oktánszármazék volt. Oktanol esetén kiszámítottuk a H-akceptor oktanol molekulák OH csoportja és az $\underline{X}$ referenciavektor által bezárt szög eloszlását is. Ez az eloszlás kis felületi koncentrációk esetén gyakorlatilag egybeesett a H-donor oktanolok $P(\cos \gamma_X^{OH})$ eloszlásával, jelezve, hogy a legtöbb oktanol molekula ekkor még H-donorként és H-akceptorként egyaránt részt vesz a vizekkel alkotott hidrogénkötésekben. Kis felületi koncentrációk mellett a $P(\cos \gamma_X^{OH})$ eloszlás csúcsa, attól függően, hogy melyik molekula a H-donor, ± 0.5 -nél jelentkezik. Hasonlóképpen, ekkor a $P(\cos \gamma_X^{OO})$ eloszlás csúcsa is -0.5 értéknél található. Mindez azt jelzi, hogy ilyenkor a víz-oktanol hidrogénkötések a felülettel preferáltan nagyjából 30° -os szöget zárnak be. A felületi koncentráció növekedésével a $P(\cos \gamma_X^{OH})$ és $P(\cos \gamma_X^{OO})$ eloszlások csúcsai fokozatosan eltolódnak a hidrogénkötés felületre merőleges preferált állására utaló ± 1 értékekhez. Látható az is, hogy ilyenkor a víz által donált hidrogénkötések orientációs rendezettsége nagyobb az oktanol által donált kötéseknél. A C_8E_3 adszorpciója esetén már a legkisebb vizsgált felületi koncentrációnál a víz- C_8E_3 hidrogénkötések felületre közel merőleges állásának a preferenciáját láthatjuk.



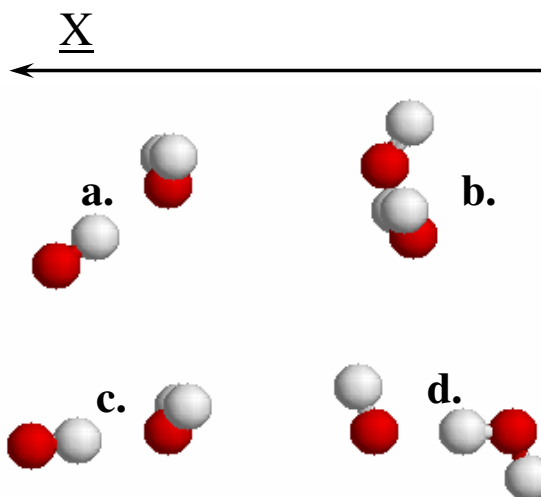
III.3.39. ábra A vízmolekulák és adszorbeálódott oktánszarmazékok közötti H-kötések felülethez viszonyított orientációja különböző felületi sűrűségű rendszerekben. (a) Kovalens O-H kötés orientációja oktanol adszorpciója esetén. Folytonos vonal: víz H-kötésben részt vevő OH csoportja, tele körök: H-donor oktanol OH csoportja, üres körök: H-akceptor oktanol OH csoportja. (b) A H-kötés O...O tengelyének orientációja oktanol adszorpciója esetén. Tele körök: ha a kötésben a H-akceptor az oktanol, üres körök: ha a kötésben a H-akceptor a víz. (c) Kovalens O-H kötés orientációja C_8E_3 adszorpciója esetén. (d) A H-kötés O...O tengelyének orientációja C_8E_3 adszorpciója esetén.

A kérdés további vizsgálata érdekében kiszámítottuk az oktanol molekulákkal H-donorként, illetve H-akceptorként hidrogénkötéses kölcsönhatásba lépő vízmolekulák $P(\cos\vartheta, \phi)$ orientációs térképeit (III.3.40. ábra). Látható, hogy kis felületi koncentrációk esetén mind a H-donor, mind pedig a H-akceptor vizek állása hasonló a vízmolekulák apoláros határfelületeken preferált I állásához (III.3.4. ábra). Ebben az esetben a víz-oktanol hidrogénkötések felülethez viszonyított preferált állása megfelel a többi adszorbeálódott molekulától izolált oktanol optimális orientációjának, melyben úgy tud egyszerre H-donorként és H-akceptorként is hidrogénkötésbe lépni a vízmolekulákkal, hogy azoknak a felületen egyébként preferált orientációját lényegesen nem zavarja meg. A felületi koncentráció növekedésével a H-akceptor vizek preferált állása nem sokat változik, a $P(\cos\vartheta, \phi)$ térkép csúcsa mindössze némileg kisebb $\cos\vartheta$ értékek felé tolódik a hidrogénkötés preferált állásának felületre merőleges irányba fordulásával összhangban. A H-donor vizek csúcsa azonban a felületi koncentráció növekedésével a ϕ tengely mentén átcúsúszik a



III.3.40. ábra Az adszorbeálódott oktanollal H-kötést létesítő H-akceptor (felső sor), ill. H-donor (alsó sor) vízmolekulák $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientációs térképei különböző felületi sűrűségű rendszerekben. Világosabb színek nagyobb valószínűségeket jeleznek.

térkép túloldalára, $\phi = 90^\circ$ értékhez, vagyis a térkép azon pontjára, ahol a tiszta víz másik, II-vel jelölt preferált orientációjának a csúcsa található (III.3.4. ábra). A nagy felületi koncentrációjú rendszerekben az oktanol molekulák a köztük fellépő egyre erősebb kompetíció révén kiszorítják egymást az optimális elrendeződésű helyzetekből, ekkor az adszorpciós réteg szerkezetét a víz-oktanol hidrogénkötések felületegységre eső *számának* a maximalizálására való törekvés alakítja ki. E hidrogénkötések felületi sűrűsége akkor a lehető legnagyobb, ha az egyes kötések a felületre merőlegesen állnak, azaz a lehető legkisebb helyet foglalják el. Ilyen hidrogénkötések a vízmolekulák apoláros határfelületek közelében preferált állásának lényeges megzavarása nélkül úgy jöhetnek létre, ha bennük a vizek H-akceptorként az I, H-donorként pedig a II preferált állásukban vesznek részt. A hidrogénkötésben részt vevő vízmolekulák és oktanol OH csoportok felülethez viszonyított preferált orientációját a fenti négy esetben (kis ill. nagy felületi koncentráció, víz ill. oktanol által donált hidrogénkötések) a III.3.41. ábra szemlélteti.



III.3.41. ábra A víz és oktanol közötti hidrogénkötések felülethez viszonyított preferált orientációja (a) kis felületi koncentráció és H-akceptor víz, (b) kis felületi koncentráció és H-donor víz, (c) nagy felületi koncentráció és H-akceptor víz, illetve (d) nagy felületi koncentráció és H-donor víz esetén.