Molekulák közötti kölcsönhatások vizsgálata kondenzált fázisokban

Akadémiai doktori értekezés Bakó Imre

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont, Szerkezeti Kémiai Intézet

Tartalomjegyzék	2
Bevezetés	4
I. Egykomponensű poláris folyadékok vizsgálata	7
I. 1 Folyékony metanol vizsgálata: irodalmi összefoglaló	7
I.1.a. Metanol, metántiol és metilamin dimerek vizsgálata ab initio	
kvantumkémiai számításokkal	9
I.1.b. Folyékony metanol, metilamin és metántiol vizsgálata molekuláris	
dinamikai szimulációval	13
I.1.c. Folyékony metanol vizsgálata Reverse Monte Carlo módszerrel	19
I.2. Folyékony 2,2,2-trifluoroetanol vizsgálata	23
I.2.a. Kvantumkémiai számítások.	24
I.2.b. Neutrondiffrakciós mérések	28
I.2.c. Molekuláris dinamikai szimuláció	29
I.3. 1,2 etándiol vizsgálata : irdodalmi összefoglaló	30
I.3.a. Kvantumkémiai számítások	31
I.3.b. Röntgen-és neutrondiffrakciós mérések	33
I.4 Folyékony hangyasav vizsgálata	35
I.4.a. Folyékony hangyasav szerkezetének vizsgálata Reverse Monte	
Carlo szimulációval.	38
I.4.b. Folyékony hangyasav vizsgálata neutrondiffrakcióval	
izotóphelyettesítéses módszer segítségével.	41
I.4.c. Car – Parrinello molekuláris dinamikai szimuláció	44
I.5. Folyékony acetonitril szerkezete	54
I.5.1 Folyékony acetonitril szerkezete: molekuláris dinamikai szimuláció	55
I.6. Folyékony DMSO szerkezete	59
II. Elegyek vizsgálata	62
II.1. Víz-acetontril elegyek	62
II.1.a. Ab initio kvantumkémiai számítások.	63
II.1.b. Molekuláris dinamikai szimulációk	65
II.1.c. Kisszögű neutrondiffrakció	71
III. Ionok hidratációjának és szolvatációjának tanulmányozása	74
III.1. Ca ²⁺ ion hidratációjának és szolvatációjának vizsgálata	74
III.1.a. Ca ²⁺ ion szolvatációjának vizsgálata	78
III.1.a.1 Kvantumkémiai számítások	78

III.1.b Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációk	79					
III.1.b.1 Új effektív párpotenciálok	81					
III.1.b.2 Szimulációk részletes elemzése	83					
III.2. Ca ²⁺ -hidratációjának vizsgálata	85					
III.2.a. Kvantumkémiai számítások	85					
III.2.b. Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációk	87					
III.2.c. Ca ²⁺ -víz Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimulációk	90					
III.3. Li ⁺ ion szolvatációjának vizsgálata	92					
III.3.a. Ab initio kvantumkémiai számítások						
III.3.b. Molekuláris dinamikai szimulációk.	101					
III.3.c. Folyékony LiI-DMSO oldat vizsgálata molekuláris						
dinamikai szimulációval röntgen és neutrondiffrakcióval	101					
IV. Molekulák adszorpciójának vizsgálata fém felületen	105					
IV.1. Metanol adszorpciójának vizsgálata fém felületen	106					
IV. 2. Hangyasav molekula adszorpciója fém felületen	111					
Összefoglalás	113					
Köszönetnyílvánitás	117					
Függelék	118					
Irodalomjegyzék	121					
A dolgozatban hivatkozott saját közlemények	134					
A dolgozathoz kapcsolodó egyébb közlemények	138					

Bevezetés

Az anyagok makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságai közötti kapcsolat felderítése és értelmezése már régóta a tudományos érdeklődés középpontjában áll. Az anyag részecskéi közötti kölcsönhatások meghatározzák a rendszer dinamikai, termodinamikai tulajdonságait, és szerkezetét. Reális rendszerek vizsgálatakor, ami jelen dolgozat célja is, először modellt kell alkotnunk. A modellalkotás lényeges része az anyag alkotórészei közötti kölcsönhatás ismerete. A molekulák között ható kölcsönhatásokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a kölcsönhatás milyen gyorsan változik a távolság függvényében. Abban az esetben, ha a kölcsönhatás lassabban csökken, mint r^{-d} (d a rendszer dimenziója), hosszú távú kölcsönhatásokról beszélünk. Ilyen kölcsönhatások pl. a Coulomb és a dipólus-dipólus kölcsönhatás. Minden más típusú kölcsönhatást rövidtávú kölcsönhatásnak nevezhetünk. Ezek leírására egy vonzó jellegű diszperziós és egy taszító jellegű, a Pauli elvből származtatható tagot használhatunk. A rövidtávú kölcsönhatások egy másik formája, amikor a részecskék között gyenge kémiai kötés vagy töltésátlépés figyelhető meg. Ezek minden esetben valamilyen irányított rendezettséget okoznak az anyagi rendszerekben. Az egyik ilyen jellegű kölcsönhatás a hidrogénkötés, amely számos, a biológiában fontos szerepet játszó molekula (pl. fehérjék, DNS, poliszacharidok) térszerkezetének meghatározásában is jelentős szerepet játszik. Az általam is vizsgált folyadékok pl. alkoholok, vizes oldatok szerkezetének meghatározásában is jelentős szerepe van a H-kötésnek. A H-kötés tipikus képződési entalpiája 10-30 kJ/mol között van, de léteznek ennél gyengébb (ennél gyengébb (CH..O típusú kölcsönhatás) és lényegesen erősebb H-kötéses rendszerek is. Ilyen H-kötés például két HF molekula, vagy egy hangyasav molekula és egy formiát ion között alakul ki. Az oldatokban az ionok (elsősorban a kisméretű kationok) körül szintén jelentős rendezettség figyelhető meg az első hidrát- illetve szolvátszférában, és az első szférában levő molekulák elektronszerkezete jelentősen megváltozik a szabad molekulák elektronszerkezetéhez képest.

Már az 1994-ben védett kandidátusi disszertációmban is a molekulák közötti kölcsönhatásokat és ezek következtében létrejövő különböző szerkezeteket vizsgáltam vízmetanol keverékekben, alkáli- és alkáliföldfémek metanolos oldataiban és folyékony hangyasavban. Ezekben a vizsgálatokban klasszikus molekuláris dinamikai szimulációs és röntgendiffrakciós kísérleti módszert használtam. Jelen dolgozatomban a kandidátusi disszertációm megvédése óta elvégzett munkámat mutatom be.

A dolgozatomban leírt vizsgálatok fő célja a kondenzált fázisban kialakuló különböző szerkezetek meghatározása kísérleti és elméleti módszerekkel. A kísérleti módszerek közül az

anyag mikroszkopikus szerkezetéről direkt információkat szolgáltató röntgen- és neutrondiffrakciós módszereket alkalmaztam. Ezeket a vizsgálatokat két célra használtam fel: A H-kötéses folyadékok, oldatok szerkezetére vonatkozó információ szerzésére, amelyeket a korrigált mérési adatokból illesztési eljárások segítségével kaptam meg; valamint a valós rendszerek leírására alkotott modellek tesztelésére

Az általam alkalmazott elméleti módszereket alapvetően két fő csoportra lehet osztani:

1. A molekulák közötti, és a molekulákon belüli kölcsönhatások vizsgálatára alkalmas kvantumkémiai módszerek, amelyek az energiaminimumhoz tartozó állapotokról szolgáltatnak információt.

2. Különböző típusú molekuláris dinamikai szimulációk. Itt szintén két típust alkalmazok aszerint, hogy a molekulák közötti kölcsönhatást leíró függvény analitikus alakban van megadva, vagy *ab initio* módon számoljuk (Car-Parrinello szimulációk)

A dolgozat első fejezetében egykomponensű folyadékok (metanol, 1,2-etándiol, 2,2,2-trifluoroetanol, hangyasav, acetonitril, dimetilszulfoxid) szerkezetére vonatkozó eredményeimet mutatom be. Szinte mindegyik vizsgált rendszer esetében igyekeztem a lehető legtöbb típusú módszer segítségével vizsgálni ezen rendszereket.

A második fejezetben a többkomponensű folyadékok vizsgálata terén elért eredményeimet mutatom be. A kandidátusi dolgozatomba már vizsgált víz-metanol oldatok esetén mindkét molekula képes H-kötésben donorként és akceptorként is résztvenni, azonban a két molekula esetén az egy molekulára jutó lehetséges H-kötések maximális száma különböző. A víz-acetonitril elegyekben, amelyek vizsgálata során kapott eredményeket a dolgozat harmadik fejezetében kerülnek leírásra, az acetonitril csak hidrogén akceptorként képes a H-kötésben részt venni. Ebben a vizsgálatban a korábban alkalmazott vizsgálati módszereken kívül (klasszikus molekuláris dinamikai szimuláció, röntgendiffrakció), új módszereket is alkalmaztunk, mint például az elegyben kialakuló mikroheterogenitások vizsgálatára alkalmas kisszögű neutrondiffrakciós, vagy a rendszerben kialakuló H-kötések vizsgálatára, és a klasszikus molekuláris dinamikai szimulációk "jóságának" tesztelésére is alkalmas nagyszögű neutrondiffrakciós módszert. A víz-acetonitril molekulák között létrejövő H-kötések tanulmányozására *ab initio* kvantumkémiai számításokat végeztem.

Az ionok hidratációja és szolvatációja vizsgálatának az intézetünkben komoly hagyományai vannak. Én ebben a dolgozatban a Ca^{2+} és Li^+ szolvatációs és hidratációs szféráinak tulajdonságairól szerzett ismereteimet írom le, amik szintén a kandidátusi disszertációmban leírt munka logikus folytatásának tekinthetők. Ezek az eredmények a harmadik fejezetben találhatók.

A felületi kémiai kutatások egyik fő célja a fémfelületen lejátszódó folyamatok atomi és molekuláris szintű megértése. Az e tudományterületen folyó kutatásoknak hazánkban nagy hagyományai vannak. Az elmúlt két évtizedben a hazai kísérleti kutatócsoportok nemzetközileg is elismert eredményeket értek el.

Az elméleti kémia a legújabb fejlesztéseknek és a számítástechnika robbanásszerű fejlődésének köszönhetően napjainkban a felületkémiai kutatásokban is egyre fontosabb szerephez jut. A megfelelően megválasztott modellrendszereken végzett pontos kvantumkémiai számítások és az ezekre épülő dinamikai szimulációk eredményei nagyban elősegíthetik a mérési adatok kiértékelését és a kísérleti megfigyelések értelmezését. A felületi képződmények kvantumkémiai leírása messzemenően nem tekinthető rutinfeladatnak, de az irodalomban számos példa igazolja, hogy az elméleti tanulmányok sikeresen alkalmazhatók többek között

- a preferált adszorpciós helyek felderítésében,
- felületi képződmények szerkezetének meghatározásában,
- a különböző fémek eltérő viselkedésének értelmezésében,
- a felület-szubsztrátum kölcsönhatás természetének feltárásában,
- a kemiszorpció dinamikájának leírásában
- a fémfelületeken végbemenő reakciók mechanizmusának felderítésében

A dolgozatom negyedik fejezetében néhány kondenzált fázisban már vizsgált molekula fémfelületen történt adszorpciója során történt elektronszerkezeti változások leírása található. A dolgozat alapját képező cikkeket S*-al jelöltem, ahol a * egy számot jelent. Minden fejezet elején megtalálható, hogy melyik nemzetközi folyóiratban megjelent cikk képezte a munka alapját. A dolgozatomban minden fejezet első részében megtalálható a vizsgált témával foglalkozó eredmények összefoglalása és utána található az általam leírt vizsgálatok részletes leírása. A dolgozatban az alkalmazott módszerek részletes leírása nem szerepel, ezekkel foglalkozó összefoglalók, cikkek, programok feltalálási helye a Függelékben található.

I. Egykomponensű poláris folyadékok vizsgálata (S1-S10)

I. 1 Folyékony metanol vizsgálata: irodalmi összefoglaló

A kondenzált fázisú metanol (szilárd, folyadék, üveg) szerkezete régóta kutatások tárgya. Napjainkra elsősorban diffrakciós és NMR vizsgálatok segítségével megmutatták (1-3), hogy szilárd fázisban, 10⁵ Pa nyomáson alapvetően két különböző módosulat létezik. Alacsony hőmérsékleten (156 K hőmérséklet alatt), egy a fázisnak nevezett módosulat létezik, amelyben a molekulák mindegyike nyitott konformációban van (az OH és a CH₃ csoport viszonyában), és ezek a molekulák végtelen hidrogénkötéses láncokat alkotnak. Magasabb hőmérsékleten (156 és 175 K között) a metanol egy ún. β fázisban létezik, ahol a molekulák nyitott (64%) és fedő (36%) állásban is előfordulnak és szintén hidrogénkötéses láncokat alkotnak. A CO kötés mindkét láncban merőleges az egyik krisztallográfiai tengelyre, és a hidrogénkötések az azonos láncokon belül egy síkban vannak. Nagy nyomáson (4GPa) egy harmadik fázis is létezhet (4), ahol a molekulák szintén végtelen láncokba rendeződnek olyan módon, hogy az elemi cellában azonos láncon belül három molekula CO kötése párhuzamos ezekből kettő azonos, egy, pedig ezekkel ellentétes irányítottságú. Amennyiben a folyékony metanolt hirtelen hűtik le (<110 K) akkor egy üvegszerű állapot alakul ki.

I.1. ábra. Szilárd metanol két közönsége nyomáson létező kristályos szerkezete A: α, B:β
(Az ábra az (1) irodalmi hivatkozásból származik)



Folyadék fázisban a metanol szerkezetét már Pauling (5) is vizsgálta. Energetikai megfontolásokból azt valószínűsítette, hogy a folyékony metanolban a molekulák hat tagból álló hidrogénkötésekkel összetartott gyűrűket alkotnak. Később elsősorban röntgen- (6-7) és neutrondiffrakciós (8-13) vizsgálatok segítségével meghatározták a hidrogénkötéses szomszédok átlagos számát a metanolban, és ez kettő körül adódott. A röntgendiffrakciós mérések egyik hátránya, hogy a H atomokra nem érzékenyek, mert a szórási erősség az elektronszám négyzetével arányos, így az átlagos H-kötésszámra csak az O...O koordinációs

számból lehet következtetést levonni. A neutrondiffrakció ugyan lehetővé teszi csoport-, illetve egyedi parciális eloszlási függvények meghatározását, azonban az ehhez vezető úton számos hibaforrás is található. Napjainkra e módszer alapfeltevése is megkérdőjeleződött: elsősorban Tomberli (14,15) és munkatársai vizsgálódásai alapján, akik kimutatták, hogy a deuterált és hidrogénezett metanol szerkezete között különbség van, és ez folyékony CD₃OD és CD₃OH közötti különbség felfogható úgy, mintha a CD₃OH hőmérséklete kb. 4 °C-al alacsonyabb lenne (rendezettebb szerkezet). A víz esetében a deuterálás éppen az ellenkező hatást váltotta ki, azaz a D₂O szerkezete mutatkozott rendezettebbnek. Ezekből a diffrakciós adatokból matematikai és szimulációs módszerek segítségével arra következtettek, hogy a folyékony metanolban a molekulák főleg láncszerű szerkezeteket alkotnak, amelyekben az átlagos lánchosszúság 3 és 5 közé tehető. Léteznek olyan illesztési modellek is (16), amelyek szerint a folyékony metanolban, Pauling feltevéseivel megegyezően, hat metanol molekulából álló gyűrűk találhatók. Röntgenabszorpciós és emissziós spektroszkópiai (XAS, XES) vizsgálatok 6-8 metanol molekulából álló gyűrűk és láncok létét mutatták ki (17). A gázfolyadék határfelület szerkezetét vizsgáló módszerek (SFG, XAS) (18) azt mutatták, hogy a határfelület közelében a H-kötés 4-5 %-kal megerősödik, és a hidrofób csoport (CH₃) mutat a gáztér felé.

A folyékony metanol szerkezetének vizsgálatára már a 80-as évek közepe óta használnak szimulációs módszereket. A szimulációs módszerek célja (molekuláris dinamika és Monte Carlo szimuláció) a makroszkopikusan mérhető mennyiségeket leíró molekuláris szintű folyamatok, és szerkezetek meghatározása. (19-33) A klasszikus kölcsönhatási potenciálokat használó módszereket elsősorban aszerint különböztetjük meg, hogy a metanol molekulát flexibilisnek, vagy pedig merevnek tekintik-e, illetve aszerint, hogy a metanolt hány kölcsönhatási hellyel reprezentálják, és a polarizáció hatását milyen módon veszik figyelembe. Ezen módszerek segítségével napjainkban már 200-500 molekulából álló rendszereket vizsgálnak periodikus határfeltétel mellett, több száz pikoszekundumos szimulációs idő mellett. Amennyiben a vizsgált rendszert kvantumkémiai sűrűség funkcionál elmélet (DFT) segítségével írjuk le, akkor ez magában foglalja a flexibilitás és polarizáció kezelését is (ABMD módszerek) (34-38). Ezeknek a módszereknek lényegesen nagyobb a számítási igénye, mint a klasszikus erőtereket használó szimulációknak, így ebben az esetben a vizsgált rendszer mérete 32-64 molekulából állhat, és a szimulációs idő is csak legfeljebb 2-10 ps hosszú lehet. A metanol különböző modelljei esetén kapott szerkezeti és transzporttulajdonságokra jellemző mennyiségek az I.1. táblázatban találhatók. A folyékony metanolt az összes alkalmazott modell alapvetően elágazó láncszerű szerkezetként írja le. A

számolt öndiffúziós együtthatók eltérése a kísérleti adatoktól kisebb, mint 20 %. A gázfolyadék halmazállapot-változásra jellemző frekvencia-eltolódást (pl. OH nyújtási) a flexibilitást speciális módon figyelembe vevő eljárás (fontos az OH nyújtási módus anharmonicitása), illetve az ABMD módszerek alkalmazása esetén megfelelő módon írják le.

Az elkövetkező fejezetben elsősorban azt mutatom be, hogy hasonló szerkezetű molekulák esetén (metanol, metántiol és a metilamin), hogyan változik meg a H-kötés erőssége, az OH rezgési frekvencia, és a folyadék szerkezete. Speciális illesztési eljárással az ún. Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációval megvizsgáltuk, hogy milyen 3 dimenziós konfigurációs halmaz felelhet meg a röntgen-és neutrondiffrakciós adatoknak.

I.1 táblázat. Néhány jellegzetes fizikai mennyiség a folyékony metanol különböző modelljeiből és a kísérletből.(D: diffúziós állandó, ε : dielektromos állandó, μ : dipólusmomentum, τ_1 , τ_2 , τ_{HB} : relaxációs idők, U: potenciális energia, n_{HB}: H-kötés szám)

	U	n _{HB}	D	μ	$\Delta v(OH)$	τ_1 , τ_2 τ_{HB}	3
	(kJ/mol)		$(10^{-9} \text{m}^2/\text{s})$	(Debye)	(cm^{-1})	(ps)	
$J1^{20}$	-36,8	1,93	1,80	2,33		9,9 4,3 2,5	20,6
$H2^{20}$	-35,7	1,94	1,90	2,22		10,1 4,9 2,2	20,1
TIPS ²⁹	-35,3	1,89	2,22	2,22		2,5	
OPLS ²⁹	-35,9	1,88	2,60	2,20		1,7	
Honma ³¹		1,90		2,30	-250		
P3S ¹⁹	-26,5	2,00	2,62	1,93	-351		
Dang ³⁰	-36,4	2,00	2,38	2,8			
Gao. ²²	-36,0	2,00		2,42			
Patel ²⁴	-35,8	2,00	2,39	2,42			31,4
CP ^{34,35}		2,00	2,60	2,54	-290		
BO ³⁶		1,80	0,95		-300		
Kísérlet	-37,5	1,7-2,0	2,44				33

J1: 1-12-6 típusú kölcsönhatás, merev molekula modell, 3 kölcsönhatási hely (kcsh), H2: 1-12-6 típusú kölcsönhatás, merev molekula modell, 3 kcsh, TIPS: 1-12-6 típusú kölcsönhatás, merev molekula modell, 3 kcsh, OPLS: 1-12-6 típusú kölcsönhatás, merev molekula modell, 3 kcsh, Honma: OPLS+flexibilitás, 3 kcsh,P3S: flexibilis az anharmonicitást figyelembe vevő, nem 1-12-6 típusú modell, Dang: polarizáció, 3 kcsh,Gao: OPLS +polarizáció, 3 kcsh, Patel: Fluktuációs töltés modell, polarizáció, 6 kcsh, CP: Carr-Parrinello MD, BOMD: Born-Oppenheimer MD

I.1.a. Metanol, metántiol és metilamin dimerek vizsgálata ab initio kvantumkémiai számításokkal (S1)

A folyadékban kialakuló molekula-aggregátumok szerkezetét a molekulák között ható másodrendű kölcsönhatások, pl. van der Waals és a H-kötés határozzák meg. A H-kötés következtében jelentősen megváltozhatnak a kötésben résztvevő molekulák egyedi tulajdonságai, pl. kötéshossz, OH rezgési frekvencia stb. Ezen változások leírására kvantumkémiai számításokat végeztem metanol, metilamin és metántiol molekulákból álló dimerekre, MP2 és B3LYP szinten 6-31+G** és 6-311+G** bázisokon. Már korábban is ismert volt, hogy a H-kötéses komplexek kvantumkémiai leírásához a diffúz függvények használata elengedhetetlen (39). A metanol molekulák közötti H-kötést már számos esetben vizsgálták *ab initio* kvantumkémiai számításokkal. (39-44) A metilaminra (45,46), illetve a metántiolra (47) lényegesen kevesebb számítás létezik.

A metanol esetében egy, a metántiol és a metilamin esetében két konfigurációt vizsgáltam. A vizsgált szerkezetek az I.2. Ábrán láthatók, és a rájuk jellemző adatok az I.2. táblázatban találhatók. Mindegyik esetben meggyőződtünk arról, hogy a szerkezetek a potenciális-energia felületen valódi minimumok, azaz a frekvenciaanalízis egyetlen negatív frekvenciát sem tartalmaz. Ez alól az egyetlen kivétel a T2 jelzésű metilamin dimer volt, ahol egy negatív frekvenciát találtunk (MP2/6-311+G**: 16 cm⁻¹), amely dimer egy dipólus-dipólus kölcsönhatásra jellemző szerkezet, ahol a molekulák dipólusmomentuma ellentétes irányítottságú. A kapott kölcsönhatási energiákat minden esetben elvégeztem a báziskészlet kiterjesztési hiba korrekciót is (BSSE) (48).

A I.2. táblázat adataiból jól látható az OH, SH, illetve az NH nyújtási rezgési módusának vöröseltolódása a H-kötéses komplexekben. A vöröseltolódás nagysága a metanol dimerek esetében a legnagyobb, míg a metándimerek esetében legkisebb. Ez a viselkedés jól követi kölcsönhatási energiában megfigyelt változásokat a vizsgált dimerekre. A H-kötéseket a Bader-féle "atomok a molekulában" (AIM) (49) módszerrel is jellemeztem, amely szerint a kötés topológiája jellemezhető azon pont tulajdonságaival, ahol az elektronsűrűség gradiense nulla (kötés kritikus pont, "bcp"). Ilyen tulajdonságok az elektronsűrűség, a kötés ellipticitás, és a $\Delta \rho$. Ezt a módszert már korábban is használták H-kötések jellemzésére (50-52). A számolt adatok az I.3. táblázatban láthatók

I.2. ábra. A vizsgált metanol (M1), metilamin (T1,T2) és metántiol dimerek (A1,A2). A Hkötéseket pontozott vonallal jelöltem.



I.2. táblázat. Néhány geometriai, energetikai és spektroszkópiai jellemző a vizsgált metanol, metántiol és metilamin dimerekre MP2/6-311+G** számításokból (Energiák: kJ/mol, frekvenciák (f): cm⁻¹, távolságok (r): Á, X=O, N vagy S)

		- ΔE	f (X-H)	r _{XX}	r _{XH}
Metanol	M1	14,6	3782	2,84	1,88
Metilamin	T1	12,1	3619, 3498	3,16	2,21
	T2	10,2	3623, 3508	3,13	2,48
Metántiol	A1	2,3	2783	4,08	2,81
	A2	4,2	2803	3,78	3,19

A vizsgált molekulák monomerjeinek X-H rezgési módusaii a következők. Metanol: 3913 cm⁻¹, Metilamin: 3637, 3544 cm⁻¹, Metántiol: 2807 cm⁻¹

Az I.3. táblázat adataiból is következik, hogy az M1, T1, A1 dimerek hasonló jellegű kötéssel rendelkeznek (a bcp topológiai tulajdonságaik nagyon hasonlók). Az elektronsűrűség topológia analízise azt mutatja, hogy a T2 komplexben CH...S illetve SH...S típusú kölcsönhatás van, amely esetén az ellipticitás (ε) igen nagy. Ahogy az I.1. ábrából is látható ezekben az esetekben, a molekulák egymáshoz képesti elhelyezkedése L alakú, ami egy kvardrupólus-kvadrupólus típusú kölcsönhatásra utal.

Számításaink arra uraltak, hogy a tipikus H-kötéses komplexeket az MP2 és a DFT módszer elég jó egyezéssel írja le (M1, T1, A1 dimerek), míg azon dimerek esetén , amelyeknél a fontos szerkezet-meghatározó erő a dipólus-dipólus, illetve kvadrupólus-kvadrupólus kölcsönhatás, alulbecsli a kölcsönhatási energiát. Ez azonban már jól ismert hiányossága a DFT módszernek. Vizsgálataim arra is utaltak, hogy az eredmények nem függnek túlságosan az alkalmazott bázis nagyságától.

Metanol	Δρ(Ο-Ηο)	ρ	3
	0,10	0,0275	0,053
Metántiol T1	$\Delta \rho(S-Hs)$	ρ	3
	0.0224	0,00899	0,0346
	$\Delta \rho(\text{S-Hc})$	ρ	3
	0.0177	0,0049	3,26
Metántiol T2	$\Delta \rho(\text{S-Hc})$	ρ	3
	0.021	0,0079	0,10
	$\Delta \rho(S-Hs)$	ρ	3
	0.018	0,0049	1,39
Metilamin A1	$\Delta \rho$ (Hc-Hc)	ρ	3
	0,0074	0,0021	0,0071
	$\Delta \rho(H_n-H_n)$	ρ	3
	0,0504	0,0116	11,29
Metilamin A2	$\Delta \rho(N-H_n)$	ρ	3
	0,055	0,0179	0,0105
	$\Delta \rho(\text{Hc-Hc})$	ρ	3
	0,0105	0,0274	1,74

I.3. táblázat. Az elektronsűrűség topológiai tulajdonságai vizsgált dimerek esetén a kötés kritikus pontban .(ρ : e/A³, ε : ellipticitás, b: bcp "bond critical point")

I.1.b. Folyékony metanol, metilamin és metántiol vizsgálata molekuláris dinamikai szimulációval. (S2)

Légköri egy atmoszféra nyomáson a metanol, metilamin, illetve a metántiol forráspontja rendre 64,7°C, -6,0 °C, illetve 6,2 °C. Mindhárom molekula képes lehet H-kötés létrehozására, azaz a metanol és a metántiol két H-kötés akceptor, és 1 donor, míg a metilamin 2 H-kötés donor és 1 akceptor hellyel rendelkezik. A H-kötések erőssége azonban, ahogy már az előző fejezetben is megmutattuk, jelentősen különbözik, sőt a CH₃SH esetén a globális energiaminimumú dimer konfiguráció egy kvadrupólus-kvadrupólus kölcsönhatással jellemezhető konfigurációnak felel meg. A folyékony metántiol és metilamin szerkezete lényegesen kevésbé ismert, mint a folyékony metanolé. Az irodalomban csak néhány klasszikus szimuláció létezik a metántiolra (54,55) és metilaminra (53), amelyek azonban a szerkezeti tulajdonságokat, a szerkezetet felépítő molekula-aggregátumok tulajdonságait nem írják le részletesen.

A vizsgált molekulákat számításaink során merev, az intramolekuláris rezgéseket nem leíró modellel írtuk le, és a molekulák közötti kölcsönhatást 1-12-6 alakú függvénnyel írtuk le. (1: Coulomb kölcsönhatás, 12-6 Lennard-Jones kölcsönhatás) A szimulációs dobozban 256 molekula helyezkedett el oly módon, hogy a szimulációs doboz hossza a makroszkopikusan mérhető sűrűségből volt származtatható. A szimulációk hossza egy megfelelően hosszú egyensúlyi állapotba hozás után 120 ps volt. A hosszú távú elektrosztatikus kölcsönhatásokat az Ewald összegzés módszerével kezeltük. A molekuláris dinamikai szimulációban a metanol és metántiol esetében az OPLS potenciált használtuk, ahol a molekulákat három kölcsönható hellyel reprezentáltuk (56). A metilamint a 4 kölcsönható helyet tartalmazó, Impey és munkatársai által javasolt modellel jellemeztük (57).

Számításaink arra utaltak, hogy az alkalmazott potenciál-modell segítségével számolt H-kötéses energiaminimum konfigurációk kölcsönhatási energiája jól egyezik az általunk MP2/6-311+G** módszerrel számolt értékekkel. (metanol: 30,2 kJ/mol_{klasz}–28,3 kJ/mol_{MP2}, metántiol: 16,3 kJ/mol_{klasz}–15,5 kJ/mol_{MP2}, metilamin: 20,5 kJ/mol_{klasz}–18,4 kJ/mol_{MP2})

A szimulációink alapján számolt néhány makroszkopikusan is mérhető mennyiség, pl. a párolgási hő, a diffúziós állandó, az orientációs korrelációs idők (dipólus vektor, OH vektor) a I.4. táblázatban láthatók összehasonlítva a rendelkezésre álló kísérleti adatokkal. Megállapíthatjuk, hogy az alkalmazott potenciál paraméterek segítségével végzett szimulációkból számolt mennyiségek elég jól egyeznek a kísérleti eredményekkel. I.4. táblázat. A szimulációból meghatározott és kísérleti fizikai kémiai adatok.

(D: diffúziós állandó, τ (HB): H-kötés élettartam, τ_1 (dip): dipólus relaxációs idő,

 $\tau_{1,2}$ (XH): XH vektor relaxációs idő)

	metanol	metántiol	metilamin
$\Delta H_{vap}(kJ/mol)$	41,13 (37,36) ⁵⁸	24,69 (24,53) ⁵⁸	30,87 (25,79) ⁵⁸
$D(x10^{-5} m^2/s)$	2,41 (2,40) ⁵⁹	5,02	4,93 (5,1) ⁶⁰
$\tau_1(XH)$ (ps)	7,78	1,17	2,33
$\tau_2(XH)$ (ps)	3,83	0,70	1,37
τ_1 (dip) (ps)	9,48	1,74	2,94
τ (HB) (ps)	14,28	4,0	4,35

A kísérleti adatok zárójelben találhatók.

A rotációs relaxációs idők a metanol, metilamin, metántiol sorrendben csökkennek, aminek az oka a molekulák közötti kölcsönhatások különböző erőssége. A $\tau_1(XH)$ és $\tau_1(dip)$ (XH és a dipólusmomentum korrelációs ideje) közötti különbség arra is utal, hogy a molekulák anizotróp környezetet éreznek . Metanol esetében az X az oxigént (O), metántiolnál a ként (S), míg metilamin esetében a nitrogént (N) jelöli.

A folyadék szerkezetére jellemző XX, XH, CX és CC parciális párkorrelációs függvények az I.3. Ábrán láthatók. Az XX függvényen az első csúcs magassága (amely a H-kötés lokalizáltságára is jellemző) a metanol, metilamin, metántiol sorrendben csökken, hasonlóan a rotációs relaxációs időkhöz. Az ábráról szintén leolvasható, hogy a XX és XH parciális párkorrelációs függvényeken látható első csúcs helye a metanol, metilamin, metantiol sorrendben a nagyobb távolságok felé tolodik el. A H-kötéses szomszédok száma az XX függvény alapján 1,97 a metanolra, 2,65 a metilaminre és 2,95 a metántiolra. Ebben az esetben (különösen a metántiol esetében) az XX függvény, ahogy az I.3 ábrán is látható, nem jellemezheti egyértelműen a H-kötéses szomszédokat. Az XH koordinációs szám is hasonlóképpen változik. Azt lehet mondani, hogy átlagosan a metanol, metilamin és a metántiol molekula rendre 0,95, 0,9 és 0,8 másik molekulát fogad H-kötés akceptorként. A molekulák méretére jellemző parciális párkorrelációs függvények (pl. CX, CC) mindhárom folyadék esetében a hosszú távolságoknál (r> 6,5 Å) igen hasonló.

I.3. ábra. A metanol (fekete vonal), a metántiol (piros vonal) és a metilamin (kék vonal) XX,XH, CX, és CC parciális párkorrelációs függvényei. (X: O,N vagy S)



A parciális párkorrelációs függvényekből súlyozott átlagolással kaphatjuk a neutrondiffrakciós módszer segítségével mért teljes, illetve csoport radiális eloszlásfüggvényeket. A szimulációs és a kísérleti eredményeink összehasonlítása igen fontos abból a szempontból, hogy eldönthessük, hogy az alkalmazott potenciál modell helyesen írjae le a molekulák közötti kölcsönhatást. A metanol (10,12) és a metilamin (61) esetében ezt az összehasonlítást meg tudjuk tenni, mivel rendelkezésünkre áll kísérleti adat (H/D izotóphelyettesítéses mérés, ahol a helyettesítést az XH_n csoport hidrogénjén végezték), míg metántiolra ilyen mérést eddig nem végeztek. A számolt és a mért RR, RH, HH csoport korrelációs függvények a vizsgált anyagokra az I.4. Ábrán láthatók, ahol az R a CD₃O, CD₃S vagy a CD₃N csoportot jelenti. A metanol esetében az egyezés meglehetősen jónak mondható, míg a metilamin esetében az összehasonlítás eléggé bonyolult. Ebben az esetben a szerzők nem közölték azokat a paramétereket, amelyeknek segítségével ki lehet számítani az intramolekulás párkorrelációs függvényeket. A kísérleti HH függvényen jól láthatók a Fourier-transzformációból származó nem fizikai jellegű oszcillációk.

I.4. ábra. A metanol (A.) és a metilamin (B.) és metántiol (C) parciális párkorrelációs
függvényei szimuláció (---) és neutrondiffrakciós mérés (----) alapján. (Metanol: R:CD₃O,
Metilamin: R:CD₃N, Metántiol: CD₃S)



A H-kötéssel összekötött molekulák a folyadékra jellemző szupramolekuláris szerveződést hoznak létre. Ez a szerkezet folyékony víz esetében egy tetraéderes háló, míg a metanol esetében a szimulációs vizsgálatok szerint különböző számú molekulából álló elágazó láncokból áll (19). Ahhoz, hogy ezeket a molekula-aggregátumokat statisztikailag analizálni tudjuk, azaz perkoláció analízist végezzünk, először pontosan meg kell határoznunk, hogy mit nevezünk H-kötésnek. Az irodalomban alapvetően kéttípusú definíció létezik. Az egyikben csak geometriai mennyiségekkel jellemezzük a H-kötést. Ilyen definíció például hogy az XX és az XH távolság kisebb, mint egy előre meghatározott érték, vagy egy távolság és egy szög definíciót használunk. A másik definíció esetén távolság és párkölcsönhatási energia értékeket használunk.

A vizsgált rendszerekre jellemző párenergia-eloszlások az I.5. Ábrán láthatók. A metanol esetében a 0,0 kJ/mol-nál észlelhető fő csúcson kívül (ez a csúcs a másik két vizsgált folyadék esetében is megvan) egy jól definiált csúcsot láthatunk -25,0 kJ/mol maximum és -11,0 kJ/mol minimum értékkel. Metilamin esetében ez a csúcs lényegesen kevésbé meghatározott (maximum: -15,0 kJ/mol, minimum: -10,9 kJ/mol), míg a metántiol esetén csak egy vállat észlelhetünk az eloszlásfüggvény vonzó kölcsönhatást leíró oldalán. Ezek az eloszlásfüggvény részek jellemezhetik az általunk H-kötésesnek tekintett molekula-párokat. Az eloszlásfüggvények alakja is arra utal, hogy az energetikai definíció használata jelentős problémákat okozhat.

A perkolációs analízis elvégzéséhez ezér geometria definíciót használtunk. Két molekulát akkor neveztünk azonos klaszterhez tartozónak, ha az egyik molekulától a másikig eljuthatunk H-kötések mentén. A molekulák H-kötéses környezetére jellemző, hogy hány H-kötésben vesznek részt, a H-kötéssel összekötött molekulacsoportokra pedig jellemző, hogy hány molekulából épülnek fel. A számolt adatok az I.5. táblázatban találhatók. Számításaink arra is utaltak, hogy a geometriai és energetikai H-kötés definició használatakor kapott eredmények igen kevéssé tértek el egymástól.

I.5. ábra. Párenergia-eloszlások metanolban (fekete vonal), metilaminban (piros vonal), metántiolban (kék vonal)



I.5 táblázat. A perkolációs analízis néhány jellegzetes adata a vizsgált folyadékokra.

	Metanol	Metántiol	metilamin
n _{HB}	1,9	1,2	2,2
n _g	16,5	3,0	26,2
M%	1,9	16,6	5,2
f ₃	0,088	0,067	0,274
f ₄	0,000	0,004	0,088

n_g: gél klaszter mérete, M%: monomer %, n_{HB}: átlagos hidrogénkötés szám,f_i: i H-kötéses molekulák frakciója

Az I.5 táblázatban f_i jelöli a pontosan i H-kötéses szomszéddal rendelkező molekulák frakcióját, n_{HB} az átlagos H-kötésszámot, n_g a gél klaszter méretet, ahol a monomereket nem vesszük figyelembe. Amennyiben feltételezzük, hogy a lehetséges 3 H-kötés egyforma valószínűséggel jön létre, akkor a különböző számú H-kötésben levő molekulák százalékos értékét egy binomiális eloszlás írja le. Ez, mint az I.6. Ábráról is látszik, nem igaz mindegyik vizsgált esetben.

A metántiol esetében a binomiális eloszlás kíválóan megegyezik a számolt adatokkal. A metanol esetében lényeges eltérés az f_2 és f_3 értéknél látható, aminek az oka, hogy a számítógépes szimulációinkból (és méréseinkből is) az átlagos H-kötéses szomszédszám csak kettőnek adódik. A metilamin esetében, megfigyelhetjük, hogy elég jelentős a 4 H-kötéssel rendelkező molekulák száma. A metilamin esetében láthatjuk, hogy amennyiben feltételezzük, hogy a metilamin molekula 4 H-kötést képes kialakítani, akkor jó egyezés van a binomiális eloszlásból és a szimulációból kapott értékek között. A gélklaszterek átlagos mérete a H-kötés erősödésével nő a metanol és a metántiol esetében. Meglepő módon a metilamin esetében az átlagos klaszterméret jelentősen nagyobb még a metanolnál is. A molekula-asszociátumok méret szerinti eloszlását vizsgálva a metanol és a metántiol esetében egy monoton csökkenő függvényt kaptunk, míg a metilamin esetében a nagyobb méreteknél egy újabb gyakoriság-növekedést tapasztalhatunk (I.7. ábra). Ez azt jelenti, hogy szinte az egész rendszer végül egy nagy összefüggő hálóvá áll össze. Ilyen jelenséget eddig csak a víz esetében találtak.

I.1.c. Folyékony metanol, vizsgálata Reverse Monte Carlo szimulációval. (S3)

A diffrakciós információ lehetőséget nyújt számunkra olyan modellek (konfigurációk halmazának) felállítására, melyekből származtatott mennyiségek jól egyeznek a mérési adatokkal.

Röntgen- és neutrondiffrackciós mérési adatok alapján Sarkar és munkatársai (16), felhasználva Pauling (5) eredeti feltevését, azt állították, hogy a folyékony metanol és etanol szerkezetét alapvetően hat alkohol molekulából álló gyűrűk határozzák meg.

Vizsgálataink során, egy másik illesztési módszert, a fordított Monte Carlo (RMC)(64-70) eljárást alkalmaztuk. Ebben a módszerben a célfüggvény a kísérletileg mérhető adat, és egy kiindulási konfigurációból addig mozdítjuk el a részecskéket, amíg a számolt és mért függvények eltérése minimálissá válik. Esetünkben a röntgen és a neutrondiffrakció (CD₃OD) mérési adatokat használtuk. A szimulációs dobozban, amelynek méreteit a makroszkopikus sűrűség határozta meg, 512 metanol molekula volt (3072 atom). A molekulákat flexibilisnek tételeztük fel, ami annyit jelent, hogy a molekulák szétesésének megakadályozására koordinációs kényszereket vezettünk be. A felhasznált koordinációs kényszerek önmagukban nem határozzák meg a molekula geometriáját, csak bizonyos határokat szabnak meg nekik. A kísérletekből a kötéstávolságokat illesztési eljárás segítségével meg lehet határozni, azonban a különböző kötésszögek, diéderes szögek meghatározása direkt módon igen problémás. A RMC szimulációban, mivel itt konfigurációk halmaza áll rendelkezésünkre, ez egyszerű feladat

A kísérleti és az illesztett szerkezeti függvények az I.8. Ábrán láthatók. Az ábráról leolvasható, hogy az általunk alkalmazott illesztési módszer igen jól visszadja a mérési adatokat.

I.6. ábra. A Metanol (A),a metántiol (B) és a metilamin (C) molekulák H-kötéses szomszédainak eloszlása. (Folytonos vonal üres körrel: binomiális eloszlás, 3 H-kötés, folytonos vonal kék üres körrel: binomiális eloszlás, 4H-kötés, piros tömör karika: a számolt eredmények MD szimulációból)



I.7. ábra. A H-kötéses klaszterek méret szerinti eloszlása (fekete vonal: metanol, piros vonal: metántiol, kék vonal: metilamin)



A szimulációs konfigurációkból számolt párkorrelációs függvények az I.9. Ábrán láthatók. Amennyiben az RMC szimulációból metanolra számolt, metanolban található H-kötést leíró párkorrelációs függvényeket (OO és OH) összehasonlítjuk a klasszikus MD szimulációból (19) kapott függvényekkel, azt kapjuk, hogy az OO függvény esetén az egyezés igen jó, míg az OH esetén az RMC szimuláció esetén a csúcs magassága lényegesen kisebb értékeket ad. Ez arra utal, hogy az RMC szimulációban a H-kötés irányítottsága lényegesen kisebb, mint klasszikus MD szimuláció esetén. Ennek a különbségnek részben az lehet az oka, hogy az OH ill. OD járulék a mérésekben csak igen kis járulékkal szerepel, így csak nagy bizonytalansággal lehet meghatározni.

I.8. ábra. Az illesztés minősége a folyékony metanol röntgen (A) és neutrondiffrakciós (B) mérése esetén elvégzett fordított Monte Carlo szimuláció (RMC) alkalmazása után (piros kereszt: kísérlet, foytonos vonal: RMC)



I.9. ábra. Folyékony metanol szerkezetére jellemző parciális párkorrelációs függvények MD és RMC szimulációból. (piros vonal: RMC, fekete vonal: MD)



I.6. táblázat. A H-kötéses hálók topológiájára jellemző paraméterek folyékony metanol RMC szimulációjából.

n _{HB}	n _g	m(1)	n _c
1,52	4,20	0,15	4,07

ng: gél klaszter mérete, n_{HB}: átlagos hidrogénkötés szám,m(1) monomerek frakciója

Az átlagos gélklaszterméret (I.6. táblázat) ebben az esetében kb. 4,2. Megállapítottuk, hogy az összes klaszter kb 27% -a ciklikus szerkezetű. A klaszter és a ciklikus klaszter méreteloszlása a I.10. Ábrán látható. Ez alapján látható, hogy a gél klasztereknek kb. 6%, tartalmaz négyes, 1%-a pedig hatos gyűrűs szerkezetet. A korábban már említett Sarkar modelljét (16) a folyékony metanol szerkezetére tehát nem tudtuk igazolni. Vizsgálataink arra utaltak, hogy a folyadék metanol szerkezetét egy lényegesen kevesebb kényszert alkalmazó modell segítségével is le tudjuk írni.

I.10. ábra. Az átlagos gélklaszteméret és ciklikus (önmagába záródó) szerkezettel rendelkező klaszterméret eloszlások MD és RMC szimulációkból.



I.2. Folyékony 2,2,2-trifluoroetanol vizsgálata (S4)

Számos H-kötéses folyadék, pl. víz, alkoholok jelentősen befolyásolják a fehérjék másodlagos, illetve harmadlagos szerkezetét (71-73). Az utóbbi évtizedekben számos kutató vizsgálta, hogy az alkoholok milyen hatást gyakorolnak a fehérjék szerkezetére oldatfázisban (74-76). A vizsgálatok kimutatták, hogy a 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) komoly hatást gyakorol az α -hélix kialakulására, illetve egyes esetekben olyan módon denaturálja a fehérjéket, hogy eközben a fehérjék másodlagos szerkezete nem változik meg (77,78). A hatások okát a kutatók abban vélték megtalálni, hogy a fehérjét körülvevő vizes oldatban a TFE molekulák kis, 2-3 molekulából álló klasztereket képeznek (76). Ezt a tényt SAXS (79) és SANS (80) vizsgálatok is megerősítették. A TFE-víz rendszereket vizsgálták molekuláris dinamikai szimulációk segítségével is, és azt kapták, hogy az alkalmazott modellpotenciálok a TFE molekulák fontos szerepe lehet a biológiában is, a folyadék állapotú szerkezete kevésbé ismert.

A vizsgálatok szerint gázfázisban a TFE alapvetően gauche-nyitott konformációban (CCOH) létezik, de a transz- nyitott konformációt is kimutatták már.

(I.11. ábra) A mikrohullámú mérések szerint a gauche konformer kb. 8-10,0 kJ/mol-lal stabilabb (84), mint a transz. A stabilitás okát egyes kutatók, a feltételezett F...H–O intramolekuláris H-kötések kialakulásával, míg mások az OH és a CX (X=Cl, F) kötésdipólusok közötti kölcsönhatással magyarázták. Spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a TFE más molekulákkal (piridin, tetrahidrofurán, stb.) alkotott dimereiben a transz konformer fordul elő nagyobb valószínűséggel (85). Folyadékfázisban, ahol valószínűleg lehetőség van intermolekuláris H-kötés kialakulására is, a transz-gauche arányt röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján kb. 1:1-nek találták (86). Az elvégzett molekuláris dinamikai szimulációk, amelyek különböző potenciálmodelleket alkalmaztak, a folyékony TFE dinamikai és termodinamikai tulajdonságait jól leírták, azonban a transz:gauche konformerek arányára igen eltérő eredményeket adtak (A két véglet ezek között az eredmények között az volt, ahol a szimulációs cellában csak transz vagy csak gauche konformer létezik) (83).

A rendszer vizsgálatakor a következő kérdésekre igyekeztünk választ találni:

- a. Mi a magyarázata annak, hogy a TFE molekula gauche konformációja stabilabb, mint a transz konformáció?
- b. Milyen szerkezeteket találunk a folyékony TFE-ban?
- c. Milyen típusú kölcsönhatás biztosíja a gauche TFE nagyobb stabilitását?
- d. Milyen módon változik meg a folyékony TFE szerkezete a folyékony etanolhoz képest?
- I.11 ábra. 2,2,2-trifluoroetanol molekula legstabilabb konformációi





A: Gauche-nyitott

B: Transz-nyitott

I.2.a. Kvantumkémiai számítások.

Legelőször TFE és etanol monomerek szerkezetét vizsgáltuk meg B3LYP és MP2 módszerrel 6-311+G** bázis használatával. Megállapítottuk, hogy a korábbi számolásokkal megegyezően az etanol esetében a transz konformer kissé stabilabb (87). A TFE esetében a számításaink azt mutatták, hogy a kísérletekkel egyezően a gauche konformer 5,8 ill. 7,1 kJ/mol értékkel stabilabb attól függően, hogy DFT vagy MP2 módszert használtunk. Megállapítottuk, hogy a CH₂ csoport nyújtási rezgési módusai kb. 10-50 cm⁻¹-rel magasabb hullámszámnál jelennek meg a gauche konformációban, mind az etanol, mind a TFE molekulák esetében. Ennek az az oka, hogy az oxigén szabad elektronpárja különböző módon terjed ki a gauche és a transz konformációban. Az OH nyújtási rezgési módus kb 32-34 cm⁻¹rel magasabb frekvenciánál jelenik meg a TFE molekula transz konformerében. Az etanol

Azt már korábban megmutatták, hogy az AIM (18) módszer alkalmas lehet H-kötések leírására (89,90). Vizsgálataink során, nem sikerült kötés kritikus pontot lokalizálni az O-H...F tartományban, és a molekulák az NBO módszer segítségével számított töltéseloszlása is igen hasonló volt a két konformer esetében. A Mayer és munkatársai (92,93) által kifejlesztett módszer segítségével, amelyben egy molekula teljes energiáját egy és két atomhoz tartozó járulékok összegére bontjuk, megmutattuk, hogy a F...H kölcsönhatás gyakorlatilag csak elektrosztatikus természetű (93). A vizsgált TFE és etanol dimerek szerkezetét az I.12. Ábrán mutatom be. Az etanol esetében, a korábbi eredményekkel megegyezően (94,95), négy nagyon hasonló kölcsönhatási energiájú konfigurációt találtunk, amely komplexeket a következő módon nevezhetjük el: transz-transz, gauche-gauche, transz-gauche, gauche-transz. Ezekben az elnevezésekben az első szó mindig a H-kötésben proton donorként résztvevő molekulára vonatkozik, míg a második a proton akceptor. Tíz különböző TFE dimert azonosítottunk, de ezekből csak a három legstabilabb, H-kötéssel rendelkező szerkezetet mutatjuk be. Megmutattuk, hogy TFE dimerek esetén a kölcsönhatási energia kb. 3-4 kJ/mollal nagyobb mint etanol dimerek esetén. Ez jó egyezést mutat azzal a kísérleti ténnyel, hogy a dimer képződési entalpiája nagyobb a TFE esetén. Ennek az az oka, hogy ezekben a TFE komplexekben a klasszikus H-kötéseken kívül F...HX (X: O, C) H-kötés is létezik. Ezen kötések létezését az elektronsűrűség topológia analízisén (AIM) alapuló vizsgálatok is alátámasztották (96). A vizsgálataink során találtunk olyan TFE molekulákból felépülő ciklikus dimert (I.12. ábra, D), ahol a molekulákat két F...H-O típusú H-kötés tartja össze. Az OH kötések nyújtási rezgéseinek eltolódása a kisebb hullámszámok felé kb. 140-160 cm⁻¹-nek adódott. A vizsgált dimerekre jellemző paraméterek az I.7.-I.8. táblázatban találhatók.

I.12. ábra. **a:** A vizsgált etanol dimer konfigurációk (**G**: gauche konformáció,**T**: transz konformáció, C: zöld,H: fehér, O: piros, H-kötés: szaggatott vonal, első molekula: H-kötés donor)



I.12 ábra. **b:** A dolgozatban elemzett TFE dimer konfigurációk (**A-C**: 3 legstabilabb TFE dimer, **D**: ciklikus dimer F...HO)

B.



A.

	- ΔE	-ΔΕ		r _{O-O}		r _{O-H}		r _{O-H}		
	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2		
t-t	20,8	22,9	2,88	2,86	1,91	1,89	3677	3755		
t-g	21,1	21,7	2,87	2,84	1,90	1,88	3677	3749		
g-t	20,1	21,9	2,83	2,87	1,93	1,90	3677	3748		
g-g	20,8	22,4	2,87	2,85	1,91	1,89	3675	3746		
G-etanol					0,963	0,961	3827	3888		
T-etanol					0,962	0,960	3844	3898		

I.7. táblázat. A vizsgált etanol dimerek néhány jellegzetes tulajdonsága. (-ΔE: kölcsönhatási energia (kJ/mol), távolság:Å, v: cm⁻¹, G/T-etanol: etanol gauche/transz konformerje)

Bázis: 6-311+G**

I.8. táblázat. A vizsgált TFE dimerek néhány jellegzetes tulajdonsága. (-ΔE: kölcsönhatási energia (kJ/mol), távolság:Å, v: cm⁻¹, G/T-TFE: TFE molekula gauche/transz konformerje)

	-ΔΕ		<i>r</i> ₀₋₀		r _{O-H}		$r_{\rm F-H}$		v(OH))
	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2
Α	21,5	21,3	2,85	2,86	1,88	1,89	2,35	2,40	3669	3723
В	24,7	24,1	2,86	2,85	1,91	1,90	2,28	2,28	3686	3729
С	20,8	23,9	2,88	2,89	1,94	1,95			3681	3735
D	9,2	11,4					2,11	2,16	3818	3872
G-TFE					0,963	0,963			3823	3881
T-TFE					0,961	0,960			3857	3913

Bázis: 6-311+G**

I.2.b. Neutrondiffrakciós vizsgálatok

H/D izotóp helyettesítéses neutrondiffrakciós módszerrel vizsgáltuk a folyékony TFE szerkezetét. Izotóphelyettesítést a TFE molekula összes deutériumán, illetve csak az alkoholos D-én (H_o) végeztünk. Ezekben az esetekben a nem helyettesített részt R-el illetve R'-vel jelöljük, amik a következőt jelenti: R': CF₃CO R: CF₃CD₂O.

Meghatároztuk a különböző csoport-csoport radiális eloszlásfüggvényeket, amelyek az I.13. ábrán láthatók. A H_0H_0 függvényt csak jelentős hibával tudtuk meghatározni, ahogy az az I.13. ábrán is látható. Ennek az oka, hogy H_0H_0 kis járulékot ad csak a mért

függvényekhez. Az RR és R'R' parciális párkorrelációs függvényeken, 1-2 Å közötti csúcsok szinte kizárólag a TFE molekulában előforduló intramolekuláris, míg ennél nagyobb távolságoknál levő csúcsok az intra-és az intermolekuláris távolságokról is szolgáltathatnak információt. Illesztési eljárás segítségével meghatároztuk a TFE molekula szerkezetét folyadékfázisban. Az RHo és R'H₃ parciális párkorrelációs függvények illesztési eljárás során azt mutatták, hogy a TFE molekulának átlagosan 1,6±0,12 H-kötéses szomszédja van. A H₃-H₃ parciális párkorrelációs függvény vizsgálatával megmutattuk, hogy a gauche:transz konformerek aránya kb. 60:40. Ebben az esetben a meghatározás bizonytalansága kb.10 % volt. A TFE szerkezetét folyadékban leíró paraméterek az I.9. táblázatban találhatók.

I.13. ábra. A neutrondiffrakciós mérésből és az MD szimulációból meghatározott parciális párkorrelációs függvények folyékony TFE esetében. (R':CF₃CO, R:CF₃CD₂O, MD: szaggatott vonal, pontozott: kísérlet, folytonos vonal: intermolekuláris a kísérletből)



I.9. táblázat A TFE molekulára jellemző intramolekuláris és intermolekuláris távolságok neutrondiffrakciós és röntgendiffrakciós kísérletből

	r _{CC}	r _{CO}	<i>r</i> _{CF}	r _{CH}	r _{OH}	G:T	ОН	n _{OX}
Röntgen(16)	1,52	1,40	1,36			50:50		8,0 ^a
Neutrondiffrakció	1,51	1,41	1,33	1,11	0,92	60:40	1,80	$1,61\pm0,12^{b}$

a: X:az OO és OF koordinációk alapján számolt,OO alapján számolt

I.2.c. Molekuláris dinamikai szimuláció

A Folyékony etanol és TFE szerkezetét vizsgáltuk molekuláris dinamikai szimulációk segítségével is. A molekulák eléggé flexibilisek, ezért mindkét esetben egy intramolekuláris mozgásokat is leíró modellt használtunk (97), amelyet úgy módosítottunk, hogy a TFE esetén a gáz fázisban meglevő gauche:transz konformer arányt (98:2) jól leírja. A H-kötéses szomszédok száma az OO parciális párkorrelációs függvény integrálása alapján a TFE esetén átlagosan 1,71-nek adódott, ami jól egyezik a neutrondiffrakciós mérésünkből kapott adattal. Megmutattuk, hogy a TFE esetén alkalmazott potenciálmodell alkalmazásával a szimulációból számolt radiális eloszlási függvény jó egyezést mutat az általunk meghatározott kísérleti adatokkal. A számolt és a mért radiális eloszlási függvények az I.11. Ábrán láthatók. Elemeztük a folyékony etanolban és TFE-ben kialakuló H-kötéses klasztereket, és megmutattuk, hogy mindkettőben elsősorban elágazásos, láncszerű szerkezetek találhatók. A számításaink szerint az f₃ komponens, ami a láncban levő elágazásokra jellemző, az etanol esetében lényegesen nagyobb mint a TFE esetében. A láncok átlagos hossza az etanol esetében kb. kétszer hosszabbnak adódott. (I.10. táblázat). A gauche:transz konformerek aránya a TFE esetében 70:30, míg az etanol esetében 51:49 volt. Az etanol esetében a számolt érték jól egyezik korábbi szimulációk eredményeivel (98,99) A transz konformerek arányának jelentős megnövekedése abból adódik, hogy a molekulák egy nyitottabb szerkezetben könnyebben képesek H-kötések létrehozására.

I.10. táblázat A folyékony TFE és etanol szimulációjából a H-kötéses klaszterekre számolt statisztikai mennyiségek. (H-kötés definició: $r_{OO} < 3,5$ Å and $\alpha_{OHO} > 130$ °, n_g : átlagos gélklaszter méret, n_{hb} : H-kötések száma, f_i :a molekulák azon része, amelyek átlagosan i H-kötéssel rendelkeznek)

	TFE	Etanol
f_0	0,09	0,05
f_1	0,35	0,24
f_2	0,53	0,59
f_3	0,01	0,1
<i>n</i> _{hb}	1,47	1,76
ng	5,1	11,4

I.3. 1,2-etándiol vizsgálata (S5)

Az 1,2-etándiol (EG) molekula az egyik legegyszerűbb modellje lehet a több OH csoportot tartalmazó, biológiailag is fontos molekuláknak (pl. cukrok, szénhidrátok). Az EG-t és a belőle képződő oligomereket a gyógyszeriparban, kozmetikai iparban, belső égésű motorok hűtővizében, stb. használják (100,101).

Az 1,2-etándiol molekula a szerves molekulák közül a legjobban hasonlít a vízre. Két hidroxil-csoportja van, és a hidrofób (CH₂) csoportok mérete viszonylag kicsi. Lényeges különbség azonban, hogy az EG molekula bizonyos konformációkban intramolekuláris H-kötést is képezhet. Az EG molekulának elvileg összesen 27 izomerje létezhet, mivel a molekula 3 lehetséges rotációs izomériát hordozó hellyel rendelkezik. Szimmetria megfontolások ezt az értéket azonban 10 különböző izomerre csökkentik.

Gázfázisban a molekula szinte kizárólag csak gauche konformációban van a C-C kötésre vonatkozólag. Az elektondiffrakciós és mikrohullámú mérések a tGg' és gGg' konformerek létét állapították meg (102,103). Ezen konformerek stabilitását az intramolekuláris H-kötések okozzák.

Kvantumkémiai számítások (104-108) szerint is ez a két konformer a legstabilabb, és az intramolekuláris H-kötések létét is kimutatták. Elektondiffrakciós mérések és kvantumkémia számítások azt mutatják, hogy az EG molekula analógjában, ahol az oxigént kénre cseréljük le, a tTt konformáció a legstabilabb (109). A szolvatációt kontinuum módon figyelembe vevő kvantumkémiai számítások szerint a nyitottabb xTy alakú konformációk gyakorisága megnövekszik (107,108). Folyadék fázisban elvégzett infravörös és Raman mérések az mutatják, hogy minden OH csoport H-kötésben van (110,111).

A folyékony EG szerkezetét molekuláris dinamikai szimulációval már különböző potenciál modellek segítségével vizsgálták (112-116). Az eredmények arra utaltak, hogy a folyadékban az EG molekulák egy H-kötésekkel összekötött hálót alkotnak. Ezen eredmény független volt az alkalmazott modelltől, azonban az EG molekula konformációs állapotát folyadék állapotban e modellek különböző módon jósolták (114-117). Az irodalomban nem találtunk röntgen-vagy neutrondiffrakciós mérést a folyékony EG-re.

I.3.a. Kvantumkémiai számítások

Meghatároztuk a 10 különböző konformációjú 1,2-etándiol molekula szerkezetét, rezgési módusait, egymáshoz viszonyított stabilitásukat B3LYP/6-31+G** módszerrel. Az eredményeink szerint, amelyek jól egyeznek az irodalomban korábban közöltekkel, a két legstabilabb konformáció a gGg' és a tGg' volt (I.14. ábra). A két konformer közötti stabilitási energia különbség csak 2,05 kJ/mol-nak adódott. Néhány, a gGg', a tGg' és a tTt-t jellemző szerkezeti, energetikai és rezgési mennyiség a I.11. táblázatban található. A két legstabilabb konformer esetén azon OH csoportok nyújtási rezgési frekvenciája, amelyek feltételezhetően intramolekuláris H-kötést alkotnak, kb 50-60 cm⁻¹ vörös eltolódást mutatnak a szabad (tTt konformációjú) OH rezgési frekvenciákhoz képest. Ez a tény egyértelműen arra utal, hogy itt egy gyenge intramolekuláris H-kötés létezik. Korábban ezt Csonka és mts. (118) elektronűrűség analízis segítségével mutatták ki.

I.14. ábra. Az 1,2 etándiol molekula két legstabilabb konformere: **A**: gGg', **B**: tGg' (intramolekuláris H-kötést szaggatott vonallal jelöltem)



А.



B.

	gGg'	tGg'	tTt'
v _{OH1}	3820	3851	3851
V _{OH2}	3785	3802	3851
r _{ОН1}	3,32	3,60	4,31
r _{ОН2}	2,38	2,39	4,31
r _{OO}	2,86	2,82	3,60
$\Delta E(kJ/mol)$	2,05	0	10,88

I.11. táblázat Az 1,2-etándiol molekula három konformerére jellemző paraméterek.

A távolságok Å-ben, a frekvenciák pedig cm⁻¹-ben szerepelnek

Vizsgálataink szerint a 3 legstabilabb 1,2-etándiol dimer H-kötéssel összekötött ciklikus szerkezeteket alkot. A kapott energiaminimum konfigurációk a I.15. Ábrán ezekre jellemző adatok a I.12 táblázatban találhatók. Megállapítottuk,hogy, hogy az intermolekuláris H-kötések kialakitása során az intramolekuláris H-kötések jelentősen torzulnak. A molekulák közötti erős H-kötések jelenlétére az OH rezgési módusok 100-400 cm⁻¹ nagyságú eltolódása is utal.

I.15. ábra. A három legstabilabb 1,2 etándiol dimer konfiguráció

(A: gGg'-gGg',B: tGg'-gGg',C: tGg'-tGg') Az intermolekuláris H-kötéseket szaggatott vonallal jelöltem.



I.12. táblázat. A vizsgált 1,2-etándiol dimerekben az OH frekvenciák eltolódása és intermolekuláris H-kötésekre jellemző távolságok. ΔE : a legsatbilabb dimerhez képesti energiakülönbség. (számítás: B3LYP/6-31+G*)

	А.	В.	С.		
	gGg'- gGg'	gGg'-tGg'	tGg'-tGg'		
ΔE kJ/mol	0,0	4,80	9,22		
	$\Delta v(cm^{-1})$				
О3-Н9	235	211	172		
O4-H10	246	338	229		
O13-H19	384	280	162		
O14-H20	101	150	353		
Intermolekuláris OO távolságok					
03—013	2,89	2,86	2,78		
04—013	2,76				
03—014			2,72		
04—014	2,83	2,86	2,89		

 Δv : frekvencia eltolódás a szabad OH csoport rezgési módusához képest

A. H kötés: O13-H19... O4,O13.. O3-H9.O14-H20...O4, B. O4-H10.. O14, O13-H19.. O3 C. O14-H20..O4, O3-H9..O14, O13-H19..O4

I.3.b. Röntgen-és neutrondiffrakciós mérések

Folyékony EG szerkezetét vizsgáltuk röntgen és neutrondiffrakciós módszer segítségével. A neutrondiffrakciós mérés esetén az izotóp szubsztitúciós módszert alkalmaztuk, ahol a helyettesítést vagy csak a hidroxil csoportok hidrogénjein, vagy a molekula összes hidrogénjén végeztük. Mindkét mérés esetén a radiális eloszlási függvényt az alkalmazott kísérleti korrekciók után a Pusztai és munkatársai által kifejlesztett MCGR (64) módszer segítségével határoztuk meg. Ez a módszer lehetővé teszi a Fourier transzformáció miatt fellépő vágási hibák minimalizálását. A röntgendiffrakcióból meghatározott teljes radiális eloszlás függvényt, illetve a parciális csoport- (R: CD₂OCD₂O) párkorrelációs függvényeket a I.16. Ábrán mutatom be. Illesztési módszer segítségével meghatároztuk az EG molekulára jellemző kötéstávolságokat, illetve a hidrogénkötést leíró paramétereket. Az eljárás során figyelembe vettük, hogy a röntgendiffrakciós eredmények csak igen kis súllyal tartalmazzák azokat a járulékokat, amelyekben a hidrogén is részt vesz. A H-kötésre jellemző OO járulékokat röntgendiffrakciós mérésből, míg az OH járulékokat neutrondiffrakciós mérésből határoztuk meg. A kapott eredményeink az I.13.-I.14. táblázatban találhatók.

Az I.13. táblázatból látható, hogy az EG molekulában az intramolekuláris távolságok nem túlságosan változnak meg a gázfázisú szerkezethez képest. Az RHo függvény illesztésénél a kívánt pontosságot csak akkor tudtuk elérni, ha feltételeztük egy intramolekuláris hidrogénkötés létét. A röntgendiffrakciós mérés eredménye azt mutatta, hogy az EG molekula O atomjainak átlagosan 4 szomszédja van kb. 2,78 Å távolságban. Az RHo függvény elemzése azt mutatta, hogy minden O átlagosan másfél H atomot lát kb. 1,8 Å távolságban. Ezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az EG molekula folyadékfázisában 3 intermolekuláris és 1 intramolekuláris hidrogénkötésben vesz részt.

I.16 ábra. Röntgendiffrakciós (A) és neutrondiffrakciós (B) teljes illetve csoport radiális eloszlásfüggvények. (R:CD₂OCD₂O, piros pont: mérés, fekete vonal: intra járulékok, kék vonal: intermolekuláris járulékok)





B.

r _{ij}	XD	ND	Gáz (ED)	Ab initio
O-H _O	0,89*	0,89	0,96	0,96
C-O	1,40	1,41	1,42	1,43
C-C	1,50	1,51	1,52	1,52
ОН ₀	2,43*	2,43	2,34	(>2,1)
СНо	2,43*	2,43	2,42	2,40
OO _{HB}			2,83	(~2,8)
C O	2,43	2,42	2,43	2,42

I.13. táblázat. Az illesztési módszer segítségével meghatározott intramolekuláris távolságok folyékony 1,2 etándiolban. (XD: röntgen, ND:neutron, ED: elektrondiffrakció)

A távolságok Å-ben értendők, Az illesztés során a * jelölt paraméterek állandók voltak

I.14. táblázat. Folyékony 1,2-etándiolban a röntgen és neutrondiffrakciós módszer segítségével meghatározott H-kötéseskre jellemző paraméterek

r_{ij} , (Å)	röntgen	neutron
$O \dots H_{HB}$	1,80*	1,80
n _{OH}	1,5	1,5
OH _O	2,43*	2,43
n _{OH}	1*	1
0O _{HB}	2,78	2,78*
n _{OO}	4,0	4,1

Az illesztés során a * jelölt paraméterek állandók voltak

I.4 Folyékony hangyasav vizsgálata (S6-S8)

A hangyasav a legegyszerűbb karbonsav. A molekulának két konformációja ismert a cisz és a transz, és mind a két konformer sík alkatú. A mérések és magas szintű kvantumkémiai számítások szerint is a cisz konformer kb. 15,8-16,0 kJ/mol energiával stabilabb, mint a transz és a rotációs gát nagysága kb. 57,2-57,6 kJ/mol.(119-121) A transz konformert spektroszkópiai módszerekkel is kimutatták már (119). Elektondiffrakciós

mérések szerint a gáz fázisban ciklikus dimereket alkot, ahol a molekulákat hidrogénkötések tartják össze (122) . Ennek a dimernek a képződési energiája kb. 54,0-62,0 kJ/mol (123,124) Ezt a hangyasav dimert számos esetben tanulmányozták kvantumkémiai módszerekkel, aminek az egyik oka az volt, hogy a proton vándorlás jelensége jól tanulmányozható ebben az esetben (125-129).

Szilárd fázisban, 10^5 Pa nyomáson, sokáig azt hitték, hogy három módosulata létezik. Az α (130) a $\beta_1(131, 132)$ és a β_2 (133) fázis. Röntgen és neutrondiffrakciós szerkezet meghatározás csak a β_1 fázisra létezik, amelyben a molekulák mindegyike cisz konformációban, van és végtelen, H-kötésekkel összekötött lineáris láncokat alkotnak. A láncok közötti kölcsönhatást C-H...O típusú H-kötések biztosították. Az α és a β_2 fázis feltételezése csak spektroszkópiai méréseken alapult, amit később diffrakciós módszerekkel nem tudtak igazolni. Nagy nyomáson(4-5 GPa) egyes diffrakciós vizsgálatok alapján egy új szilárd fázis jelenlétét tételezik fel (134), amelyben cisz és transz konformációjú molekulák is előfordulnak, míg mások szerint a kristályrács alapvetőleg nem változik meg, csak a Hkötések kovalens jellege növekszik meg kb. 20 GPa nyomáson (135,136)

A karbonsavak közül kristályos fázisban még az ecetsav és a glikolsav alkot láncszerű szerkezetet. A többi karbonsav kristályszerkezetének kialakítását a ciklikus dimer szerkezetek határozzák meg.

A folyékony hangyasav szerkezetét korábban is vizsgálták röntgen és neutrondiffrakciós módszerekkel (137-141). Ezek a munkák a lineáris lánckonfiguráció előfordulását valószínűsítették azonban a röntgendiffrakciós munka egy egyensúlyt tételezett fel a ciklikus és láncszerű szerkezetek között. Egyes neutrodiffrakciós munkák feltételezték, hogy folyadékállapotban az OH kötés 50 fokkal kifordul a molekula síkjából (139,140), míg mások evvel az állítással nem értettek egyet (141). Folyadék állapotú ecetsav esetében a neutrondiffrakciós vizsgálatok szerint a ciklikus dimer konfiguráció fordul elő nagy valószínűséggel, míg a láncszerű struktúrák létezését kizártnak találták (142). A spektroszkópiai (143,143) és NMR (145,146) mérések egy láncszerű szerkezet létét támasztották alá.

Klasszikus molekuláris dinamikai szimuláció alkalmazásával korábban kimutattam (147), hogy az irodalomban Jorgensen és munkatársai (148) által bevezetett potenciálfüggvények használata esetén a szimulációból számolható és kísérletileg is mérhető mennyiségek (szerkezeti függvény, diffúziós állandó, reorientációs idő) nagyon eltérnek egymástól. Jedlovszky és mts. új potenciálparamétereket határoztak meg kvantumkémiai számítások alapján (149-150). Ezzel a paraméterhalmazzal elvégzett Monte Carlo (149, 150)
és molekuláris dinamikai szimulációk (151) eredményei lényegesen jobb egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, mint az én korábbi számításaim. Az ő eredményeik arra utaltak, hogy a molekuláknak kb. 7 % alkot a gázfázisúhoz hasonló ciklikus dimer szerkezetet. Az ő modelljük szerint a folyékony hangyasavban rövid, gyakran elágazó szerkezetű, H-kötéssel összekötött láncok találhatók, amelyeket gyenge CH..O kötések tartanak össze és alakítanak ki. Ezáltal egy a folyékony víz szerkezetének leírásakor már megismert, az egész térfogatra kiterjedő hidrogénkötéses háló jön létre. A polarizáció hatását is figyelembe véve Ramon és mts (152) szintén rövid H-kötéses láncokból álló molekula-aggregátumokkal jellemezték a folyékony hangyasav szerkezetét. Chelli és mts. folyékony hangyasav szerkezetét vizsgálták Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimuláció segítségével, és arra a következtetésre jutottak, hogy a szerkezetet alapvetően a ciklikus dimerek határozzák meg. (153)

I.4.a. Folyékony hangyasav szerkezetének vizsgálata Reverse Monte Carlo szimulációval. (S6)

Korábban elvégzett röntgendiffrakciós (147) és neutrondiffrakciós mérések (141) felhasználásával Reverse Monte Carlo (RMC) (64) szimuláció segítségével vizsgáltuk a folyékony hangyasav szerkezetét. A szimulációs dobozban, amelynek méreteit a makroszkopikus sűrűség és a molekulasúly határozza meg, 512 hangyasav molekulát reprezentáló részecskét helyeztünk, azaz 2560 atomot helyezünk el. Ez annyit jelent, hogy egy hangyasav molekulát 5 szórócentrumból álló, a molekula flexibilitását is figyelembe vevő modellel írtunk le. Az illesztéssel kapott szerkezeti függvények összehasonlítása a kísérletileg mérhető függvényekkel a I.17. Ábrán látható. Az egyezés kitűnőnek tekinthető. Az RMC szimulációból, mivel itt a konfigurációk sokasága áll rendelkezésünkre, a molekulára jellemző geometriai paraméterel, kötésszögek, diéderes szögek stb., meghatározása nem túlságosan nehéz feladat.

 I. 17. ábra. Folyékony hangyasav szerkezeti függvénye fordított Monte Carlo szimulációból és kísérletből (A: röntgendiffrakció, B: neutrondiffrakció; piros kereszt: kísérlet, fekete vonal: RMC)



Az OCO, COH valamint a OCO sík és az OH kötés szögére jellemző szögeloszlások a I.18. Ábrán láthatók. Az OCO és COH szögleoszlások maximális értéke 125,8 és 102,3 foknál található, amely értékek jó egyezést mutatnak a szilárd és gázfázisban mért értékekkel. A harmadik szög, amely az OH kötés molekula síkjából való kifordulását méri, elég széles eloszlást mutat, de maximum értéke 0,0 fok körül található (ekkor a molekula minden atomja egy síkban van). A mi eredményeink nem támasztják alá Bertagnolli és mts (139, 140) véleményét, hogy az OH kötés átlagosan 50 fokkal kifordul a síkból, hiszen ekkor az eloszlásfüggvény maximumának 50 fok körül kellene lenni. Mi ilyent nem tapasztaltunk. A szimulációból számolható parciális párkorrelációs függvények a I.19. ábrán láthatók

I.18. ábra. A folyékony hangyasav molekuláinak geometriája jellemző eloszlásfüggvények RMC szimuláció alapján. (fekete vonal: O=C-O \angle , kék vonal: C-O-H \angle , piros vonal : O-H kötés és a molekula O=C-O atomjaival definiált síkjának szöge)



I.19. ábra. Folyékony hangyasav néhány parciális párkorrelációs függvényei fordított Monte Carlo szimulációból.



Az RMC szimulációs számítások szerint egy molekulának kb. átlagosan két H-kötéses szomszédja van. A számításaink kéttípusú H-kötés létét mutatták ki, amelyek kb. 2:1

arányban fordulnak elő. A gyakoribb típus az, amikor a H-kötés a karbonil O és a H_o között jön létre, míg a másik típus az, amikor alkoholos O és a H_o között. A H-kötésre jellemző szögeloszlások, amelyek a H-kötés linearitására (O-H...O_{minden}), illetve planaritására jellemzők a I.20 Ábrán láthatók. Ebben a eloszlásban csak azokat a molekulapárokat számoltuk bele, ahol az O-H...O_{minden} távolság kisebb mint 2,5 Å. Az I.20 Ábrából látható, hogy a H-kötés linearitására jellemző függvény, noha maximum hellyel rendelkezik 180 foknál, egy meglehetősen széles eloszlással rendelkezik. A H-kötés szögének várható értéke 130 fok körüli. A H-kötés definícióját felhasználva megvizsgáltuk, milyen típusú molekula aggregátumok találhatók a szimulációs dobozban. Az eredményeink a I.15. táblázatban láthatók.





Ezekből az adatokból következik, hogy lehetséges olyan konfigurációk halmazát előállítani, amelyből számított szerkezeti függvények jól egyeznek a kísérletivel és a folyékony hangyasav szerkezetét elágazásokat is tartalmazó, nem túl hosszú hidrogénkötésekkel összekötött láncok jellemzik.

Az előállított konfigurációk halmaza lehetővé tette, hogy olyan neutron diffrakciós mérések eredményére tegyünk jóslást, amelyek addig még nem léteztek (pl. DCOOH, DCOO0), amelyeket később el is végeztünk. Ezeket az eredményeket a következő fejezetben tárgyalom.

Θ(O-HO)	110°	120°	135°	150°
f ₀	0,12	0,17	0,32	0,61
\mathbf{f}_1	0,33	0,38	0,44	0,32
f_2	0,31	0,28	0,18	0,06
f_3	0,15	0,11	0,04	0,01
f_4	0,05	0,04	0,01	0,00
Ns	7,0	5,1	3,2	2,4
n _{HB}	1,73	1,5	0,97	0,47

I.15 táblázat. A különböző számú H-kötésben levő molekulák frakciói (f_i), hálóméret (N_s) és átlagos H-kötésszám (n_{HB}) különböző Θ (O-H...O) kötésszögdefiniciók mellett .

I.4.b. Folyékony hangyasav vizsgálata neutrondiffrakcióval izotóphelyettesítéses módszer segítségével. (S7)

Neutrondiffrakciós mérést hajtottunk végre folyékony hangyasavon, abból a célból, hogy meghatározzuk a következő parciális párkorrelációs függvényeket (RR,RH_o, és H_o,H_o), ahol az R a DCOO csoportot jelöli. Négy mérést végeztünk, a következő összetételű mintákkal: DCOOD, DCOO $(D_{0.36}+H_{0.64})(DCOO0)$, DCOO $(D_{0.72}+H_{0.28})$ (DCOO+H), DCOOH. A feldolgozás során a mérési adatokat korrigáltuk az abszorpcióra, a többszörös szórásra. Az abszolút szórási egységekre való áttérést vanádium (6 mm henger) mintával történő mérés segítségével tettük meg. Az adatok további feldolgozásakor a Pusztai és mts. által kidolgozott MCGR programcsomagot (154) használtuk. A mérésből illetve az illesztési eljárásból kapott szerkezeti függvények a I.21.A Ábrán láthatók. Az egyezés kitűnő. A meghatározott parciális párkorrelációs függvények a I.21.B Ábrán láthatók. Ezek a függvények lehetőséget nyújtanak nekünk a hangyasav molekula szerkezetének, a H-kötéses szomszédok számának, valamint az O...H kötés hosszának meghatározására. Annak az eldöntésére, hogy a folyadékfázisban cisz vagy transz konfiguráció létezik-e, a mérés nem alkalmas, mivel a két konformer között lényeges különbség csak a H₀-D_f, illetve a H₀-O₂ távolságokban van (ezek a távolságok jó közelítéssel felcserélődnek a két konformerben) és a D és O szórási erőssége nagyon hasonló. Az NMR vizsgálatok a cisz konformer létét bizonyították folyadék állapotban (145,146).

I.21. ábra. **A.** A folyékony hangyasav neutrondiffrakciós szerkezeti függvénye mérésből és MCGR illesztési módszerből (folytonos vonal: MCGR, kereszt: mérés). **B**. Az RR és RH parciális párkorrelációs függvényei. (R:DCOO)



Kvantumkémiai módszerrel (B3LYP/6-311+G**) megvizsgáltuk, hogy a Bertagnolli és mts.(139,140) által kapott elrendeződés, amelyben az OH kötés 50 fokos kitérése a síkból, mennyivel kevésbé stabil, mint a cisz konformer. Az alkalmazott módszerrel kapott energiakülönbség (19,2 kJ/mol) és rotációs gát nagysága (56,4 kJ/mol) jól egyezett azokkal az értékekkel, amelyet magasabb rendű kvantumkémia számítások segítségével kaptak (121). Megmutattuk, hogy a torzult geometriájú molekula a kialakuló H-kötések energiáját nem változtatja meg jelentősen, ami arra utal, hogy a H-kötések kialakulása nem magyarázhatja a molekula ilyen mértékű torzulását.

A I.21.B Ábrán bemutatott RR parciális párkorrelációs függvényen az első csúcs, kb. 1,15 Á-nál a CD_f, C=O₂, C-O₁, míg a második csúcs 2,05 Á-nál a D_f..O₁, D_f..O₂ és az O₁..O₂ intramolekuláris távolságokról tartalmaz információt. Az RH függvényen a kb. 0,95 Á-nél látható csúcs az O-H kötéstávolságról, míg a második 1,8 Á-nél látható csúcs a H-kötésről, illetve a C–Ho intramolekuláris távolságokról szolgáltat információt. A 2,7 Á-nál lévő csúcshoz a H_f..H_o és O₁..H_o intramolekuláris távolságok adnak járulékot. A meghatározott intra és intermolekuláris távolságok és koordinációs számok a I.16. táblázatban találhatók. Ezekből az adatokból is látható, hogy a folyadékban a hangyasav molekula szerkezete nem

változik meg lényegesen a gáz fázishoz képest. Az átlagos OH koordinációs szám 0,9 volt, ami 1,8 H-kötéses szomszédot eredményez. A H_oH_o parciális párkorrelációs függvényt (I.22 ábra), amely a mért függvényekhez csak igen kis járulékot ad csak igen nagy pontatlansággal lehet meghatározni.

I.22 ábra. H_o-H_o parciális párkorrelációs függvény neutrondiffrakciós mérésből meghatározva.



I.16 táblázat. A hangyasav molekula szerkezetére jellemző intramolekuláris távolságok és szögek gáz, folyadék és szilárdfázisban

módszer	ab initio	Elektron	Neutron	Röntg.	Neutron	Neutron
Ref.	(121)	(122)	(132)	(147)	(139)	saját
C=O	1,208	1,22	1,23	1,18	1,19	1,19
C-O	1,33	1,32	1,38	1,36	1,31	1,32
О-Н	0,978	1,03	1,03	1,0	0,94	0,94
С-Н	1,078	1,10	1,10	1,10	1,08	1,07
OCO∠	125,9	126	116	125	118	127
COH∠	106,9	107,8			115	108
ОН	1,702	1,72			1,82	1,78

Amennyiben a vizsgált rendszerben a ciklikus dimerek száma jelentős lenne, akkor ezen a függvényen 2,8 Å közelében jelentős járulék volna látható. Ilyent a I.22. Ábrán, a meghatározás nagy bizonytalansága mellett sem tapasztalunk. Ezáltal kijelenthetjük, hogy a ciklikus dimerek száma a folyadékban valószínűleg minimális. Ezek mérések szolgáltak alapul a Jedlovszky és mts. által kifejlesztett új potenciálmodell tesztelésére is. Az összehasonlítás azt mutatta, hogy az új potenciálmodellel elvégzett szimuláció lényegesen jobb egyezést szolgáltat a kísérlettel, mint a korábbi általunk is használt OPLS (147) modell. A RMC szimuláció segítségével jósolt mérési eredmények szintén kielégítő egyezést mutatnak a valódi méréssel (I.23. ábra).

I.23. ábra. A folyékony hangyasav teljes radiális eloszlásfüggvénye különböző izotópösszetétel esetén klasszikus molekuláris dinamikai, *ab initio* MD, RMC szimulációból és neutrondiffrakciós mérésből. (0,64 HCOOD + 0,36 DCOOD)



I.4.c. Car – Parrinello szimuláció (S8)

A molekuláris rendszerek Monte Carlo vagy molekuláris dinamikai szimulációja esetén, az egyik leglényegesebb kérdés, hogy az alkalmazott potenciálmodell jól írja-e le a vizsgált rendszer viselkedését a meghatározott állapotában. Erre a problémára szolgáltat egy új eszközt az ab initio molekuláris dinamikai szimulációk egy fajtája a Car-Parrinello molekuláris dinamika (CPMD), ahol a molekulák közti kölcsönhatást sűrűségfunkcionál

elmélet segítségével írjuk le. Ebben a sémában a klasszikus dinamikai mozgásra a valódi kvantumdinamika helyett fiktív elektrondinamikával van csatolva egy speciális energiakifejezésen keresztül. А számítási csökkentése miatt igény csak а vegyértkéelektronokat vettünk számításba és a belső és a vegyértékhéjak kölcsönhatását pszeudopotenciálokkal írtuk le. A módszer alkalmazása, minden esetben gondos előtanulmányokat követel. Ezek magukba foglalják az ismert konformációjú monomerek energetikai tulajdonságainak, a molekulákból geometriai és képződött dimerek tulajdonságainak tanulmányozását. A számításokat minden esetben célszerű magasabb rendű kvantumkémiai számításokkal is összehasonlítani.

Mi jelen esetben a BLYP funkcionált használtuk, és a síkhullám bázist 70 Ry-ig fejtettük ki.

A hangyasav cisz és transz konformerére és néhány már ismert, Turi (125) által leírt H-kötéses szerkezetre vonatkozó adatok a közölt cikkünk kiegészítő anyagában megtalálhatók. A vizsgált szerkezetek rajza a I.25. Ábrán látható. Megállapítottuk, hogy a cisz és transz konformer közötti energiakülönbségét, illetve a monomerekre vonatkozó geometriai paramétereket jól írja le az alkalmazott funkcionál illetve síkhullám bázis.

I.25. ábra. Néhány optimált hangyasav dimer geometria. (A feltételezett H-kötéseket pontozott vonallal jelöltem)

II.

III.



A számításaink azt mutatják, hogy a ciklikus dimert alkotó molekulák kölcsönhatási energiája 58,0 kJ/mol ami jó egyezést mutat a kísérleti értékkel (56,0-58,0 kJ/mol) illetve más magasabb szintű kvantumkémiai számítások eredményével(56,0-60,6 kJ/mol) (128-130). A Chelli és mts. (153) által végzett vizsgálat szerint, a ciklikus dimer kölcsönhatási energiája kb. 77,3 kJ/mol, ami lényegesen nagyobb, mint az általunk számolt érték. A második legstabilabb dimer (III. dimer) esetén, amelyben a molekulákat egy O-H...O és egy C-H..O kölcsönhatás tartja össze a mi és Chelli és mts. (153) által számolt kölcsönhatási energiák igen hasonlóak.

A stabilabb monomerre és a vizsgált dimerekre jellemző O-H és CH rezgési frekvenciák a I.17. táblázatban láthatók. A III. dimer esetén, amely szerkezet egyébként szilárd fázisban valósul meg, jól látható az OH frekvenciák kisebb(vörös), illetve a CH frekvenciák nagyobb (kék) frekvenciák felé történő eltolódása. A VIII számú dimer esetén, amelyben két CH...O típusú H-kötés található a C-H frekvenciák kék eltolódása még jobban értelmezhető. Az eredetét a CH...O kötés kék eltolódásának már számos kutató vizsgálta (155,167). Napjainkra az a vélemény alakult ki, hogy a rezgési frekvenciák vörös és a kék eltolódását is ugyanazok a kölcsönhatások határozzák meg.

I.17. táblázat. A vizsgált hangyasav dimerekben az OH és CH frekvenciák eltolódása BLYP/aug-cc-pvTZ és BLYP/TM (síkhullám bázis, 70 Ry) alkalmazása esetén.

	Monomer	II.	III.	IV	V	VIII
	2590	2220	2593	2602	2404	2596
BLYP/a			2330	2484	2352	
BLYP/TM	2537	2078	2561	2545	2433	2548
			2298	2444	2352	
Kís.	2631	2068				

v	(0-	H)
---	-----	----

v(C-H)

	Monomer	II.	III.	IV	V	VIII
BLYP/a	2199	2152	2188	2197	2210	2227
			2243	2242	2188	
BLYP/TM	2214	2224	2189	2220	2208	2240
			2250	2257	2234	
Kís.	2231	2210				

a. aug-cc-pVTZ, frekvenciák: cm⁻¹

Formiát anion-cisz hangyasav komplex esetében, ahol a kölcsönhatási energia egy igen erős H-kötésre utal vizsgáltuk a proton vándorlás jelenségét. A komplexre számolt jellegzetes adatok a I.18. táblázatban találhatók. A rendszeren 100 K hőmérsékleten végrehajtott *ab initio* molekuláris dinamikai szimuláció eredményei (tulajdonképpen ez egy stabilitás vizsgálat) arra utalnak, hogy a H atom gyakorlatilag teljesen szabadon mozog a két molekula között, ahogy ezt a I.26. Ábrán be is mutatom.

I.18 táblázat. Hangyasav-formát anion dimerek optimált geometriájú állapotaira jellemző geometriai és energetikai (- ΔE) paraméterek BLYP/aug-cc-pvtz és BLYP/TM számításokból. a. **cisz hangyasav-formát anion**

	Blyp/a	100 _{TM}
OCO	129,4	128,7
ОН	1,33	1,33
C-O _h ,	1,30,1,23	1,299,1,242
C=O2	1,30,1,23	1,31,1,236
01-Н	1,23	1,165)
00	2,45	2,46
- ΔE	26,9	23,2

a: aug-cc-pvtz, TM: 100 Ry

b. transz hangyasav-formát anion

	BLYP/a	BLYP/TM
OCO	128,4	128,4
ОН	1,47	1,48
C-O _h ,	1,321,1,231	1,332,1,251
C=O2	1,249,1,286	1,232,1,288
O _h -H	1,07	1,062
00	2,53	2,54
-ΔE	33,41	31,01

Távolságok Å-ben és energiák: kJ/molban

A folyékony hangyasav CPMD szimulációjában 32 DCOOD molekulát használtunk, amiket egy kocka alakú dobozban helyeztünk el, amelynek oldaléleinek hosszát a makroszkopikus sűrűség határozta meg. Az alkalmazott időlépés 0,144 fs volt, míg a szimuláció teljes hossza 1 ps egyensúlyozó lépés után, kb. 6 ps volt. A szimulációt mikrokanonikus sokaságon végeztük el.

A szimulációs dobozban levő molekulák geometriája csak nagyon kis mértékben változott meg (CO2 és az OH kötés megnyúlik kb. 0,02 Å-mel, CO2 kötés 0,01 Å-al rövidebb lesz.). A molekulák geometriája jó közelítéssel síknak tekinthető, amely tény nem támasztja alá Bertagnolli és mts. (139, 140) állítását, amely szerint az OH kötés 50 fokkal kihajlik az O=C-O síkból. Ezek a molekula geometriájával kapcsolatos eredmények a saját diffrakciós méréseinkből levonható következtetést támasztották alá.

I.26. ábra. Cisz hangyasav-formát anion esetén a totál energia és O1–H és O2...H távolságok változása az idő függvényében ab initio MD számítás esetén (T=100 K, időlépés: 0,1 fs)



A szimuláció végeztével az eredmények analizálását a parciális párkorrelációs függvények kiszámításával kezdtük. A szerkezetre jellemzőbb pcf-ek a I.24. Ábrán láthatók és a leolvasható és számolható lényeges adatokat a I.19. táblázat tartalmazza.

	r _{max}	g(r _{max})	r _{min}	G(r _{min})	N(r _{max})	N(r _{min})
CC	4,32	2,01	5,70	0,69	4,7	12,4
CO2	3,42	1,77	4,22	1,03	1,3	4,2
CHo	2,57	1,11	3,18	0,57	0,3	1,1
0202	3,42	1,85	5,02	0,81	1,4	7,6
0201	2,67	1,65	3,23	0,88	0,4	1,9
О2НО	1,68	3,29	2,42	0,21	0,3	0,9
O2H2	2,57	0,84	3,47	0,68	0,4	1,7
O _h H _O	1,92	0,18	2,37	0,11	0,01	0,1

I.19. táblázat. Folyékony hangyasav *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációja esetén számolt parciális párkorrelációs függvények néhány jellegzetes paramétere.

A távolságok Å-ban értendők, rmin, rmax: min. és maximumhely, N(rmin), N(rmax): koordinációs szám.

Az I.27. Ábrán összehasonlításképpen klasszikus MD szimulációból (151) származó eredmények is szerepelnek. A O2-Ho parciális párkorrelációs függvény első kifejezett csúcsa, amely 0,05 Å-al kisebb távolságoknál jelenik meg mint klasszikus szimulációk esetén, egyértelműen a H-kötés jelenlétére utal. A számolt koordinációs szám kb. 0,9. Az RMC szimulációból az összes H-kötések kb. 1/3 része az O1-Ho típusú volt, itt ez az arány csak kb. 1/10 rész. A klasszikus MD szimuláció esetén az arány kb. 1/7 volt. A korábban a klasszikus szimulációkban és kristályszerkezetben kimutatott CH..O2 H-kötésre utaló jelet láthatunk az O2-Hf parciális párkorrelációs függvényen 2,57 Å körül.

Amennyiben az OH...O illetve CH...O kötések irányítottságát vizsgáljuk akkor erre az OH...O és CH...O szögeloszlások szolgálhatnak, amelyekben csak azokat a molekulapárokra számoltunk bele ahol az O...Ho és O...Hf távolág kisebb, mint egy előre meghatározott érték.(2,5 Å és 2,5 Å) Az eloszlások a I.28. Ábrán láthatók. A CH...O szögeloszlás esetén az ideális lineáris elrendeződéstől való eltérés meglehetősen nagy. Az OH...O szögeloszlás esetén a lineáristól való eltérés lényegesen kisebb, mint az előző esetben.

I.27. ábra. Folyékony hangyasav klasszikus molekuláris dinamikai (34) és ab initio molekuláris dinamikai szimulációjából számolt parciális párkorrelációs függvények (piros vonal: klasszikus molekuláris dinamika. fekete vonal: *ab initio* MD)



I.28. ábra. A hidrogénkötésre jellemző szögek koszinuszának valószínűségi eloszlása (fekete vona: O–H–O szög, piros vonal: C–H–O szög)



A rendszerben létrejövő, H-kötésekkel összekötött, szupramolekuláris szerveződések vizsgálatát Geiger és mts. (157) által víz esetén kidolgozott módszer szerint végeztük el. Ebben az analízisben két molekulát H-kötésben levőnek tekintünk, ha az O...H_y (y:O vagy C) távolság kisebb, mint 2,5 Å és az O...H_y szög kisebb, mint egy előre meghatározott érték. A rendszerben létrejövő szupramolekuláris szerveződésekre jellemző mennyiségek a I.20. táblázatban találhatók. A táblázatból kiderül, hogy a szimulációs dobozban lévő rendszerben a molekulák elsősorban H-kötésekkel összekötött elágazó láncokat alkotnak. A mi esetünkben a ciklikus dimerek mennyisége kb. 12-14 % volt ami kb. 10 % kisebb , mint a Chelli és mts. (153) által közölt érték. Ennek az oka valószínűleg abban rejlik, hogy az ő esetükben a ciklikus dimer szerkezet esetén a kölcsönhatási energia lényegesen nagyobb.

I.20. táblázat. A különböző számú H-kötésben levő molekulák frakciói, hálóméret, átlagos gél kluszter méret és átlagos H-kötésszám különböző $\Theta(O-H...O)$ kötésdefiníciók mellett .

a. Csak O-H...O típusú H-kötés

b. Csak C-H...O típusú H-kötés

c. OH...O és CH...O típusú H-kötés

a.

α	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4
130	0,025	0,23	0,57	0,15	0,01
	(0,02)	(0,265)	(0,558)	(0,142)	(0,01)
150	0,099	0,358	0,457	0,083	0,00

	n _{hb}	n	ng	n _c
130	1,87	6,45	7,54	2,93
	(1,85)			
150	1,57	3,28	4,35	0,16

Hidrogén kötés definició: O2-Ho,O_h-Ho < 2.5 Å és OHO $> \alpha$

b.

Hidrogén kötés definició C-H2...O < 2,5 Å and CHO > α

α	f0	f_1	f_2	f_3	f_4	n _{hb}	n	ng
130	0,409	0,451	0,12	0,023	0,015	0,77	1,63	2,81

Hidrogén kötés definició : O2...Ho,O_h...-Ho < 2,5 Å és OHO $> \alpha$,és C-H2...O < 2,5 Å és CHO > α

α	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4	n _{hb}	n	ng
130	0,008	0,098	0,442	0,354	0,087	2,43	28,71	29,05

A szimulációból számolható, neutrondiffrakcióval általunk megmért izotópösszetételek esetén, a radiális eloszlásfüggvények összehasonlítását I.23. Ábrán mutatom be. Megállapítható, hogy mind a CPMD mind az új klasszikus szimulációkból számolt eloszlásfüggvények meglehetősen jó egyezést mutatnak a kísérlettel.

A szimulációk lehetőséget biztosítanak számunkra, hogy a molekulák mozgására jellemző mennyiségeket is tanulmányozhassunk, illetve kísérletek eredményeivel is összehasonlíthatjuk a számolt eredményeket. Az egyik ilyen mennyiség az Einstein összefüggés segítségével számolt diffúziós állandó. A kísérleti érték ebben az esetben folyékony HCOOD esetén 293 K-en 1,04·10⁻⁵ cm²/s (145), míg számított diffúziós állandó 1,26·10⁻⁵ cm²/s volt. Az eltérés 20% körüli, ami elfogadható. Itt meg kell jegyeznem, hogy már korábban is kimutatták, hogy a diffúziós állandó értéke jelentős mértékben függhet a rendszer méretétől és s szimulációs időtől is. A számolás bizonytalanságát egy kissé tovább fokozza az a tény is, hogy víz CPMD szimulációja esetén a számított diffúziós állandó több mint egy nagyságrenddel kisebbnek bizonyult, mint a mért érték.

A molekulák rotációs mozgását az OH vektor elfordulásának vizsgálatával tanulmányoztuk A számolt korrelációs függvények (P1: elsőrendű Legendre polinom, P2: másodrendű Legendre polinom) a I.29. Ábrán látható. A P2 függvény lefutás Debye-típusú ezért a mozgást hosszabb időtartamok esetén jellemezhetjük egy korrelációs idővel. Mi erre az értékre (τ_2) 5,07 ps kaptunk , ami jól egyezik az NMR mérésekből kapható értékekkel (4,2-6,5 ps). A korábbi OPLS szimuláció esetén ez az érték 12,5 ps volt, ami lényegesen nagyobb, mint a kísérleti adat. Minarik és mts. (151) által elvégzett klasszikus szimulációk, ahol az újonnan javasolt potenciálmodellt használták, τ_2 -re 3,8 ps korrelációs időt számolt.

Az autokorrelációs függvények használata lehetővé teszi számunkra a H-kötés élettartalmának becslését is. Ezt a módszert a 90-es évek elején először Gubbins és munkatársai (158) alkalmazták folyékony metanolban a H-kötés élettartalmának a vizsgálatára.

c.

Azóta ezt a módszert többen módosították, és mi a Star és mts (159) által kidolgozott módszert alkalmaztuk. A számolt korrelációs függvény a I.30. Ábrán látható. A H-kötés életidejére mi kb. 4,5-5,5 ps körüli értéket kaptunk. Etanol esetében klasszikus szimulációk szerint ez az érték kb. 3,5 ps-nek adódott.

I.29. ábra. A hangyasav molekulában az OH vektor relaxációjára jellemző korrelációs függvények. (P1: első Legrende polinom, P2: második Legrende polinom, idő: fs)



I.30. ábra. Két hangyasav molekula közötti hidrogénkötés-élettartam autokorrelációs függvényei különböző H-kötés definiciók esetén (α: O–H–O szög)



I.5. Folyékony acetonitril szerkezete (S9)

A folyékony acetonitrilt (AN) széles körben használják a kémiai iparban, mint nagy dipolusmomentummal rendelkező (3,93 D) aprotikus oldószert. Szilárd állapotban két különböző kristályszerkezettel rendelkező formája ismert, attól függően mekkora a hőmérséklet. A két különböző kristályszerkezet között az átalakulás 216,9 K-en történik. A magasabb hőmérsékletű α fázisban (160,161) a molekulák egy CH₃CN...CH₃CN szerű (fejláb) elrendeződésű láncokat alkotnak, amelyeket 4 evvel párhuzamos ellentétes irányítottságú lánc veszi körül. Az alacsonyabb hőmérsékletű β fázisban (161,162) az antidipólus beállás megszűnik (I. 31 ábra).

I.31 ábra. Az acetonitril két különböző kristályszrekezete (a: α fázis b: β fázis, [102] és [100] nézet, (Ábrát a (161) irodalomból vettem)



A folyékony AN szerkezetét már számos esetben vizsgálták röntgen és neutrondiffrakciós technikákkal (163-168). Ezekhez a kísérletekhez számos szerző a szilárd fázisban megismert α fázisra emlékeztető modellt alkotott a folyadék szerkezetének leírására (166,167). Ezekben a modellekben az a közös, hogy feltételeztek a folyadék szerkezetben egy hosszútávú rendezettség létét. Más szerzők munkáikban arra mutattak rá, hogy lehetséges a folyékony AN szerkezetét olyan modellekkel leírni, amelyben a rendezettség csak a legközelebbi szomszédokra igaz (168,169).

Az integrálegyenlet számítások azt mutatják, hogy az AN molekulák közötti kölcsönhatást csak rövidtávú erőkkel reprezentáljuk (diszperziós kölcsönhatás) akkor a számolt szerkezeti eredmények (totál párkorrelációs függvények) jó egyezést mutatnak a diffrakciós kísérletek eredményeivel (170, 171).

A korábbi molekuláris dinamikai (172,173) és Monte Carlo szimulációk (174-176) arra utaltak, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak a legközelebbi szomszédok elrendeződésére van jelentős hatás. Bertagnolli és mts. röntgen és neutrondiffrakciós (165) adatok felhasználásával meghatározták a folyékony AN néhány alacsonyrendű orientációs korrelációs függvényét (177-179). Eredményeik arra utaltak, hogy ezek a korrelációk kb. 10 Á távolságig kimutathatók. Az irodalomban nem találtunk összehasonlítást a kísérletileg mérhető és a szimulációkból számolt intermolekuláris totál radiális eloszlásfüggvények között.

A dolgozat jelen fejezetében a vizsgálat egyik fő célja az volt, hogy megvizsgáljuk a dipólus-dipólus kölcsönhatásokra jellemző szerkezet milyen távolságig jelennek meg a folyadékban. Másik fontos célként tűztünk ki magunk elé, hogy az alkalmazott potenciálmodell jóságát teszteljük diffrakciós kísérleti adatokkal szemben.

I.5.1 Folyékony acetonitril szerkezete: molekuláris dinamikai szimuláció

A folyékony acetonitril szerkezetét molekuláris dinamikai szimuláció segítségével vizsgáltuk. Az acetonitril-acetonitril kölcsönhatás leírására Böhm modelljét (174) használtuk, amely 6 kölcsönható hellyel reprezentálja az AN molekulát és a kölcsönhatás egy 1-12-6 típusú (1: Coulomb, 12-6: diszperzió) . Evvel a modell segítségével számolt energiaminimum konfigurációjú dimer (I.32 ábra) kölcsönhatási energiája -22.8 kJ/mol amely érték, és a dimer geometriára jellemző paraméterek is jól egyeznek MP2 szinten végzett (173, 180) a kvantumkémiai számítások eredményeivel (-20,8– -24,5 kJ/mol). A szimulációt kanonikus (NVT) sokaságon hajtottuk végre. A kocka alakú szimulációs dobozban, amelynek élhosszát a kísérleti sűrűség segítségével határoztuk meg, 512 AN molekula volt. A szimuláció hossza, egy körülbelül 50 ps hosszú egyensúlyozási szakasz után, 100 ps volt. A Newton egyenletek numerikus megoldásához használt lépésköz 2·10⁻¹⁵ s volt.

I.32. ábra. Acetonitril dimer energiaminimum konfiguráció (fehér: H, zöld: C, kék: N)



A folyékony acetonitril szerkezetére jellemző párkorrelációs függvények a I.33. Ábrán láthatók. Ezek jól egyeznek a korábbi azonos modell használó szimulációk eredményeivel. Ezek a szimulációk azt mutatták, (a saját számolásaink is erre utaltak), hogy a Böhm modell esetén , a számolt és mért dinamikai mennyiségek (diffúziós állandó, reorientációs idők) jó egyezést mutattak.

I.33. ábra. A folyékony acetonitril Böhm modellje esetén számolt néhány jellegzetes parciális párkorrelációs függvény.



A szimulációból és a diffrakciós kísérletekből számolt teljes korrelációs függvények összehasonlítása a korábbi publikációkban nem szerepelt. A szimulációnkból számolt teljes korrelációs függvények összehasonlítva a röntgen (saját) és neutrondiffrakciós (CD₃CN) (4) mérésekből származó eredményekkel a I.34. Ábrán látható. Az ábrán látható egyezést nagyon jónak tekinthetjük.

I. 34. ábra. A folyékony acetonitrilre jellemző intermolekuláris teljes párkorrelációs függvények röntgendiffrakcióból (A.), neutrondiffrakcióból (B.) és a MD szimulációból meghatározott megfelelők.



A molekulák egymás közötti orientációjára jellemzők az orientációs korrelációs függvények. Lineáris molekulák esetén jellemző korrelációs függvények pontos leírását Steinhauser és mts. (179) Írták le először. A jellegzetes alacsonyabb rendű függvények a $g^{000}(r),g^{101}(r), g^{110}(r), g^{112}(r), g^{202}(r)$. Ezek közül a $g^{000}(r)$ a molekulák középpontjainak párkorrelációs függvénye ($g_{c2c2}(r)$). A $g^{110}(r)$ függvény a két AN molekula dipólusmomentum vektorai által bezárt szög koszinuszával, míg a $g^{101}(r)$ a központi molekula dipolusmomentuma vektora és a két molekulát összekötő vektor szögének koszinuszával arányos. Bertagnolli és mts. (165) egy röntgen és két különböző neutrondiffrakciós mérés segítségével meghatározták már a $g^{000}(r), g^{101}(r)$ és a $g^{202}(r)$ függvényeket, azonban ebben a meghatározásban a fő probléma az volt, hogy az összes többi magasabbrendű koefficiens értékét a teljes r tartományban 0-nak tételezte fel. A szimulációból és a kísérletekből meghatározott orientációs korrelációs

függvényeket a I.35. Ábrán mutatom be. Látható, hogy a szimulációból és kísérletekből számolt függvények jelentősen eltérnek egymástól, továbbá az hogy a kísérleti meghatározás alapfeltevése a magasabb rendű koefficiensekre vonatkozóan nem igaz. A szimulációból számolt g¹¹⁰ (r) korrelációs függvény azt mutatja, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatásra jellemző antiparallel beállás kb. 4 Å-ig jelentős. Itt van jelentős pozitív értéke a függvénynek. Ez a preferáltság a távolság növekedésével jelentősen csökken.

I.35. ábra. A folyékony acetonitril néhány szférikus harmonikus koefficiense (fekete vonal: szimuláció, piros vonal: kísérlet (6,20)



Részletesebb felvilágosítást szolgáltathatnak a molekulák egymás közötti korrelációjáról a többdimenziós korrelációs függvények. Mi a vizsgálatunk során olyan függvényeket vizsgáltunk ahol az egyik tengelyen a C2-C2 távolság, míg a másik tengelyen két molekula dipólusmomentumai által bezárt szög koszinusza látható. A szimulációnkból meghatározott függvényeket a I.36. Ábrán mutatom be. Az ábráról leolvasható, hogy csak aránylag rövid (r_{C2C2} < 4.0 Å) távolságok esetén jellemző az antiparallel beállás. Ez a

preferencia azonban a távolság növekedésével gyorsan csökken. Megállapítható volt, hogy amennyiben csak a központi molekulához legközelebbi 4 AN molekulát vesszük számításba, akkor az antiparallel elhelyezkedés preferáltsága gyakorlatilag teljesen megszűnik. Hasonló eredményeket kapott a folyékony AN szerkezetére vonatkozóan Radnai és mts. (169) RMC szimuláció segítségével.

I.36. ábra. Folyékony AN molekuláris dinamikai szimulációjából számolt kétdimenziós korrelációs függvény (r: centrum...centrum távolság, Θ : dipolusmomentum vektorok által bezárt szög)



I.6. Folyékony DMSO szerkezete (S10)

A folyékony DMSO szerkezetéről lényegesen kevesebbet tudunk, mint a folyékony AN szerkezetéről. Az első röntgendiffrakciós mérést a folyékony DMSO-n Ohtaki és munkatársai (32) végezték el, akik szerint a folyadékszerkezet nagymértékben hasonlít a kristályszerkezetre. Számos MD szimuláció született napjainkig, amelyek a DMSO molekulát minden esetben 4 kölcsönható hellyel írták le (181-185). Munkatársaimmal kvantumkémiai számítások segítségével új potenciálmodellt dolgoztunk ki a DMSO molekulák kölcsönhatásának leírására folyadék fázisban 10 kölcsönhatási hellyel rendelkező modell segítségével. A munka egyik fő célja volt ezen modell tesztelése, a szimulációból számolható teljes radiális eloszlási függvények összehasonlítása az általunk elvégzett neutron- és röntgendiffrakciós mérésekkel.

A folyékony DMSO szerkezetére jellemző néhány parciális párkorrelációs függvény a I.37

4. Ábrán látható néhány korábbi más szerző által elvégzett szimuláció eredményével összehasonlítva. Megállapítottuk, hogy jó az egyezés Luzar P1-es (182) és Adya (185) modelljével, azonban jelentős eltérés tapasztalható Luzar P2-es (182) modelljéhez képest. A leglényegesebb különbség az SO parciális párkorrelációs függvényen látható. Ennek az oka véleményünk szerint az, hogy a P2 modellből számolt dipólusmomentum ugyan jól visszaadja a kísérleti értéket, de a S atomon levő töltés lényegesen kisebb, mint a mi modellünk esetén.

I. 37. ábra. A folyékony DMSO szerkezetére jellemző néhány parciális párkorrelációs függvény. (kék folytonos vonal: mi eredményünk, fekete szaggatott: Adya (185)



A DMSO molekulák egymáshoz képesti orientációjára jellemző SO,SO szög változását az SS távolság változása szerint három tartományban az I.38. Ábrán mutatom be. Látható, hogy amennyiben az SS távolság nagyobb mint 5 Å, az orientáció gyakorlatilag véletlenszerű és csak akkor van egy kissé az antiparalell orientáció preferálva (\angle SO, SO = 180°), amennyiben az SS távolság kisebb, mint 5 Å.

I. 38. ábra. A DMSO molekula SO kötésének szöge a szomszédos DMSO molekulák SO kötésével különböző SS távolságok esetén.



A számolt teljes radiális eloszlásfüggvények összehasonlítása a mért függvényekkel a I.39. Ábrán látható. Az egyezés jónak mondható mindkét diffrakciós módszer esetén. A folyékony (CD₃)₂SO-n elvégzett neutrondiffrakciós mérés és a szimulációs eredmény is mutat egy csúcsot (vállat) 2,0 Å környékén ami a rövid O..D távolságokból adódik. Ez is arra utal, hogy az antiparalell beállás mellett a CD₃ csoportok felé is fordulnak szomszédos DMSO molekulák SO csoportjai. Ezt a tényt később mások is megerősítették (186).

I.39. ábra Folyékony DMSO-ra jellemző teljes radiális eloszlásfüggvény kísérletből ésMD szimulációból (A: röntgendiffrakció, B: neutrondiffrakció (C₂D₆SO)



II. Elegyek vizsgálata.

II.1. Víz-acetontril elegyek. (S11,S12)

Az acetontril (AN) molekula jelentős dipólus momentummal (3,9 D) rendelkezik és Hkötésben hidrogén akceptorként viselkedve képes részt venni. A vízzel minden arányban keveredik, azonban, ha az elegyet 272 K-re lehűtjük, akkor fázis szétválást tapasztalhatunk 38 mól% acetonitril koncentrációnál (187). Ezt az elegyet a kémiai iparban számos helyen használják. (pl.: folyadék kromatográfia, extrakció, szerves szintézisek stb. (188-189)

Az elegy képződése során a keveredési hő pozitív, ha az acetonitril móltörtje (x_{AN}) nagyobb, mint 0,04 (190). A keverék termodinamikai tulajdonságait (190,191), sűrűségét, viszkozitását, dielektromos tulajdonságait számos kutató vizsgálta az acetonitril koncentráció függvényében. Ezek a vizsgálatok arra utaltak, hogy ezt a rendszert három jól definiáltan különböző koncentráció-tartományra oszthatjuk fel:

- 1. $x_{AN} < 0,1-0,2$: Az acetonitril molekulák beépülnek a víz tetraéderes szerkezetének üregeibe, anélkül, hogy a víz szerkezetét jelentősen torzítanák.
- 0,1-0,2< x_{AN}<0,7-0,8 Az oldatban mikroheterogenitások találhatók. A klasszikus fizikai kémiai mérések a mikrohetrogenitások nagyságáról, alakjáról esetleg összetételéről nem tudtak semmit mondani.
- 3. $x_{AN} > 0,8$ A folyékony acetonitril szerkezete megmarad, amelyben néhol víz molekulák esetleg kevés számú vízmolekulából álló molekulaaggregátumok találhatók.

Ezekben az esetkben a mikroheterogenitásokról olyan értelemben beszéltek, hogy a keverékekben a víz vagy a szerves anyag szerkezete megerősödik a tiszta anyagok szerkezetéhez képest. Ez annyit jelent, hogy a rendszerben léteznek olyan tartományok, ahol a lokális sűrűség eltér a makroszkópikus sűrűségtól. (Az eredeti definició szerint ez a mikroheterogenitás akkor áll fenn, amennyiben a keverési entalpia és entrópia is negatív. Ez a mi esetünkben biztos nem igaz feltételezés. Ebben az esetben szerencsésebb a jelenséget egy kritikus jelnségnek értelmezni, amelyben a fázisátalakulási pont közelében az alacsonyabb hőmérsékleten létező, rendezetteb fázisra jellemző szerkezetek jelennek meg.)

Infravörös spektroszkópiai mérések (192-200) nyomán, az, OH és a CN nyújtási rezgési frekvenciák változásából arra következtettek, hogy mikroheterogenitás létezik a víz-AN oldatban 30-50 acetonitril mól százalék tartományban. A H₂O-H₂O hidrogénkötés erősödését ezzel a módszerrel nem tudták kimutatni. NMR mérések is mikrohetrogenitások jelenlétére utaltak (201). Az irodalomban azonban létezik néhány olyan spektroszkópiai mérés is, amely nem tudott bizonyítékot szolgáltatni a mikroheterogenitások létére (202,203).

Az oldatban levő mikroheterogenitások, koncentrációfluktuációk kimutatásának talán a legmegbízhatóbb módszere a kisszögű röntgen és neutrondiffrakciós technika. Ezek a mérések jelentős méretű inhomogenitásokat találtak a keverékekben a $0,2 < x_{AN} < 0,7$ tartományban (202, 203).

Számos molekuláris dinamikai szimuláció létezik az irodalomban, azonban a létrejövő mikroszerkezetek részletes jellemzése korántsem teljes (204-208). Bergman és mts.(208) megvizsgálták a víz-acetonitril rendszerben kialakuló H-kötéses klaszterek topológiai tulajdonságait és megállapították, hogy x_{AN} =0,11 acetonitril tartalom esetén egy teljes perkolációs hálót alkotnak a víz molekulák a keverékben.

II.1.a. Ab initio kvantumkémiai számítások.

A víz és acetonitril molekulák közötti kölcsönhatást már tanulmányozták ab initio kvantumkémiai számításokkal. Damewood és mts.(209) két különböző szerkezetű energiaminimum-konfigurációt talált. Ezek közül az egyik a tipikus H-kötéses komplex volt, míg a másikban a két molekula ellentétes dipólusmomentum irányítottságú helyzetben helyezkedik el, oly módon, hogy a víz molekula síkjának normálisa merőleges a CN kötésre. Később erről a minimumról az MP2 szintű számítások kimutatták, hogy nem egy valódi minimum a potenciális energia felületen (210). Mi a számításainkban, amelyeket B3LYP és MP2 módszerrel végeztünk különböző bázisfüggvények segítségével (6-311+G(d,p), 6-311++G(2d,2p)), megmutattuk, hogy két energiaminimum létezik. Számításainkból is kiderült, hogy az MP2 és a B3LYP módszer a vizsgált dimerek kölcsönhatási energiái, és geometriai jellemzői esetén jó egyezést szolgáltat. A BSSE korrekció nagysága azonos bázis esetén az MP2 módszer alkalmazásakor volt nagyobb. Az egyik a korábban már vizsgált Hkötéses szerkezet (A), míg a másik nagyon hasonló az elvetett antidipólus beállású szerkezethez, azonban a víz molekula síkjának normálisa itt kitérő irányú a CN kötésre nézve (B). Ilyen szerkezetet már kísérletileg is azonosítottak. (211, 212) A vizsgált energiaminimum-konfigurációk a II.1 Ábrán láthatók, míg az ezeket, az energiaminimumokat jellemző adatok a II.1. táblázatban találhatók.

A II.2. táblázat adataiból megállapíthatjuk, hogy a két energiaminimum-konfiguráció stabilitása csak igen kevéssé (kb. 2,1-2,5 kJ/mol-lal) tér el egymástól. Az A szerkezet esetén a H-kötésben lévő OH nyújtási rezgési módus hullámszáma kb. 60-80 cm⁻¹-gyel tolódik el a

kisebb frekvenciák felé a H-kötésben nem levő víz OH rezgéséhez viszonyítva, amit tipikus H-kötéses dimerekben már korábban is leírt viselkedésnek tarthatunk. Az acetonitril CN rezgési frekvenciája az A jelű dimerben kb. 10-20 cm⁻¹ nagyságú kék eltolódást mutat. Ennek az oka, az, hogy a N magányos elektronpárja a szabad molekulában jelentős mértékben delokalizálodik a CN nemkötő pályájára, míg a H-kötés következtében e delokalizáció mértéke csökken és ez maga után vonja a CN rezgési módushoz tartozó hullámszám növekedését.

II.1 ábra. : A vizsgált acetonitril-víz dimerek. A: H-kötéses szerkezet, B: Antidipólus beállás.



II.1. táblázat. A vizsgált AN-víz dimerekre jellemző geometriai és energetikai mennyiségek (energiák: kJ/mol, távolságok: Á, A zárójelben a szabad molekulára számolt rezgési módusokra jellemző hullámszámokat adom meg)

dimer		B3LYP/a	B3LYP/b	MP2/a	MP2/b
	$-\Delta E_{bsse}$	19,2	19,8	18,0	18,7
	r _{HN}	2,08	2,07	2,10	2,06
	r _{N0}	3,05	3,05	3,07	3,03
	r _{OH}	0,965	0,967	0,965	0,964
	$-\Delta E_{bsse}$	15,8	15,1	16,3	16,5
	r _{HN}	2,50	2,50	2,48	2,39
	r _{HC1}	2,65	2,64	2,56	2,53
	r _{N0}	3,15	3,15	3,21	3,17
	r _{HcO}	2,66	2,64	2,62	2,70
	r _{OH}	0,965	0,964	0,962	0,962

a: 6-311+G(d,p), b: 6-311++G(2d,2p)

A **B** jelű szerkezet esetén az OH nyújtási módus frekvenciája kisebb mértékben tolódik el az alacsonyabb frekvenciák felé, mint az **A** szerkezet esetében. A CN nyújtási módusra jellemző frekvencia ebben a dimerben gyakorlatilag nem változik. Mivel ebben a szerkezetben a kölcsönhatási energia összemérhető az acetonitril és víz molekulák között levő H-kötések energiájával, nagyon valószínű, hogy kis AN koncentrációk esetén (x_{AN} <0,04, ahol a elegyítési hő negatív), az AN molekulák beépülnek a víz tetraéderes hálójának üregeibe, anélkül, hogy a víz szerkezetét megbontanák.

II.2 táblázat. A vizsgált AN-víz dimerkre jellemző frekvenciák A: H-kötéses szerkezet, B: Antidipólus beállás. (frekvenciák: cm⁻¹). A zárójelben a szabad molekulára számolt rezgési frekvenciákat adom meg.

Dimer		B3LYP/a	B3lyp/b	MP2/a	MP2/b
А.	νOH_1	3892	3897	3973	3956
		(3921)	(3922)	(4002)	(3981)
	vOH ₂	3739	3736	3829	3838
		(3816)	(3821)	(3883)	(3861)
	νНОН	1634	1665	1665	1687
		(1603)	(1639)	(1628)	(1660)
	vCN	2373	2365	2223	2221
		(2362)	(2362)	(2210)	(2198)
В.	νOH_1	3908	3904	3985	3976
	vOH ₂	3791	3783	3829	3855
	vHOH	1611	1643	1638	1675
	νCH	3120	3122	3194	3195
	vCN	2355	2346	2208	2196

a: 6-311+G(d,p), b: 6-311++G(2d,2p)

II.1.b. Molekuláris dinamikai szimulációk.

Az AN-víz keverékek szerkezetét a molekuláris dinamika módszerével vizsgáltam $x_{AN}=0,04, 0,1, 0,2, 0,3, 0,38, 0,5$ és 0,7 acetonitril moltört összetételnél.

A keverékek szimulációját mikrokanonikus sokaságon a DL_POLY programmal (213) végeztük, kocka alakú szimulációs dobozban, 256 molekula felhasználásával, periodikus határfeltétel használatával. A doboz élhosszát a makroszkopikus sűrűség segítségével határoztam meg. A rendszerek átlagos hőmérséklete 298 K volt. A szerkezeti és dinamikai adatok gyűjtéséhez, egy körülbelül 20000 időlépés hosszú egyensúlyozás után, 100000 lépés hosszan követtük nyomon a rendszert 1 fs-os időlépést alkalmazva. Az AN molekula esetén a merev hat kölcsönhatási hellyel rendelkező Böhm modellt (174) használtuk. A vizet a jól ismert SPC/E (214) modellel írtuk le. Az AN-víz molekula közötti kölcsönhatás leírásakor a Lorentz-Berhelot (215,216) szabályt alkalmaztuk.

Egy alkalmazott potenciálmodell jóságát a kísérleti és szimulációból is számítható mennyiségek egyezése is mutatja. Röntgendiffrakciós méréseket végeztünk el a szimulációval is vizsgált összetételű keverékek mindegyikére, és e mérésekből meghatároztuk a teljes párkorrelációs függvényt. Neutrondiffrakciós mérést hajtottunk végre az x_{AN} =0,38 acetonitril koncentrációnál különböző CH₃/CD₃, arányok mellett. A G(r) teljes párkorrelációs függvény a h(k) teljes szerkezeti függvény Fourier transzformálásával kapható meg. Ez utóbbi mennyiség a szimulációból is számolható az alábbi összefüggés segítségével.

$$h(k) = \sum w_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta}(k)$$

ahol

$$w_{\alpha\beta}(k) = \frac{(2 - \delta_{\alpha\beta})x_{\alpha}x_{\beta}f_{\alpha}(k)f_{\beta}(k)}{\left(\sum x_{\alpha}f_{\alpha}\right)^{2}}$$

Ebben az egyenletben az x_{α} és x_{β} rendre az α és β típusú részecske móltörtje, és f_{α} és f_{β} pedig a megfelelő szórási amplitúdók. A szórási amplitúdó értéke a röntgendiffrakciós mérés esetében függ, míg a neutronos mérés esetében nem függ a (k vagy Q) szórási változótól. A $h_{\alpha\beta}(k)$ függvény a $g_{\alpha\beta}(r)$ parciális párkorrelációs függvény inverz Fourier transzformációja segítségével kapható meg. A kísérletileg mért, illetve szimulációból számított teljes párkorrelációs függvények összehasonlítása a II.2. Ábrán látható. Az egyezés jónak mondható. A legnagyobb eltérés a neutrondiffrakciós mérés esetén a (x_{AN} =0,38) és az összetétel CH₃CN/D₂O milyen összetételnél, amelynek az egyik oka valószínűleg a mérés jelentős hibája. Ennek a jelentős hibának a hátterében az áll, hogy a jelentős H-t tartalmazó mintáknak számottevő az inkoherens szórása, amelyet az adatfeldolgozás során el kell távolítanunk. Az inkoherens szórás számunkra nem hordoz szerkezeti információt.

II.2 ábra. Teljes párkorrelációs függvények $x_{AN}=0,38$ AN móltört esetén szimulációból és a neutrondiffrakciós mérésekből különböző izotóp-összetétel esetén. A helyettesítés az AN molekula H-jén történt.



A teljes párkorrelációs függvények számításához is használt néhány parciális párkorrelációs függvény a II.3. Ábrán látható, illetve e függvényekre jellemző lényeges paramétereket a II.3. táblázat tartalmazza. A leglényegesebb eltérés OO, OH és HH parciális párkorrelációs függvényeken látható a tiszta vízben kapott függvényekhez képest. Az acetonitril molekulák egymás közötti korrelációit leíró függvények nem mutattak jelentős változást a folyékon AN esetében tapasztaltakhoz képest (I.30 ábra).

II.3. ábra. Néhány víz-víz és acetonitril-víz közötti H-kötésre jellegzetes parciális párkorrelációs függvények a szimulációkból.



II.3. táblázat. A szimulációs módszerrel vizsgált rendszerekben kialakuló H-kötéseket leíró parciális párkorrelációs függvények jellegzetes értékei. (Távolságok Á-ben vannak megadva)

X _{AN}	0-0		O-H _w		N-O		N-H _w	
	g(r ₁₎	n(r _m)	g(r ₁)	n(r _m)	g(r ₁₎	n(r _m)	g(r ₁)	n(r _m)
0	3,1	4,5	1,6	2,1				
0,04	3,3	4,4	1,7	1,8			0,7	2,9
0,2	4,5	3,7	2,4	1,6	0,95	3,5	0.8	2,1
0,3	5,6	3,4	3,0	1,5	1,03	2,7	0,8	1,7
0,38	6,2	3,2	3,3	1,4	1,06	2,5	0,9	1,4
0,5	7,8	2,7	4,3	1,2	1,5	1,7	1.3	1,3
0,7	13,7	2,1	7,5	1,0	1,52	0,95	1,3	0,7

A vízmolekulák közötti H-kötés lokalizáltságára az OO vagy OH parciális párkorrelációs függvények első csúcsának magasságából, a H-kötések számára pedig ugyanezeknek a függvényeknek az első minimumig történő integrálásából következtethetünk. Amint az ábrából is látható, ezen függvények legelső csúcsának magassága az AN koncentráció növekedésével jelentősen megnő. Egy vízmolekula a folyékony vízben átlagosan 4,5 szomszédot lát, amennyiben az integrálást az OO parciális párkorrelációs függvényen 3,5 Å-ig végezzük. Ez az érték az AN koncentráció növekedésével jelentősen csökken. A legérdekesebb jellegzetessége a függvényeknek, hogy különösen nagy AN koncentrációk esetén a függvények értéke még viszonylag nagy (6,0 Å) távolság esetén is 1 felett marad. Ez azt jelenti, hogy egy köponti molekula körül a lokális sűrűség nagyobb az átlagos sűrűségnél. Ez a jelenség részben származhat H-kötéssel összekötött vízmolekulákból álló aggregátumok létéből, illetve a kizárt térfogat hatásból (217). A N...O (kb. 2,95 Å) és N...H_w (1,9 Å) parciális párkorrelációs függvények első csúcsának helyéből és magasságából az acetonitril és víz molekulák között kialakuló H-kötések létére lehet következtetni. Az AN molekulával H-kötésben levő vízmolekulák száma az AN koncentráció növekedésével csökken.

A rendszerben kialakuló klaszterket H-kötés analízis segítségével analizáltuk. A vizsgált rendszerben két molekulát H-kötésben levőnek tekintettünk, ha az O..H_w ill. N..H_w távolság kisebb, mint 2,5 Å és az OOH vagy a NOH szög kisebb, mint 50°. Az analízis segítségével számolt mennyiségek a II.4. táblázatban olvashatók. A táblázatból látható, hogy a pontosan 4, illetve 5 H-kötéssel rendelkező vízmolekulák frakciója jelentősen csökken az AN koncentráció növekedésével. A 2 illetve 3 H-kötéssel rendelkező vízmolekulák frakciója x_{AN}=0,30-0,38 tartományban maximummal rendelkezik. Ez arra utal, hogy a vízmolekulákból felépülő aggregátumok szerkezete elágazó láncszerűvé válik. Megállapíthatjuk, hogy kb. x_{AN}=0,3 AN koncentrációig a vízmolekulák egy összefüggő hálót alkotnak. A kis AN koncentrációk esetén (kb. x_{AN} kisebb, mint 0,2) a teljes rendszer egy összefüggő hálót alkot. Néhány jellegzetes konfiguráció a II.4. Ábrán látható.

II.4. ábra. Néhány jellegzetes konfiguráció a szimulációkból (fent: $x_{AN}=0,7$, lent: $x_{AN}=0,38$)(bal oldal: AN molekulák, jobb oldal: víz molekulák)



II.4. táblázat. A vizsgált rendszerkeben kialakuló H-kötéses hálozatok. A: víz-víz, **B:** AN-víz és víz-víz (H kötés: $r_{O...H}$ vagy $r_{N...H}$ kisebb mint 2,5 Å és OOH és NOH kisebb mint 50 °, n_g : gélklaszterek nagysága, f_i : i H-kötéssel rendelkező molekulák frakciója)

1	١	
	ъ	

X _{AN}	0,04	0,2	0,3	0,38	0,5	0,7
f ₀	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,07
f_1	0,003	0,01	0,04	0,07	0,12	0,16
f ₂	0,05	0,14	0,21	0,30	0,37	0,43
f ₃	0,27	0,37	0,39	0,39	0,34	0,27
f ₄	0,55	0,39	0,31	0,20	0,13	0,05
f ₅	0,12	0,09	0,03	0,01	0,005	0,00
n _{HB}	3,75	3,14	3,1	2,75	2,45	2,08
$< n_{\rm g} >$	246	205	177	135	107	32

	~	
_	_	-

X _{AN}	0,04	0,2	0,3	0,38	0,5	0,7
f ₀	0,00	0,04	0,11	0,17	0,23	0,50
f_1	0,02	0,12	0,16	0,19	0,24	0,20
f_2	0,05	0,09	0,09	0,12	0,11	0,08
f ₃	0,24	0,31	0,29	0,30	0,28	0,16
f_4	0,55	0,37	0,29	0,18	0,11	0,04
f_5	0,12	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00
n _{HB}	3,70	3,00	2,6	2,16	1,85	1,05
$< n_{\rm g} >$	254	233	203	149,1	129	19

II.1.c. Kisszögű neutrondiffrakció

A folyadékok elegyében kialakuló inhomogenitások vizsgálatának egyik legfontosabb eszköze a kisszögű röntgen- illetve neutrondiffrakció. A módszer segítségével az oldatokban kialakuló szerkezetekről kaphatunk információt mezoszkópikus skálán. A módszert használták már metanol (218), etanol (219), 2-propanol (220), 3 metil piridin (221) víz elegyekben kialakuló molekula aggregátumok vizsgálatára.

A méréseket Grenoble reaktor D22 nevezett műszerével végeztük el a 0,005-0,45 Å⁻¹ szórási változó tartományban olyan elegyeken, amelyeket vagy CH₃CN és D₂O vagy pedig CD₃CN és H₂O tiszta anyagokból állítottunk össze. Az ilyen összetétel biztosította a mérés elvégzéséhez szükséges kontrasztot. A megfelelő módon korrigált és normalizált mérési eredmények a II.5. Ábrán láthatók. Az ábráról leolvasható, hogy az AN-víz elegyekben az x_{AN} =0,2-0,5 tartományban intenzitás- emelkedés tapasztalható a kis szórási változók tartományában. Az intenzitásnövekedés mindkét típusú helyettesítés esetén észlelhető volt.

A rendszer termodinamikai viselkedéséből ismert volt, hogy a rendszer felső kritikus hőmérséklettel rendelkezik. Ez a jelenség arra is utalt, hogy szobahőmérsékleten a rendszerben, valami az alacsonyabb hőmérsékleten létező, rendezettebb szerkezetek léteznek. A feltételezésünk kimutatására kisszögű intenzitás változásának egy speciális formáját használom az un. Orstein-Zernike ábrázolást.

II.5. ábra. Különböző acetonitril tartalmú víz-acetonitril elegyek neutrondiffrakciós szórási képe a kis szögek tartományában.



Orstein Zernike ábrázolás (az intenzitás reciprokát ábrázoljuk a szórásváltozó négyzetének függvényében) segítségével megmutattuk, hogy a vizsgált rendszerben mért függvények jól közelíthetők az alább megadott Orstein-Zernike formalizmussal.

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + q^2 \xi^2} + b$$

ahol ζ a korrelációs hossz, amely a rendszerben levő sűrűség fluktuációk kiterjedésére jellemző. A b paraméter a hátteret jellemzi. Illesztési paraméterek a II.6. Ábrán láthatók és megállapíthatjuk, hogy ζ korrelációs hossz maximummal rendelkezik a x_{AN} =0,3-0,38 tartományban.
II.6. ábra. Az illesztési eljárás során kapott korrelációs hosszak összehasonlítva Harris és mts.(200) NMR méréseiből kapott értékekkel különböző acetonitril moltörtű elegyek esetén.



Az I(0) előreszórási intenzitás segítségével kiszámolhatók az un. Kirkwood-Buff integrálok (222), amelyek információt szolgáltatnak a keverékekben a molekulák között fellépő kölcsönhatásokról. A Kirkwood-Buff integrálok a párkorrelációs függvényekből az alábbi módon definiálhatók

$$G_{ij} = \int_{0}^{\infty} (g_{ij}(r) - 1) 4\pi^2 r dr$$

amely egyenletben $g_{ij}(r)$ a párkorrelációs függvény. Egy kétkomponensű rendszerben (pl. víz-acetonitril elegyek) a g_{11} és a g_{22} azonos molekulák közötti, míg g_{12} a különböző molekulák közötti korrelációra jellemző.

Ez a mennyiség különböző termodinamikai adatokból is számolható (223-225). Részletes leírás a módszer alkalmazásairól, illetve arról milyen módon lehet ezt a mennyiséget az előreszórási intenzitásból számolni a következő közleményekben található. (218, 221, 226, 227). Amennyiben a fenti módon meghatározott G₁₁ illetve a G₂₂ nagy pozitív érték akkor az a rendszerben az azonos molekulák aggregálodására utal. Az előreszórási intenzitásból kiszámolt Gij-ket a II.7. Ábrán mutatom. Összehasonlítva Matteoli és mts.(38) által a termodinamikai adatokból számított értékekkel látható, hogy a függvények alakjai, maximum helyei jó egyezést mutatnak, azonban a számolt értékek jelentősen különböznek egymástól. Ennek az oka valószínűleg a termodinamikai módszerben rejlő bizonytalanságból ered.

II.7. ábra. Kirkwood-Buff integrál értékei az acetonitil moltörtjének függvényében. A termodinamikai adatokból meghatározott értékek Matteoli és mts. (223) adatai.





Az élő szervezetekben lejátszódó számos biokémiai folyamatban, például az izomösszehúzódásban, sejtosztódásban, ingerület-átvitelben, fontos szerep jut a hidratált kalcium ionnak. Koordinációjának gyors kinetikája, amely abban nyilvánul meg, hogy a víz molekula tartózkodási ideje az ion első hidrátszférájában 10⁻⁹ s (228) nagyságrendű, alkalmassá teszi a sejtekben bekövetkező konformációs változások befolyásolására.

A kalciumion hidrátszféráját éppen biológiai fontossága miatt is már számtalanszor tanulmányozták kísérleti (röntgen, neutrondifrakciós, EXAFS, termodinamikai, NMR) és szimulációs (MD, MC, CP) módszerekkel. Az ezekből a vizsgálatokból származó fontosabb szerkezeti eredmények a III.1. táblázatban található. A Ca²⁺-O távolság az első hidrátszszférában ugyan mindegyik mérésből 2,39 és 2,46 Å közöttinek adódott, a koordinációs szám tekintetében azonban még ekkora összhang sem volt, 6 és 10 közötti koordinációs számok adódtak (229-239). Az eredmények ilyen mértékű szórásának az egyik oka az, hogy a Ca^{2+} hidrátszférája nem túlságosan meghatározott, ahogy arra a különböző spektroszkópia mérések is utaltak (240). A neutron és röntgendiffrakciós módszerek a koordinációs számot különböző hibával képesek meghatározni, és az illesztés jósága egy bizonyos tartományon belül kevéssé érzékeny a koordinációs szám megváltozására. Erről részletesebben egy későbbi fejezetben írok. Egyes mérések szerint az ion hidratációs száma jelentősen függ a Ca^{2+} ion koncentrációjától, míg más mérések ezt a viselkedést nem támasztják alá.

Azok a szimulációk, amelyek a Ca^{2+} ion és víz kölcsönhatását klasszikus erőterekkel írják le, a Ca^{2+} ion hidratációs számára 7 és 10 közötti értékeket adnak (241-245). Ebből is látható, hogy a vizsgált ion koordinációs száma igen érzékeny az alkalmazott ion-víz kölcsönhatási potenciál alakjára.

A közelmúltban két, Rode és csoportja által elvégzett QM/MM szimuláció is megjelent (246, 247), amelyek átlagos koordinációs számként 8,3-at adtak eredményül. (A QM/MM szimulációkban az ionnak első szférában levő molekulákkal való kölcsönhatást kvantumkémiai szinten modellezik, a többi molekulát klasszikus módon írják le.)

Az ionpárok és oldószer szeparált ionpárok kérdése vizes oldatokban szintén egy problematikus területe az oldatok szerkezetével foglalkozó tudománynak. Phutela és Pitzer tömény (kb. 4,5 mol/l koncentrációjú) CaCl₂ oldatok ozmózis nyomását vizsgálva azt találta, hogy az oldatban valószínűleg jelentős számban léteznek kontakt ionpárok (250) Ca(NO₃)₂ oldatban spektroszkópiai vizsgálatok segítségével már 3 mol/l sókoncentrációnál kimutatták a kontakt ionpárok jelenlétét (251). Röntgendiffrakciós (233) és EXAFS (236, 237) vizsgálatok arra utaltak, hogy CaCl₂ vizes oldatában még 6 mol/l koncentráció esetén sem léteznek kontakt ionpárok. SrCl₂(252) és NiBr₂ (253) oldatok EXAFS vizsgálata kontakt ionpárok jelenlétére utalt.

Badyal és mts.(237) izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós módszerrel végzett vizsgálatai oldószer szeparált ionpárok jelenlétét mutatták ki 6,4 mol/l CaCl₂ vizes oldatában. Chialvo és mts.(254) molekuláris dinamikai szimulációk segítségével kimutatták, hogy amennyiben nem pontosan vesszük figyelembe a kontakt ionpárok létezését az oldatokban, akkor az milyen típusú hibákat okozhat a Ca-víz koordinációszámának meghatározásában neutrondiffrakciós mérések esetén.

Az alkáli fémek és földfémek nem vizes oldatainak vizsgálata jóval kisebb irodalommal rendelkezik. Több munka foglalkozik a nátrium-klorid és NaI metanolos oldatának vizsgálatával (255-258), LiCl metanolos oldatát klasszikus (259,260) és CarParrinello molekuláris dinamikai szimulációval (261) is tanulmányozták. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy Li⁺ esetében négy, Na⁺ esetében pedig hat metanol molekula található a kationok első szolvátszférájában. Megyes és mts. (262) röntgendiffrakciós módszer segítségével vizsgálták LiCl és LiI metanolos oldatának szerkezetét. Azt találták, hogy a Li⁺ ion első szolvatációs szférájában hat metanol molekula található 1,0 mol/l só koncentrációnál. A LiI metanolos oldatában jelentős számú kontakt ionpár jelenlétét is kimutatták a tömény oldatokban (c_{Li+}>3,0 mol/l) Radnai és munkatársai foglalkoztak a magnézium ion szolvatációs módszerekkel. Röntgendiffrakciós mérések alapján megállapították, hogy a magnézium ion hat metanol molekulát koordinál maga köré az első szférában. Ezt később szimulációs eredmények is alátámasztották (265).

Kalcium ion metanolos szolvátburkának vizsgálatára sem mérést, sem MD szimulációt nem találtunk Az egyetlen fellelt Monte Carlo szimuláció (266) három kölcsönhatási hellyel leírt, OPLS paraméterekkel jellemzett metanol szolvátszféráról a következő megállapítást teszi: a Ca²⁺-O távolság 2,30 Å, a koordinációs szám pedig 7 az első szférában.

Az alkálifémek és alkáli földfémek különböző számú vízzel illetve metanollal alkotott stabil szerkezeteit már többször tanulmányozták kvantumkémiai módszerekkel (267-274). Az eredmények arra utaltak hogy a Ca²⁺ ion az első hidrátszférájában maximálisan nyolc vízmolekulát képes megtartani (270, 271). Nem találtunk irodalmi hivatkozást Ca²⁺-metanol komplexek *ab initio* kvantumkémiai módszerekkel történő tanulmányozására. A következőkben leírt kvantumkémiai számításoknak alapvetőleg az alábbi céljai voltak.

- 1. Megvizsgálni, milyen módon változik meg a kötési energia, fém-molekula távolság, rezgési frekvenciák korábbi vizsgálatoknál nagyobb bázis használata esetén.
- 2. A Ca²⁺-víz rendszert Car-Parrienello (CP) molekuláris dinamikai szimulációval tanulmányoztuk. Megvizsgálni, hogy a szimuláció során használt módszerek (pszeudopotenciálok, síkhullám bázis) milyen pontossággal írják le az ion-víz kölcsönhatást összehasonlítva "klasszikus" *ab initio* kvantumkémiai számításokkal.

A "klasszikus" *ab initio* kvantumkémiai számításokat a Gaussian 98 programcsomaggal, a vizes komplexek esetén BLYP/6-311+G**, és MP2/6-311+G**, míg a metanolos komplexek esetén B3LYP/6-311+G** és MP2/6-311+G** módszerrel végeztem. A kapott kölcsönhatási energiák minden esetben korrigálva voltak a bázis kiterjesztési hibára (BSSE).

szolvát	só	<i>c</i> (mol·dm ⁻³)	módszer	r (Å)	N	ref
	CaCl ₂	1.1	XD	2,39	6.9	229
	CaCl ₂	3.3	XD	2,40	8	230
	Ca(NO₃) ₂	3,6	XD	2,44	7	231
	CaCl ₂	1	XD	2,42	6	233
	CaCl ₂	4.5	XD	2,42	6	233
V	CaI ₂	1,5	XD	2,46	8	237
Í	CaCl2	5,61	XD	2,42	6,0	238
Z	CaCl ₂	1	ND	2,46	10	234
	CaCl ₂	4,5	ND	2,40	6,4	234
	CaCl ₂	6,4	ND	2,41	6,9	239
	Ca(ClO ₄) ₂	0,12	EXAFS	2,44	6,8	237
	CaCl ₂	1,50	EXAFS	2,43	8,0	235,236
	CaCl ₂	6,0	EXAFS	2,44	7,2	237
	Ca ²⁺		PCM MD	2,50	8,6	20
	Ca ²⁺		CMD	2,49	9-10	241
	Ca ²⁺		CMD	2,50	8	245
	Ca ²⁺		CMD	2,50	7,9	244
	Ca ²⁺		CMD	2,51	9-10	236
	Ca ²⁺		CMD	2,50	7,1	246
	Ca ²⁺	0,28	QM/MM	2,45	8,3	246
	Ca ²⁺	0,28	QM/MM	2,46-2,51	7,1-8,1	247
	Ca ²⁺		Car Parinello	2,43	6,2	249
	Ca ²⁺		Car Parinello	2,64	7-8	248
	Ca ²⁺		МС	2,40	7.0	243
metanol	CaCl ₂	5,66 (mol/kg)	viszkozitás		5,5	289
	Ca ²⁺		MC	2,30	7	267

III.1. táblázat. Ca²⁺ hidratációjára és szolvatációjára vonatkozó korábbi eredmények. (XD: röntgen diffrakció, ND: neutron diffrakció, CMD: klasszikus molekuláris dinamika, CP: Car-Parrinello molekuláris dinamika)

III.1.a. Ca²⁺-szolvatációjának vizsgálata III.1.a.1. Kvantumkémiai számítások (S14,S15)

A vizsgált Ca²⁺ -metanol komplexek szerkezetét a III.1. Ábrán mutatom be, míg a szerkezetekre jellemző paraméterek (kötéstávolság, kötési energiák, frekvenciák) a III.2. táblázatban találhatók. Számításaink arra utaltak, hogy maximálisan 7 metanol molekula foglalhat helyet a Ca²⁺ ion körül az első szolvátszférában. Általánosságban megállapítható, hogy a Ca²⁺-O távolság a minden vizsgált komplexekben (víz, metanol) a komplex méretének növekedésével nő. A II.6. és II.8. táblázatból az is látható, hogy a metanol molekula erősebben hat kölcsön a Ca²⁺ ionnal mint a víz. A vizsgált szerkezetekben, amelyikek szinte mindegyike rendelkezik valamilyen típusú szimmetria tulajdonsággal, a metanol molekulák szerkezete csak kis mértékben változik meg. Az OH nyújtási rezgési frekvencia a kisebb frekvenciák felé tolódik el, és az eltolódás mértéke a komplex méretének növekedésével csökken.

III.1. ábra. A vizsgált Ca²⁺-(metanol)_n (n=1-7) optimált szerkezetek



	-ΔΕ	ΔE r _c		о-н		r _{Ca-O}		υ _{OH} (cm ⁻¹)	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	
Ca(CH ₃ OH) ²⁺	285,0	258,2	0,973 (0,964)	0,970 (0,960)	2,19	2,23	3700 (3847)	3690 (3853)	
$Ca(CH_3OH)_2^{2+}$	516,7	480,1	0,969	0,968	2,24	2,27	3739		
$Ca(CH_3OH)_3^{2+}$	712,5	677,8	0,968	0,967	2,28	2,30	3768		
$Ca(CH_3OH)_4^{2+}$	876,3	850,8	0,967	0,965	2,32	2,33	3786		
$Ca(CH_3OH)_5^{2+}$	996,9	969,2	0,966	0,965	2,37	2,37	3801		
$Ca(CH_3OH)_6^{2+}$	1104,8	1098,3	0,965	0,965	2,40	2,38	3810		
$Ca(CH_3OH)_7^{2+}$	1130,8				2,42, 2,84				

III.2. táblázat. A vizsgált Ca^{2+} -(metanol)_n komplexekre jellemző energetikai és szerkezeti paraméterek (távolságok: Å, frekvenciák: cm⁻¹, energiák: kJ/mol)

Zárójelben a szabad metanol molekulára jellemző értékek szerepelnek, - ΔE : kölcsönhatási energia, v_{OH} : OH rezgési frekvencia

III.1.a.2 Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációk

III.1.a.2.a. Új effektív párpotenciálok (S15,S16)

Az már korábban is ismert volt, hogy a tiszta metanol esetében az általunk is használt OPLS potenciál-paraméterek használatával elvégzett szimulációkból származó eredmények jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. A Cl⁻ ion metanolos szolvatációjának leírására találtunk szimulációs vizsgálatot, és az ebben leírt potenciálparamétereket használtuk. A kalciumion és a metanol molekula kölcsönhatásának pontos leírására új effektív párpotenciálokat fejlesztettünk ki *ab initio* számítások segítségével.

Az új analitikus párpotenciál függvény előállításához figyelembe vettük azt a követelményt is, hogy a potenciálnak azokat a pontokat is helyesen kell leírni, ahol a kölcsönhatás elsősorban Van der Walls jellegű. Így esett a választásunk az MP2 módszerre.

A metanol molekula geometriáját az illesztési folyamat elvégzéséhez szükséges adatok kiszámításakor végig a 6-311+G** bázison MP2 módszerrel optimalizált szerkezetben rögzítettük. Ezután egy kalciumiont mozgattunk a metanol molekula körüli térben, és mintegy 3000 pontban meghatároztuk a kölcsönhatási energiát. Az *ab inito* kvantunkémiai számításokat ez esetben is 6-311+G** bázison és MP2 módszerrel végeztük, és minden pontban a BSSE korrekció elvégzéséhez szükséges számolásokat is elvégeztük.

A kiszámított energiaértékekre analitikus függvényt illesztettünk, hogy a molekuláris dinamikai szimulációkban használt effektív párpotenciál előálljon. A függvény alakja a következő volt:

$$U_{2}' = \sum_{i=1}^{6} \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{q_{i}q_{Ca^{2+}}}{r_{i}} + \frac{A_{i}}{r_{i}^{12}} + \frac{B_{i}}{r_{i}^{6}} + \frac{C_{i}}{r_{i}^{4}} + \frac{D_{i}}{r_{i}^{9}}.$$
 (1.)

Az *i* index ez esetben a metanol molekula kölcsönhatási helyeit jelöli, hat site-os modellről lévén szó, értéke 1-től 6-ig változhat. A Coulomb kölcsönhatást leíró részen nem változtattunk, q_i a kölcsönható hely töltését jelöli, ami megegyezik az OPLS által használt töltésekkel, a kalciumion töltése természetesen +2. A Van der Waals kölcsönhatást leíró részben a számlálóban lévő mennyiségek az illesztési paraméterek, r_i szokás szerint a távolságot jelöli. Az illesztést szimplex módszerrel végeztük, a folyamat során a töltéseket nem változtattuk. Az illesztés minőségét az III.2 Ábrán mutatom be. Ezen az ábrán az *ab initio* számításból kapott potenciális energia értékek függvényében ábrázoltuk az illesztésből kapott potenciális energia értékeket. Összehasonlítás céljából feltüntettük az ab initio energiákat reprezentáló 45°-os egyenest is. Az eltérés a magasabb energiájú tartományban nagyobb, de ez igazán nem bír jelentőséggel, mert csak irreálisan kis távolságoknál valósulhatna meg ekkora taszítás. A vonzó tartományban jobb az egyezés, és az *ab initio* eredményeknél csak kicsit mutatkozik gyengébbnek a kölcsönhatás. A legtöbb számítást a 50--200 kJ/mol tartományban végeztük el.

III.2 ábra. A metanol-Ca²⁺ párpotenciálból számolt kölcsönhatási energiák az *ab initio* számításból kapott potenciális energia értékek függvényében.



III.1.a.2.b. Szimulációk részletes elemzése

A szimulációkat kanonikus sokaságon végeztük, oly módon, hogy a szimulációs doboz 1, 20, illetve 40 Ca²⁺ ions és a töltésneutralitásnak megfelelő Cl⁻ iont, és 500 metanol molekulát tartalmazott. A két utóbbi szimuláció esetében a Ca²⁺: metanol arány megfelel kb. 1 mol/l illetve 2mol/l metanol koncentrációnak. A szimulációs doboz méretének számításakor a makroszkopikus sűrűségeket használtuk. Megfelelő idejű egyensúlyozó lépés után (kb. 10-30000 lépés,20-60 ps) a rendszer dinamikáját 120 ps-on keresztül követtük nyomon. Az időlépés 2fs volt. Minden 20-ik konfigurációt a további elemzés céljából eltároltunk.

A szimulációkból számolt parciális párkorrelációs függvények (ppf-ek) az III.3. Ábrán illetve az ionok szolvátszférájára jellemző koordinációs számok a III.3. táblázatban láthatók.

III.3. ábra. A Ca²⁺-metanol szimulációkra jellemző parciális párkorrelációs függvények.



A parciális párkorrelációs függvények alapján mind a Ca^{2+} mind a Cl^- ion esetében a szolvátszféra lényegesen jobban definiált mint a vizes oldat esetében. Ennek az lehet az oka, hogy az ion-metanol kölcsönhatások erősebbek az ion-víz kölcsönhatásoknál. Hasonló viselkedést MgCl₂ oldatok tanulmányozásakor már Radnai és mts.(275, 276) is megfigyeltek. A kalcium szolvátszférájában a híg oldatban átlagosan 8 metanol molekula található, ami egy kicsit eltér a Kim (267) által javasolt 7-es értéktől. A koordinációs szám a Ca²⁺ koncentráció növekedésével csökken, a legtöményebb oldatban már csak átlagosan 5,1 molekula található a szolvátszférában.

III.3. táblázat. Parciális párkorrelációs függvények néhány jellegzetes adata a három különböző koncentráció esetén elvégzett molekuláris dinamikai szimulációkban. (távolságok: Å, $n_{\alpha\beta}(r_{\min})$: koordinációs szám)

	r _{max}			g(r _{max}	x)		r _{min}			$n_{\alpha\beta}(r$	min)	
	1Ca	20Ca	40Ca	1Ca	20Ca	40Ca	1Ca	20Ca	40Ca	1Ca	20Ca	40Ca
Ca-O	2,40	2,42	2,42	25,5	19,2	13,2	3,1	3,4	3,4	8,2	6.4	5,7
Ca-O _{II}	4,40	4,37	4,27		1,5	1,47		5,2	4,8	8,0	11,5	9,6
Ca-C	3,70	3,70	3,70	7,8	5,2	3,4	4,3	4,5	4,5	8,3	8,0	6,0
											(6,8)	(4,2)
Cl-O	3,30	3,32	3,32	5,7	3,5	3,7	4,1	4,3	4,3	5,3	5,9	5,9
ClH	2,40	2,37	2,27	10,3	4,8	3,8	3,5	3,8	3,8	5,3	3,9	
											(2,3)	(1,2)
00		2,82	2,77		3,1	3,1		3,9	3,9		3,3	2,7
ОН		1,77	1,77		2,3	2,6		2,4	2,5		0,7	0,7
CaCl		2,87	2,87		12,5	26,3		3,7	3,7		0,4	2,0
CaCl _{II}		4,87	4,50		0,2	0,5		5,8	5,8		0,13	0,45

Munkatársaim által elvégzett röntgendiffrakciós mérés alapján meghatározott Ca-O koordinációs szám az 1M oldat esetén 6-nak, míg a 2M esetén 5,1-nek adódott. A Ca-O párkorrelációs függvény arra is utal, hogy a Ca²⁺ ionnak metanolban jól definiált második szférája is létezik, mintegy 10-12 metanol molekulával. A Ca-O és Ca-C ppf-eken, a Ca vizes oldatában nem megfigyelhető, jól meghatározott harmadik koordinációs szféra is látható. Nagyobb Ca²⁺ koncentrációnál a második szférában tartózkodó metanolok száma kisebb, mert számos Cl⁻ is tartózkodik a központi Ca²⁺ iontól ilyen távolságban. A nagyobb koncentrációknál a kontakt ionpárok száma jelentőssé válik, jó egyezéssel a munkatársaim által elvégzett röntgendiffrakciós méréssel. A Ca-Cl párkorrelációs függvény vizsgálatával

egyértelműen szét tudtunk választani a töményebb oldatokban két különböző típusú oldószerszeparált ionpárt. Az egyik esetében Cl⁻ ion a metanol H₀-ja felé néz, míg a másik esetben a CH₃ csoport felé. Néhány jellegzetes kontakt illetve oldószerszeparált ionpár konfiguráció a III.4. Ábrán látható. Ahogy az III.4 Ábrából is látszik illetve a Cl-O ppf vizsgálata alapján is kijelenthető (a Cl-O első csúcsának távolsága kb. 0,1 Å-el megnőtt a vízben mért hasonló távolsághoz képest) a Cl⁻ ion körül egy lazább szerkezetű szolvátburok létezik csak.

III.4. ábra. Néhány jellegzetes konfiguráció a Ca–Cl kontakt ionpárok szolvatációjáról (Ca: világoskék, Cl: lila, C: zöld, H: fehér)



A szimulációs vizsgálatok eredményeit minden esetben össze kell hasonlítani kísérletileg mérhető mennyiségekkel. Az egyik ilyen mérhető mennyiség a radiális eloszlás függvény, amelyet felfoghatunk úgy is, mint a parciális párkorrelációs függvények súlyozott összegét (röntgendiffrakciós mérés esetében az összegzést a szórási változó terében kell megtenni). Röntgen és neutrondiffrakciós méréseket végeztünk a szimulációban is vizsgált 1M és 2M CaCl₂ koncentrációjú metanolos oldatokon. A neutrondiffrakciós mérést a 7C2 nevű diffraktométeren végeztük el Saclay-ben (Franciaország). A neutron diffrakciós méréseket mindegyik koncentrációnál három különböző izotóp-összetétel mellett hajtottuk végre, ahol is a helyettesítés az alkoholos hidrogénen történt. A neutrondiffrakciós és röntgendiffrackcós mérésből meghatározott intramolekuláris járulékok arra utaltak, hogy a metanol molekula intramolekuláris szerkezete nem nagyon változik meg az oldatban a folyékony metanolban mért intramolekuláris szerkezethez képest. Csak az intermolekuláris járulékot tartalmazó radiális eloszlásfüggvények összehasonlítva a III.5. Ábrán látható.

III.5. ábra. 2 M CaCl₂ metanolos oldatának teljes radiális elosztásfüggvénye szimulációból számolt és röntgen és neutrondiffrakciós mérésből (A: CD₃OD, B:CD₃OO, C:CD₃OH)



A neutrondiffrakciós mérés esetén az egyezés jónak mondható. A röntgendiffrakciós mérés esetén eltérés tapasztalható 2,7-3,0 Å tartományban. Megvizsgáltuk, a különböző mérések érzékenységét a különböző járulékokra (metanol-metanol, ion-metanol, ion-ion). A 2M oldatra szimulációs adatokból számolt teljes és parciális radiális függvények röntgen és neutrondiffrakcós szórási amplitúdók felhasználásával а III.6. Ábrán láthatók. Megállapítottuk, hogy a 2M oldat esetén az ion-metanol, és az ion-ion járulékok igen kis súllyal szerepelnek. Ez arra is rámutat, hogy a szolvátszférára jellemző paraméterek meghatározása ebben az esetben igen kétséges. Röntendiffrakciós mérés esetén a fentebb leírt járulékok súlya lényegesen nagyobb.

III.6. ábra. 2M CaCl₂ metanolos oldat röntgenes (**A**) és neutronos (**B**) szórási súlyokkal számolt teljes radiális eloszlásfüggvénye és a különböző járulékok.



III.2. Ca²⁺-hidratációjának vizsgálata

III.2.a. Kvantumkémiai számítások (S14)

A vizsgálataink megerősítették azt a már korábban is ismert tényt, hogy a Ca²⁺ ion körül a kvantumkémiai számítások szerint 8 molekula férhet el úgy, hogy a vízmolekulák magányos elektronpárjukkal fordulnak az ion felé. A vizsgált szerkezeteket a III.7. Ábrán mutatom be, és a szerkezetekre jellemző adatok a III.4. táblázatban tatlálhatók.

III.7. ábra. A vizsgált Ca²⁺-(H2O)_n szerkezetek



Amennyiben egy vízmolekula ion-víz komplexbe történő beépülése közben felszabaduló energiát ábrázoljuk a komplex méretének függvényében (III.8 ábra), akkor azt kapjuk, hogy ez majdnem lineárisan csökken 7 víz molekulából álló klaszter méretig. A nyolcadik illetve hetedik vízmolekula beépülésekor felszabaduló energia nagyon hasonló nagyságú. Amennyiben a hetedik, illetve nyolcadik vízmolekula a második szférában épül be, akkor a felszabaduló energia lényegesen nagyobb, mintha a vízmolekula az első szférában épülne be. Ebben az esetben az első és a második szféra között nagyon erős hidrogénkötés alakul ki, amelyre az OH nyújtási rezgések igen jelentős eltolódása a kisebb frekvenciák felé, is utal. III.8. ábra. Egy vízmolekula átlagos kölcsönhatási energiája ($\Delta E_{tot}/n$) és ion-víz komplexbe történő beépülési energiája (ΔE_{inc}).



A III.4. táblázatból megállapítható, hogy a CP illetve klasszikus *ab initio* kvantumkémiai számítások eredményei a $Ca^{2+}...(H_2O)_n$ (n=1,8) komplexek esetén jó egyezést mutatnak.

III.4. táblázat. A Ca²⁺-víz kompelexek jellegzetes paraméterei kvantumkémiai számításból

	r _{CaO}			$-\Delta E(kJ/m$	ol)		v _{OH} (cn	n ⁻¹)
	a	b	с	a	b	c	a	b
H ₂ O	2,25	2,21	2,27	238,8	245,8	223,0	3578	3491
2 H ₂ O	2,30	2,27	2,31	439,4	450,1	422,3	3618	3532
3 H ₂ O	2,32	2,32	2,33	627,7	629,1	600,1	3650	3557
4 H ₂ O	2,35	2,35	2,35	778,9	782,9	757,3	3675	3582
5H ₂ O	2,41	2,37	2,37	889,3	899,5	882,5	3698	3606
6H ₂ O	2,42	2,42	2,40	992,6	1003,6	993,9	3716	3624
6+1							3066	
H ₂ O	2,38	2,40		1147,7			3651	
7 H ₂ O	2,52	2,51	2,45	1109,7	1062,1	1065,1	3730	3635
8 H ₂ O	2,51	2,51	2,48	1101,9	1120,6	1128,4	3745	3645
6+2							3110	
H ₂ O				1184,7			3656	

a BLYP/6-311+G**,b: TM/70 Ry,c: MP2/6-311+G**

III.2.b. Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációk (S17)

A fejezet bevezetőjéből is látszik, hogy a Ca²⁺ ion koordinációs számának vizsgálata vízben még nem egy lezárt fejezet. Egyes szerzők jelentős koncentrációfüggést tapasztaltak (234,238), míg mások ezt az állítást cáfolták (9-11). Nagy Ca²⁺ koncentráció esetén a kontakt ionpár képződés lehetőségét már Puthela és Pitzer (250) is felvetetette termodinamikai vizsgálatok alapján. Nem túlságosan sok molekuláris dinamikai szimuláció létezik az irodalomban, ami ionpárok képződését vizsgálná (277-279) alkáli fém vagy alkáliföldfém kationokat tartalmazó vizes oldatokban. Chialvo és munkatársai (254) vizsgálták Ca²⁺ hidrátszférájának változását, 1,0 mol/l-9,26 mol/l koncentráció tartományban. A szimulációból származtatható, kísérletileg is megkapható, parciális csoport korrelációs függvények vizsgálatából megállapították, hogy amennyiben nem tételezzük fel, hogy ionpárok léteznek az oldatban, akkor a Ca-O koordinációs számot helytelenül határozzuk meg. A mi vizsgálatunknak a fő célja, tulajdonképpen ugyanez a kérdés volt neutrondiffrakciós, és röntgendiffrakciós mérések esetében.

Munkatársaim CaCl₂ vizes oldatának röntgendiffrakciós vizsgálata során 4 mol/l CaCl₂ koncentráció felett egyértelműen kimutatták az ionpárok létét. A Ca²⁺ ion hidrátszférájában tartózkodó vízmolekulák száma 1 mol/l sókoncentráció esetén 8-nak adódott. Ez a koordinációs szám a legnagyobb vizsgált koncentráció esetén 5,1-re csökkent. Az illesztési módszer azonban, ahogy munkatársaim is kimutatták, csak igen kevéssé volt érzékeny a Ca-O koordinációs szám változására.

Neutrondiffrakciós méréseket is végeztünk 2,5 mol/l koncentrációjú CaCl₂ oldaton, három különböző deutérium tartalom mellett (D₂O, $x_{d20} = 0.36$,H₂O)

Molekuláris dinamikai szimulációkat végeztünk el 25 Ca^{2+,}50 Cl-, illetve 41 Ca²⁺ és 82 Cl⁻ iont és 500 vízmolekulát tartalmazó rendszeren. A víznek SPC/E-nek nevezett modelljét használtuk, míg a Ca²⁺-víz, Cl⁻-víz kölcsönhatások leírására Dang modelljét használtuk.

A szimulációból számolható néhány ppf a III.9 Ábrán látható , míg az ismertetett függvényekre jellemző mennyiségek a III.5. táblázatban találhatók.

III.9. ábra. Ca²⁺ ion és Cl⁻ ion hidratációjára jellemző parciális párkorrelációs függvények 2,5 M és 4,0 M CaCl₂ koncentrációk esetén



III.5. táblázat. Néhány jellegzetes adat a 2,5 M és 4,0 M CaCl₂ vizes oldat esetén (távolságok: Å)

	r _{max}	r _{max}		g(r _{max})		r _{min}		n)
	2.5M	4.0M	2.5M	4.0M	2.5M	4.0M	2.5M	4.0M
Ca-O	2,48	2,48	12,50	12,7	2,92	2,92	6,50	6,20
Са-Н	3,12	3,12	4,75	4,86	3,62	3,62	13,2	12,80
Cl-O	3,22	3,27	3,54	3,68	4,12	4,12	7,01	6,52
Cl-H	2,27	2,37	2,87	2,75	2,97	2,87	6,90	6,10
Ca-Cl	2,82	2,87	13,70	9,69	3,42	3,42	1,01	1,21
0-0	2,82	2,88	2,54	2,53	3,60	3,60	5,75	5,60
O-H	1,82	1,82	1,06	0,81	2,35	2,35	1,26	1,00
Ca-O _{II}	4,82	4,77	1,68	1,58	6,02	6,02	13,4	10,0
Ca-Cl _{II}	5,22	5,17	2,80	2,66	6,17	6,22	2,70	3,60

A Ca-O ppf függvény a két vizsgált esetben igen hasonló, a koordinációs szám is 6,2-6,5 körülinek adódik. A Ca²⁺ második szférájában tartózkodó vízmolekulák száma a töményebb oldatban csökken, amelynek az oka az oldószer szeparált ionpárok megjelenése. Mindkét oldatban jelentős ionpár képződés van, amire a CaCl ppf jól meghatározott első csúcsából következtetünk. Ezen a ppf-en jól látható egy második csúcs 5,2 Å körül, amely az oldószer szeparált ionpárképződésnek felel meg. A víz szerkezetére jellemző, OH függvény nem változik lényegesen a tiszta vízéhez képest, de az OO függvényen az első csúcs helye 0,05-0,10 Å, és az első csúcs utáni minimum is 0,25-0,35 Å-al nagyobb távolságok felé tolódik el. Az oldatban az OO koordinációs szám is megnő a tiszta vízben számolthoz képest. (4,5-től 5,6-5,7-ig).

A parciális párkorrelációs függvényekből számolt kísérletileg is mérhető radiális eloszlásfüggvényeket a III.10. Ábrán mutatom be. Az egyezés mind a neutron, mind a röntgendiffrakciós méréssel meghatározott kísérleti adatokkal jónak mondható. A szimulációs vizsgálatok lehetőséget szolgáltatnak arra, hogy а radiális eloszlásfüggvényeket felbontsuk különböző járulékokra (víz-víz, ion-víz, ion-ion). Az III.10 Ábrából látható, hogy még 4M oldat esetén a neutrondiffrakciós mérésből az ionion járulékok igen jelentéktelen súlyt képviselnek. Röntgendiffrakciós mérés esetén a Ca-Cl járulék lényegesen nagyobb hozzájárulást ad a radiális eloszlásfüggvényhez. Az ionvíz járulék esetén is azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a röntgendiffrakciós mérés felhasználásából pontosabban tudjuk a koordinációs számokat meghatározni.

III.10. ábra. 4M CaCl₂ vizes oldat röntgenes (**A**) és neutronos (**B**) szórási súlyokkal számolt teljes radiális eloszlásfüggvénye és a különböző járulékok



89

III.2.c. Ca²⁺-víz Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimulációk (S14)

A klasszikus molekuláris dinamikai illetve Monte Carlo szimulációk szinte minden esetben valamilyen típusú effektív párpotenciál segítségével írják le a részecskék közötti kölcsönhatást. Ezek a potenciálmodellek a vizsgált molekula tulajdonságainak megváltozását a környezet hatására (pl. polarizáció, töltésvándorlás stb.) nem írják le. Léteznek olyan klasszikus szimulációk is, ahol a polarizáció hatását figyelembe veszik, azonban a Ca²⁺-víz rendszerre ilyen típusú potenciál modellt még nem alkalmaztak.

Amennyiben a részecskék közötti kölcsönhatásokat egy meghatározott szintű kvantumkémiai számítás segítségével határozzuk meg, abban az esetben *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációt végzünk. Az ilyen típusú szimulációknak egyik megvalósulási formája az általam is használt Car-Parrinello molekuláris dinamikai technika, ahol a kölcsönhatásokat DFT módszerrel számoljuk ki. A módszert sikeresen alkalmazták már különböző ionok hidrátszférájának tanulmányozására is (pl. Li⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Be²⁺, Cl⁻ stb.) (281-286).

Mi a vizsgálataink során ezt a módszert használtuk Ca^{2+} ion hidrátszférájának tanulmányozására. A vizsgált rendszer 1 Ca^{2+} és 54 vízmolekulából állt. A kölcsönhatásokat a BLYP sűrűségfunkcionál segítségével számoltuk. A számítási idő csökkentése miatt csak a vegyértékhajon levő elektronokat vettük figyelembe a belső héjakat pszeudopotenciálok segítségével írtuk le. A Ca esetében a $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$ elektronokat kezeltük a vegyértékhéjhoz tartózónak. Az alkalmazott közelítések pontosságát megvizsgáltuk és azt találtuk, hogy az eltérés más magasabb rendű kvantumkémiai számításhoz képest kicsi.

A szimulációból számolt parciális radiális eloszlás függvények a III.11. Ábrán láthatók. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott modell esetén a Ca²⁺ ion első hidrátszférájában 6 vízmolekula található jól meghatározott oktaéderes elrendezésben. A Ca-O ppf első csúcsa 2,45 Å-nek adódott, amely érték jól egyezik a kísérleti adatokkal (229-239). A víz szerkezetére jellemző parciális párkorrelációs függvények szinte alig változnak meg a hasonló módszerrel számolt tiszta víz parciális párkorrelációs függvényéhez viszonyítva. A vízmolekulák geometriája szintén nem változik lényegesen a szimulált folyékony vízben tapasztaltakhoz képest.

III.11. ábra. Ca²⁺ ion hidratációjára jellemző párkorrelációs függvények a Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimulációból (kék vonal: futó kordinációs szám)



A korábbi vizsgálatok már kimutatták, hogy a vízmolekula folyadék fázisban mérhető dipólusmomentuma jelentősen megváltozik a gáz fázisú értékéhez képes (287). (gáz:1,855 Debye, folyadék:2,6 Debye)

Az *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációk lehetőséget szolgáltatnak nekünk a dipólusmomentum kiszámolására. A víz esetében az átlagos dipólusmomentumra 3,0 Debye körül adódott meglehetősen széles eloszlással (288). Megállapítottuk, hogy a Ca²⁺ ion első szférájában elhelyezkedő vízmolekulák átlagos dipólusmomentuma kb. 0,3-0,4 D-al nagyobb, mint a többi vízmolekuláé. (III.12. ábra). Az első szférán kívül elhelyezkedő molekulák dipólusmomentuma nagyon hasonló ahhoz, mint amit tiszta víz esetében más kutatók kaptak. Ilyen jelenséget Mg²⁺ hidrátszférája (286) esetén már tapasztaltak. A jelenség a vízmolekula Ca²⁺ felé mutató magányos elektronpárjait leíró hullámfüggvény megváltozásából ered. Az irodalomban a mi publikációnk után még két másik közlemény (248,249) jelent meg, amelyben a Ca²⁺ hidratációját tanulmányozták CP szimulációval. Az egyik esetében, mint a III.1. táblázatból látható, a koordinációs szám 7 és 8 között volt, míg a Ca-O ppf első csúcsának helyek 2,64 Å-re adódott(248). A másik szimuláció eredményei (249) szinte teljesen megegyeztek a mi adatainkkal, és felhívták a figyelmet annak a fontosságára, hogy milyen módon írjuk le az atomok külső héját.

III.12. ábra. A víz molekulák dipólusmomentumának eloszlása a Ca²⁺ ion körül az első hidratációs szférában és a tiszta vízben Car-Parrinello szimulácóból (kék: vízmolekulák az első hidrátszférában, piros: vízmolekulák nem az első hidrátszférában)



III.3 Li⁺ ion szolvatációjának vizsgálata (S18-S21)

A Li⁺ ion hidratációja régóta vizsgált tárgya a fizikai kémiának. A röntgen (290, 291) és neutrondiffrakciós (292, 293) vizsgálatok szerint a Li⁺ ion első hidrátszférájában 4-6 vízmolekula helyezkedik el. A röntgendiffrakciós mérések esetén a bizonytalanság oka az, hogy ebben az esetben a Li-O szórási járuléka igen kicsi (Li⁺ csak 2 elektront tartalmaz). A neutrondiffrakciós módszernél problémákhoz vezethet, hogy a 1,95-2,06 Å tartományban, ahol a Li-O járulék jelentkezik a víz szerkezetére jellemző más járulék is van (O...D, D...D). Ez a hatás a röntgendiffrakciós mérés esetében is okozhat kisebb mértékű problémát. A klasszikus effektív párpotenciálokat használó molekuláris dinamikai és Monte Carlo szimulációk a koordinációs számot 3-7 között találták (294-301). Kvantumkémia számítások szerint a Li⁺ ion első hidrátszférájában 4 vízmolekula

található. Car-Parrinello (302,303) és QM/MM (304) szimulációk, amelyek az ion polarizáló hatását pontosabban kezelik, szintén ezt a képet támasztják alá.

A Li⁺ ion szolvátszférájának szerkezetével lényegesen kevesebb munka foglalkozik. Gyakorlati szempontból (hosszú élettartalmú elemek) az aprotikus poláris oldószerekkel alkotott komplexek igen jelentősek. Ezek közül a munkámban a Li⁺ ion első szolvátszférájának szerkezetét acetonitril (AN) és dimetilszulfoxid (DMSO) oldószerek jelenlétében vizsgáltam. Mindkét molekula nagy dipólusmomentummal rendelkezik (AN: 3,93 Debye, DMSO: 3,96 Debye). Folyadék állapotban a szerkezetet mind a két esetben a dipólus-dipólus kölcsönhatások, és a Van der Waals-típusú kölcsönhatások versenye határozza meg.

Korábban elvégzett kísérleti vizsgálatok a Li⁺ ion esetében 3-9 AN molekulát illetve 4 DMSO molekulát tételeztek fel az első szférában. Ezek az adatok spektroszkópiai (305-309), NMR (310) vezetőképesség (311) és neutrondiffrakciós (312,313) mérésekből származnak. A spektroszkópia mérések szerint a Li⁺ ion körül 4 AN molekula található LiClO₄/AN rendszerben, de rámutattak arra, hogy az oldatban jelentős lehet a kontakt ionpárok száma, amelyek jelenléte problémákat okozhat a koordinációs szám meghatározásánál. Problémát jelenthet még az, hogy ezekben a mérésekben feltételezték, hogy az anionoknak nincs hatása az AN rezgési módusaira, amely állítás azonban megkérdőjelezhető. A spektroszkópiai méréseknél a koordinációs szám celtolódását használták fel, amely jelenség eredete nem volt teljesen világos. Az egyetlen létező neutrondiffrakciós mérés szerint az AN esetében a koordinációs szám 2,9±0,3 (313).

A klasszikus MD szimulációk szerint a Li⁺-AN rendszerben a koordinációs szám 4,0 és 6,0 között változik (314, 315) A legújabb szimulációkban, ahol a Li⁺-AN kölcsönhatás leírásakor a polarizációt is explicit módon figyelembe vették, a koordinációs számra 4 adódott (314). Kalugin és munkatársai Li⁺ -DMSO rendszert vizsgálták MD szimulációs technikával és azt találták, hogy a koordinációs szám 6 és a DMSO molekulák egy jól meghatározott oktaéderes pozíciókban helyezkednek el (315). Integrálegyenletek alkalmazásával Richardi és mts. Li⁺-AN rendszer esetében a koordinációs számra 8 körüli értéket kapott (316). A kvantumkémiai számítások arra utaltak, hogy a Li⁺ ion körül 6 AN molekula férhet el, de az ötödik és a hatodik molekula beépülése közben gyakorlatilag egyforma kis mértékű energianyereséget kaptak (317, 318).

III.3.a. Ab initio kvantumkémiai számítások (S18-S20)

Ab initio kvantumkémiai számításokat hajtottunk végre Li^+ -(AN)_n és Li^+ -(DMSO)_n rendszerekben MP2 és B3LYP szinten 6-311+G** bázisfüggvények használatával. Számításaink arra utaltak, hogy az AN esetében a N atom fordul, míg a DMSO esetében az O atom fordul a Li^+ felé. A vizsgált szerkezetek rajza a III.13. és III.14. Ábrán láthatók, míg a szerkezetekre jellemző adatok a II.10. táblázatban találhatók. A III.6. táblázat adatait vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a B3LYP módszerrel számolt kölcsönhatási energia minden esetben nagyobb mint az MP2 módszerrel számolt.

III.6. táblázat. Néhány jellegzetes szerkezeti eredmény a Li^+ -(AN)_n és Li^+ -(DMSO)_n komplexekre *ab initio* kvantumkémiai számításokból. (bázis: 6-311+G**)

módszer	Li ⁺ (AN	\mathfrak{H}_1	Li ⁺ (AN	\mathbb{D}_2	Li ⁺ (AN	D 3	Li ⁺ (AN	N)4	Li ⁺ (AN	N)5	Li ⁺ (AN	V)6
mouszer	r _{Li+N}	r _{C-N}	r _{Li+-N}	r _{C-N}	r_{Li+-N}	r _{C-N}	r _{Li+-N}	r _{C-N}	r _{Li+-N}	r _{C-N}	r_{Li+-N}	r _{C-N}
B3LYP	1,927	1,150	1,978	1,151	1,985	1,151	2,048	1,151	2,251	1,151	2,258	1,151
									2,124			
MP2	1,928	1,168	1,960	1,168	1,996	1,169	2,038	1,170				

A szabad AN molekulában az CN távolság 1,151 Å B3LYP és 1,172 MP2 szinten

	Li ⁺ (DMSO) ₁		Li ⁺ (DMSO) ₂		Li ⁺ (DMSO) ₃		Li ⁺ (DMSO) ₄	
	r _{Li+-O}	S=O						
B3LYP	1,706	1,554	1,765	1,542	1,869	1,538	1,963	1,536
MP2	1,725	1,548						

A szabad DMSO molekulában az S=O távolság 1,519 Å B3LYP és 1,518 Å MP2 szinten

III.13. ábra. Az optimált Li⁺..AN_n (n=1,6) komplexek szerkezete (Li⁺: kék, N: sötétkék, C: zöld, H: fehér)



Megállapítottuk, hogy a Li…N távolság a vizsgált szerkezetekben az AN molekulák számának növekedésével nő 1,89-1,92 Å -től 2,02-2,04 Å-re. Az III.15. Ábrán mutatom be az AN és a DMSO molekula átlagos kötési energiáját, illetve egy AN vagy DMSO molekula beépülése során felszabaduló energiát a vizsgált komplexeket felépítő molekulák (AN, DMSO) számának függvényében. Megfigyelhetjük, hogy a Li⁺...(AN)_n n=5,6 esetén beépülési energia nagysága összemérhető az AN-AN kölcsönhatási energiájával (25-30 kJ/mol) energiaminimum konfigurációban. Ebből a tényből arra lehet következtetni, hogy a Li⁺ ion körül valószínűleg csak 4 AN molekula helyezkedhet el, ami jól egyezik a spektroszkópiai kísérletek eredményeivel.

III.14. ábra. Az optimált Li^+ ..(DMSO)_n (n=1,4) komplexek szerkezete. (Li^+ : kék, O: piros, S: sárga,C: zöld)



A kísérleti eredmények (spektroszkópiai mérések) arra utaltak, hogy a Li⁺-AN kölcsönhatás során az AN molekula CC, CN nyújtási és CCN hajlítási módusai eltolódnak a nagyobb frekvenciák felé (kék eltolódás). A vizsgált Li⁺-(AN)_n szerkezetek esetén számolt frekvenciák a III.6. táblázatban találhatók. Megállapítható, hogy számításaink is kék eltolódást mutatnak a fent említett módusokra. A kék eltolódás oka, ahogy az NBO analízis segítségével megmutattuk, a CN kötés polarizációja és az hogy a N magányos elektronpárjájáról 0.01-0.15 e⁻ nagyságú töltés átmenet történik a Li⁺ ionra.

III.15. ábra. $Li^+...(AN)_n$ és $Li^+...(DMSO)_n$ komplexek estén az átlagos kölcsönhatási energia (E_{tot}) és a AN és a DMSO molekulák beépülési energiája (E_{inc}) különböző nagyságú komplexek esetén. (MP2(A): MP2(FC), MP2(B): MP2(full))



III.7. táblázat. A Li⁺...(AN)n (n=1,6) komplexek néhány rezgési módusa. A számolásokat B3LYP/6-311+G** módszerrel végeztük.

	szabad AN	$Li^{+}(AN)_{1}$	Li ⁺ (AN) ₂	Li ⁺ (AN) ₃	Li ⁺ (AN) ₄	Li ⁺ (AN) ₅	Li ⁺ (AN) ₆
υ _{CC}	929	955	944	945	940	935	933
υ _{CN}	2362	2371	2377	2381	2383	2382	2380
υ _{CCN}	381	422	419	409	403	403 399	397
v _{Li-AN}		511	621	498	420	266, 366 417	290 403

Az adatok cm⁻¹ egységben

A töltésátmenet következtében a magányos elektronpár delokalizációjának mértéke csökken a CC nemkötő pályájára és ezáltal a CC kötés megerősödik.

Ab initio kvantumkémiai számításokat végeztünk B3LYP/6-311+G** módszer alkalmazásával Li-DMSO_n komplexeken. Megállapítottuk, hogy maximálisan 4 DMSO molekula fér el a Li⁺ ion első szférájában. A Li⁺...DMSO komplexek esetében magasabb szintű MP2/6-311+G** számításokat is végeztünk, amelyek eredményei arra utaltak,

hogy a B3LYP és MP2 módszer segítségével számolt eredmények nem nagyon térnek el egymástól. A kapott szerkezeti jellemzők a III.6.b. táblázatban láthatók. Megállapíthatjuk, hogy a Li-O távolság a komplex méretének növekedésével nő, míg egy DMSO molekula beépülése során felszabaduló energia jelentősen csökken. A spektroszkópiai mérések arra utaltak, hogy a Li⁺ ion hatására az SO nyújtási rezgési frekvencia eltolódik a kisebb frekvenciák felé. Számításaink is ezt az eredményt mutatták. Az SO nyújtási rezgési frekvencia eltolódásának okát az SO kötés polarizációjában illetve az oxigén magányos elektronpárjáról a Li⁺ ionra történő elektronátmenettel magyarázhatjuk. Ez a magyarázat azt is alátámasztja, hogy a DMSO molekulában az SO kötésben nincs teljés kettős kötés, hanem a S⁺-O⁻ reprezentáció a megfelelőbb.

Megvizsgáltuk az Γ ..AN és Γ ..(AN)₂ rendszerek tulajdonságait MP2 módszer segítségével SDD bázis használatával. A Γ anion kölcsönhatási energiája az AN molekulával 30,0-40,0 kJ/mol nagyságú, ami lényegesen kisebb, mint a L⁺..AN rendszer esetén. Számításaink arra utaltak, hogy annak ellenére, hogy a kölcsönhatási energia kicsi, a CH nyújtási rezgési módusok eltolódnak a nagyobb frekvenciák felé (kék eltolódás). Ezt a jelenséget a munkatársaim által elvégzett kísérletek is igazolták. A vizsgált Γ ...(AN)_n n=1,2 rendszerekre számolt frekvenciák a III.8. táblázatban találhatók. Ezekből az adatokból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az anion jelentős hatást gyakorol a CC és CN nyújtási módusokra is. Az elvégzett NBO analízis azt mutatta, hogy a jelentős delokalizáció történik az Γ anionról a CC kötő pályájára. Ezek a számítások is arra utaltak, hogy az anionnak jelentős hatása van az AN molekula rezgési módusaira.

III.8. táblázat. A rezgési frekvenciák Γ ...acetonitril komplexekben A számításokat MP2/SDD módszer segítségével végeztük. (v ₂: CN, v ₅ v ₁: CH, v ₄: CCN)

	υ ₄	υ ₂	υ ₁	υ ₅
Szabad AN	892	2063	3047	3156
I ⁻ AN	875 (-17)	2054 (-9)	3069 (22)	3180 (24)
I^- AN ₂	877 (-15)	2056 (-7)	3068 (21)	3178 (22)

Az adatok cm⁻¹ egységben. Zárójelben a rezgési frekvenciák eltolódását adom meg a szabad molekulához képest.

III.3.b. Molekuláris dinamikai szimulációk.

Új Li⁺-AN effektív párpotenciált készítettünk MP2/6-311+G** számítások segítségével. Azért választottuk ezt a módszert, amelyik számítási idő szempontjából lényegesen drágább, mint a B3LYP, mert ebben az esetben is elég pontosan kell leírnunk a diszperziós kölcsönhatásokat. A kölcsönhatási energia leírására alkalmazott analitikus függvény az alábbi alakú volt.

$$\Delta E = \sum_{i} \left(\frac{q_i Q_{cion}}{r_i} + \frac{A_i}{r_i^{12}} + \frac{B_i}{r_i^6} + \frac{C_i}{r_i^4} + \frac{D_i}{r_i^9} \right)$$

Az AN molekula esetében a töltéseket illetve az AN-AN molekulák között a diszperzós kölcsönhatásokat leíró tagokat Böhm és mts. (174) által kidolgozott hat kölcsönhatási hellyel rendelkező modelljét használtuk. Γ...AN esetében az analitikus potenciálfüggvényt MP2/SDD számítások segítségével határoztuk meg. Az illesztés mínősége mind az anion- mind a kation-molekula kölcsönhatás esetén az III.16. Ábrán látható.

III.16. ábra. Az illesztés minősége a I⁻...AN és Li⁺...AN párpotenciálok esetén (+: számolt, ---: illesztett)



Ennek az általunk kifejlesztett új potenciálmodellnek a segítségével elvégeztünk egy molekuláris dinamikai szimulációt, amelyben 1 Li⁺, 1 Γ ion és 498 AN molekula

volt. A Li⁺ és I⁻ anion első szolvátszférájára jellemző értékek a III.9. táblázatban, míg a megfelelő parciális párkorrelációs függvények a III.17. Ábrán találhatók.

III.17. ábra. A Li^+ és a I^- ionok szolvatációjára jellemző parciális párkorrelációs függvények



III.9. táblázat. A Li⁺ és I⁻ ionok parciális párkorrelációs függvények jellegzetes értékei. (távolságok: Á, $n(r_{min})$: koordinációs szám, r_{max} , r_{min} : maximum és minimum hely)

	r _{max}	g(r _{max})	r _{min}	g(r _{min})	n(r _{min})
Li ⁺ -N	2,2	29,4	2,9	0,01	5,9
Li ⁺ -C _{CH3}	4,8	5,9	5,8	0,15	12,2
Li^+-C_{CN}	3,3	11,2	4,0	0,03	5,9
Г -С _{СН3}	4,4	3,5	6,7	0,37	14,4
Γ -C _{CN}	4,7	3,2	6,5	0,57	13,9
I⁻-N	5,4	1,9			

A Li⁺ kation körül átlagosan 5,97 AN molekula található, amely jól egyezik a Troxlen és mts. (22) és Spangberg és mts. (23) által szintén effektív párpotenciált használó szimulációkkal. Spangberg és mts. újabb potenciálmodellt fejlesztettek ki amelyek a polarizáció, illetve a többtest kölcsönhatások hatását explicit módon figyelembe veszik az ezzel elvégzett szimulációk esetén a kation körül a koordinációs szám négyre csökken. Γ anion körül az első szférában 12-15 AN molekula található. Az AN molekula orientációja a kation körül egyértelműen arra utal, hogy a molekula

dipólusmomentuma ellentétes irányítottságú a Li⁺-N vektorral. Az anion körül a molekulák eloszlása nem mutat jellegzetes kitüntetett irányt. Két tipikus konfiguráció a Li^+ és Γ körül a III.18.. Ábrán látható.

III.18. ábra. Jellegzetes Li⁺...AN és Γ...AN komplexek az elvégzett szimulációkból. (világoskék: Li⁺, lila: Γ, C: zöld, N: sötétkék, H: fehér)



III.3.c. Folyékony LiI-DMSO oldat vizsgálata molekuláris dinamikai szimulációval röntgen és neutrondiffrakcióval (S21,S22)

Új analitikus potenciálmodellt fejlesztettünk ki Li⁺..DMSO és I⁻..DMSO kölcsönhatások leírására kvantumkémiai energiafelületekre történt illesztés segítségével. A DMSO molekulát az általunk kifejlesztett tíz kölcsönhatási hellyel rendelkező modellel írtuk le.

Ennek a potenciálmodellnek az alkalmazásával elvégeztünk egy-egy szimulációt amelyben 1 Li^+ és 1 I^- illetve 32 Li^+ és 32 I^- helyeztünk el kocka alakú dobozban. A doboz méretét a makroszkopikus sűrűség segítségével számoltuk ki. A szimuláció teljes hossza, mintegy 50 ps egyensúlyozó lépés után 120 ps volt, a lépésköz 2 fs volt.

Az III.19. Ábrán a kation és az anion szolvatációjára jellemző parciális párkorrelációs függvények láthatók. A hozzájuk tartozó szerkezeti paramétereket a III.10. táblázatban találhatók.

	r _{max} / Å	g(r _{max})	r _{min} / Å	$n_{\alpha\beta}(r_{min})$
Li0	1,93	33,4	2,6	4,0
	1,98	33,1	2,8	3,2
LiS	2,98	9,9	3,9	4,0
	3,08	5,9	3,8	4,2
LiI	2,75	16,3	3,2	0,8
IC	3,93	3,4		15,8
	3,92	3,4	5,0	14,6
ІН	2,98	1,7	3,7	9,6
	3,07	1,7	3,6	9,1
IS	5,13	2,9		10,3
	4,82	2,3	6,5	8,9

III.10. táblázat. A Li^+ és a I^- ion szolvatációjára jellemző parciális párkorrelációs függvények jellegzetes értékei.

 Li^+ ion körül a hígabb oldatban átlagosan 4,0 DMSO molekula található, amely érték 3,2-re csökken a töményebb oldatban. A csökkenés oka az hogy a töményebb oldatban minden Li^+ ionnak átlagosan 0,8 Γ szomszédja van, úgy hogy a köztük levő távolság kisebb, mint 3.2 Å. Ez az eredmény arra utal, hogy a töményebb oldatban a kontakt ionpárok képződése igen jelentős.

A Γ anion szolvatációja lényegesen kevéssé kifejezett (lokalizált), mint a kation esetében. Az átlagos koordinációs szám ebben az esetben kb. 10,6-11,6 a töményebb és kb. 15,0 a hígabb oldatban, ami arra utal, hogy egy anion körül átlagosan 6-7 illetve 8 DMSO molekula található. A kation körül az O atomok körülbelül a tetraéderes pozíciókat foglalják el, míg Γ ion esetén semmi kifejezett szimmetriát nem tapasztaltunk az első szférában. Két jellegzetes konfigurációt, amelyek a kontakt és oldószerszeparált szerkezetekre jellemző a szimulációkból az III.20. Ábrán látható

III.19. ábra. A folyékony Li^+ és I^- szolvatációjára jellemző néhány parciális párkorrelációs függvény.



III.20. ábra. Néhány jellegzetes szerkezet Li-I DMSO MD szimulációból. A: oldószer szeparált ionpár, B: kontakt ionpár (kék: Li⁺, lila:Γ, sárga: S, piros: O, zöld: H)



A szimulációban alkalmazott potenciálmodellek jóságának egyik próbája, ha a szimulációból és a kísérletből (röntgen és neutrondiffrakciós) származó teljes radiális eloszlásfüggvények jó egyezést mutatnak. Az összehasonlítást az III.21. Ábrán mutatom be. Mind a két általunk elvégzett mérés esetén az egyezés igen jónak mondható. A röntgendifrakciós mérés segítségével meg tudtuk határozni a kation és az anion átlagos koordinációs számát a töményebb oldat esetében, amely értékek jó egyezést mutattak a szimulációs eredményekkel ($n_{Li...0}=3,3$, $n_{I...C}=14,4$). Ez a mérés arra is utalt, hogy a valós rendszerben is jelentős a kontakt ionpárok képződése ($n_{Li..I}=0,8$). Mind a két mérés arra utalt, hogy a DMSO molekula szerkezete a tiszta oldatéhoz képest csak jelentéktelen mértékben változik meg.

III.21. ábra. Folyékony 0,7 M LiI DMSO oldtara jellemző teljes radiális eloszlásfüggvény kísérletből (A: röntgendiffrakció (XD), B: neutrondiffrakció (ND) és MD szimulációból.



IV. Molekulák adszorpciójának vizsgálata fém felületen (S23,S24)

IV.1 Metanol adszorpciójának vizsgálata fém felületen

A metanol kölcsönhatása a Pd, Pt, Rh(111) felületekkel régóta kutatott témája a felületi kémiának. Ennek az oka abban rejlik, hogy a kölcsönhatás jellegének mélyebb megértése fontos ismereteket szolgáltathat például a tüzelőanyagcellák (320-325) tervezéséhez, metanol szintéziséhez CO-ból és H₂-ből. Alkohol jellegű intermedierek a Fischer-Tropsch szintézisben is fontos szerepet játszanak.

A kísérleti vizsgálatok arra utaltak, hogy a metanol molekulák ezeknek a fémeknek 111 felületein, alacsony hőmérsékleten nagy vákuumban láncszerű szerkezeteket alkotnak, amelyek azonban nem rendelkeznek hosszútávú rendezettséggel (nincs LEED kép) (326,327). Megállapították, hogy amennyiben emeljük a hőmérsékletet a metanol egy jelentős része deszorbeálódik, míg 10-20% bomlik el CO-ra és H₂-re (328-336). A metanol oxidációja során keletkező intermedierek létét már kimutatták (pl. CH₃O gyök a Rh(111) felületen), míg más intermedierek kimutatása spektroszkópiai módszerekkel napjainkig sem sikerült. Ennek az egyik oka, hogy az adszorpció során a molekulák rezgési frekvenciái jelentősen megváltozhatnak, és ez problémássá teheti a felületi szerkezetek azonosítását.

Számos elméleti vizsgálat létezik az irodalomban, amelyek Pd(111) és Pt(111) felületeken vizsgálták metanol oxidációját (337-340). Ezek a vizsgálatok arra utaltak, hogy az oxidáció nagy valószínűséggel a C-H kötés szakadásával kezdődik (az aktiválási energia ebben az esetben kisebb, mint az OH szakadása esetén). A számítások arra utaltak, hogy ezután a lépés után a reakció vagy formaldehiden vagy HCOH gyökön keresztül jut el a CO-hoz. A fent említetett munkák mindegyike csak egy metanol molekula adszorpciójával foglalkozik és nem veszi figyelembe a felületen kialakuló láncszerű szerkezeteket. Az irodalomban nem találtunk metanol Rh(111) felületen történő adszorpcióját vizsgáló elméleti munkát.

Jelen munkában arra a kérdésre próbáltunk válaszolni, hogy mi a metanol-Pd, Pt és Rh(111) felület között kialakuló kölcsönhatás eredete, illetve milyen felületi metanol aggregátumok léteznek a Rh(111) felületen.

IV.1.a Metanol molekulák adszorpciójának elméleti vizsgálata Pd, Pt és Rh(111) felületeken (S23)

Az összes számolást a VASP programcsomaggal hajtottuk végre, amely a kölcsönhatásokat GGA sűrűségfunkciónál (PBE) segítségével, síkhullám bázis alkalmazásával írja le. A fémfelületet 3-4 réteggel írtuk le, míg egy rétegben 4-12 fématom volt. Az első Brioullin zóna mintázását Monkhorst-Pack módszerével írtuk le. A karakterisztikus frekvenciákat numerikus differenciálás módszerével számoltuk ki, míg az ezekhez a frekvenciákhoz tartozó (spektroszkópiai módszerekkel is mérhetők) intenzitásokat az átmeneti dipólusmomentum felületre merőleges komponenséből számoltuk ki.

A metanol molekula ezeken a felületeken a fém atomokon adszorbeálódik. A vizsgált rendszerekre (1/12 monoréteg borítottság esetén) kapott eredmények az IV.1. táblázatban találhatók, míg a szerkezetek az IV.1.Ábrán láthatók. Az ábrán jól látható, hogy az OH kötés majdnem párhuzamos a felülettel, míg két CH kötés mutat a felület felé.

IV.1. ábra. A metanol molekula adszorciója fém felületen és az elektronsűrűség különbség. (fehér: elektronsűrűség nő, kék: elektronsűrűség csökken, ábrázolt elektronsűrűség: $0,04 \text{ e/A}^3$)



A molekula és a felület közötti kölcsönhatási energia nagysága 25-30,0 kJ/mol (IV.1 táblázat) összemérhető két metanol molekula között létrejövő hidrogénkötés energiájával. Az a szerkezet, amelyben csak egy CH kötés mutat a felület felé átlagosan 2,0-4,0 kJ/mol energiával kevésbé stabil. A Pd és Pt esetében a metanol-fém kölcsönhatási energia igen

hasonló az eltérés kb. 1,6 kJ/mol, míg a Rh esetében ez kb. 8,2 kJ/mol energiával stabilabb. A vizsgálataink rámutattak arra, hogy a metanol molekula geometriája kevéssé változik meg az adszorpció során (az OH kötés nyúlik illetve a COH szög lesz egy kicsit nagyobb).

IV.1. táblázat. A víz és a metanol molekulák adszorpciójára jellemző paraméterek 1/12ML borítottság esetén. (energiák: kJ/mol, távolságok: Å)

	víz			metano	metanol				
	- ΔE	МО	О-Н	-ΔΕ	MO	O-H			
	(kJ/mol)			(kJ/mol)				
Pd	26,8	2,42	0,983	28,1	2,36	0,977			
Pt	27,1	2,35	0,983	31,0	2,29	0,983			
Rh	35,8	2,32	0,981	36,8	2,28	0,985			

IV.2 táblázat. Az adszorbeált víz és metanol molekulák néhány jellegzetes sajátfrekvenciája A szabad molekulák hullámszámai zárójelben vannak megadva. (v: cm⁻¹)

	Víz	Víz				metanol			
	υ _{OH} (3832)	υ _{ΟΗ} (3717)	υ _{НОН} (1579)	υ _{M-O}	υ _{OH} (3747)	υ _{CO} (1074)	υ _{COH} (1327)	υ _{MO}	
Pd	3696	3566	1558	434	3651	1129	1298	428	
Pt	3643	3535	1558	591	3658	1118	1297	574	
Rh	3661	3545	1548	524	3614	1056	1291	485	

v_{MO}: fém-O nyújtási frekvencia

A szabad metanol molekula karakterisztikus frekvenciái közül az OH nyújtási frekvencia változik meg legjobban (kb. 100-200 cm⁻¹-vel tolódnak el a kisebb frekvenciák felé

(vörös eltolódás)) (IV.2 táblázat). Ez a módus a felületen kis intenzitású, mivel az OH kötés majdnem párhuzamos a felülettel. A CH deformációs, COH hajlítási és CO nyújtási módusok kisebb vörös, míg a CH nyújtási módusok kisebb kék eltolódást mutatnak

A kölcsönhatásban résztvevő elektronpályákról az elektronsűrűség megváltozása adhat információt, amit úgy számolhatunk ki, hogy a fém-metanol szerkezet elektronsűrűségéből levonjuk a fém illetve a metanol molekula elektronsűrűségét ugyanabban a geometriában. A számolt eredmények az IV.2. Ábrán láthatók. A kapott eredmény nagyon hasonló ahhoz, amit mások már közöltek víz molekula 111 fémfelületen történő adszorpciójának vizsgálatakor. Megállapíthatjuk, hogy elektronsűrűség növekedés figyelhető meg a Rh atom dxz és dyz pályáján és az oxigénen, és elektronsűrűség csökkenés a Rh atom dz² pályáján és a magányos elektronpárnak megfelelő pályán. A kölcsönhatás során, ahogy az a kilépési munka számértékéből (kb. - 1,0 eV) is következik elektron átmenetet tapasztaltunk a molekuláról a fémre.

A metanol molekulák Rh(111) felszínen számos H-kötéses dimer szerkezetet képeznek. Ezek közül a legstabilabb az a szerkezet amelyben a H donor molekula adszorbeálódik a felszínen. Ez a szerkezet igen hasonló ahhoz, amit a víz dimerek átmeneti fém felületeken történő adszorpciójakor is találtak. A kapott szerkezet 1/6 ML borítottság esetén az IV.3. Ábrán látható.

IV.3. ábra. Metanol dimer adszorpciója Rh(111) felületen és az adszorpció miatt létrejövő elektronsűrűség változás.(fehér: elektronsűrűség nő, kék: elektronsűrűség csökken, elektronsűrűség felület: $0,025 \text{ e/A}^3$)



Az adszorbeált dimer szerkezetben a hidrogénkötés hossza lényegesen rövidebb, mint a szabad metanol dimerben, ami az OH rezgési frekvencia jelentős vörös eltolódását
is magával hozza (v_{OH1} =2987 cm⁻¹). A hirdogénkötésben nem résztvevő OH a Rh felülettel hat kölcsön, amire egyrészt bizonyíték ennek az OH rezgési frekvenciának is jelentős vörös eltolódása (v_{OH2} =3443 cm⁻¹), másrészt az elektronsűrűség különbség ábrán látható jelentős elektronsűrűség növekedés (polarizációs hatás a felületen) az OH irányban. A fém felületen ez utóbbi módushoz tartozó átmeneti dipólusmomentum felületre merőleges komponense lényegesen nagyobb mint a H-kötésre jellemző módusé.

0,5 és 0,33 monoréteges borítottság esetén vizsgáltuk a kialakuló láncszerkezeteket. (IV.4. ábra). A két szerkezet közötti lényeges különbség, hogy kisebb borítottság esetén mind a két CH₃ csoport kölcsönhat a felszínnel, míg a másik esetben csak az egyik. A vizsgálataink egyértelműen arra mutattak rá, hogy a láncban két különböző hosszúságú H-kötés található.

IV.4. ábra. 0,5 és 0,33 ML metanol borítottság esetén Rh(111) felületen kialakuló Hkötéssel összekötött metanol láncok (piros: oxigén, zöld: szén, fehér: hidrogén)



Az IV.5. Ábrán a két vizsgált szerkezetből számolt IR spektrum látható. A legnagyobb különbség a két spektrum között 1000 cm⁻¹ körül látható. A kisebb borítottság esetén itt egy meglehetősen bonyolult spektrumot látunk, míg a másik esetben egy jól meghatározott csúcsot találtunk 1051 cm⁻¹-nél. Ez a csúcs egyértelműen hozzárendelhető a CO rezgési módushoz. Kollégáim az általuk elvégzett RAIRS méréseken ebben a tartományban csak egy csúcsot detektáltak. Ez az eredmény azt a látszik bizonyítani, hogy a Rh(111) felületen valószínűleg a nagyobb borítottság esetén vizsgált szerkezethez hasonló alakul ki.

IV.5. ábra. A számított spektrum a két különböző lánc szerkezetre Rh(111) felszínen (A gauss függvények félértékszélessége 10 cm⁻¹)



IV. 2. Hangyasav molekula adszorpciója fém felületen (S24)

A hangyasav adszorpcióját és átmeneti fém felületeken történő bomlása során keletkező intermedierek tulajdonságait hosszú idő óta vizsgálják (341-350). Ennek az egyik oka abban rejlik, hogy a hangyasav az egyik molekula, amelynek az elektrokatalitikus oxidációját tüzelőanyag cellákban szeretnék használni (351). A hangyasav bomlása ezeknek a fémeknek a felületén dehidrogénezési és/vagy dehidratációs mechanizmus szerint történik. Alacsony borítottság esetén az átmeneti fémek 111 felületén molekuláris adszorpció történik, amelyet általában formiát gyök képződése követ. A formiát gyök a felülethez ún. Di-szigma kötéssel (két oxigén atom kölcsönhat két szomszédos fématommal) kötődik. Ezen gyökök jelenlétét spektroszkópiai módszerrel már kimutatták számos esetben. Általában elmondható, hogy oxigén atomok jelenléte a felületen stabilizálja a formiát gyököt. Magasabb borítottság esetén a szilárd fázisban már ismert β fázis alakul ki. Ebben az esetben a molekulák síkja majdnem párhuzamos a felülettel. A vizsgálatokból a kutatók arra következtettek, hogy a borítottság további növekedése egy másik szerkezet (α fázis) kialakulásához vezet. Ezt a fázist napjainkig nem sikerült kimutatni diffrakciós módszerrel szilárd fázisban. A vizsgálatunk célja az volt, hogy a hangyasav átmeneti fém felületen (Pd, Pt Rh) történő adszorpciója során létrejövő átmeneti szerkezetét jellemzzük.

A hangyasav molekulának, mint már korábban is leírtuk két különböző konformere van . A cisz konformer a mérések, és kvantumkémiai számítások szerint is stabilabb és az energiakülönbség a két konformer között kb. 15,0-16,0 kJ/mol. A mi számolásunkban ez a különbség 15,2 kJ/mol-nak adódott. A vizsgálataink arra utaltak, hogy a transz konformer kölcsönhatása a felülettel lényegesen kisebb, mint a stabilabb konformeré, így csak az utóbbi eredményeket mutatom be. A cisz konformer a vizsgált felületeken a IV.6. Ábrán mutatott szerkezetbe adszorbeálódik. A számolt energetikai és geometriai paraméterek a IV.3. táblázatban láthatók. A kölcsönhatási energia gyakorlatilag ugyanakkora mindhárom felületen. A hangyasav molekula OH kötése jelentősen (kb. 0,05-0,07 Å) megnyúlik, amellyel összhangban az OH nyújtási rezgési frekvencia is kb. 800-1100 cm⁻¹ eltolódik a kisebb frekvenciák felé. Ez arra utalhat, hogy ezekben az esetekben az OH kötés igen meggyengül. A kilépési munka értékei (-0,7, -0,8

eV) arra utalnak, hogy a vizsgált rendszerben a molekuláról a fémfelület felé irányuló töltésátvitel van. Az elektronsűrűség különbség ábrán (IV.6. ábra), tisztán látszik, hogy a kölcsönhatásban szerepet játszik a fém dz² pályája és az oxigén nemkötő elektronpárja. Jelentős Pt...H-O kölcsönhatásra utal az elektronsűrűség növekedése ennek az iránynak a mentén.

IV.6. ábra. Hangyasav adszorpciójára jellemző geometria és elektronsűrűség különbség . (fehér: elektronsűrűség növekedés, kék elektronsűrűség csökkenés , felület: 0,025 e/A^3)



IV.3. táblázat. Fém-hangyasav molekula kölcsönhatására jellemző paraméterek (energiák: kJ/mol, távolságok: Å, frekvenciák: cm⁻¹) A zárójelben a szabad hangyasavra jellemző mennyiségek találhatók.

	- ΔE	MO2	МН	O-H	СН	ОН	CO2	СО
				(0,97)	(2896)	(3679)	(1805)	(1094)
Pd	39,4	2,25	2,19	1,02	3022	2799	1631	1145
Pt	41,3	2,18	2,14	1,03	3043	2502	1588	1153
Rh	42,3	2,17	2,13	1,04	3043	2824	1625	1146

Összefoglalás

- 1. Ab initio kvantumkémiai számítások segítségével megmutattuk, hogy a H-kötések erőssége a metanol, metilamin és metántiol homodimerek esetén ebben a sorrendben csökken. Molekuláris dinamikai szimulációs számításaink arra utaltak, hogy a folyékony metanol és metántiol esetében a szerkezetet alapvetően H-kötésekkel összekötött elágazó láncú szerkezetek határozzák meg. A folyékony metántiol esetében. Megmutattuk, hogy a folyékony metilamin szerkezete a H-kötéses hálók tulajdonságai szempontjából a víznél megismert háromdimenziós összefüggő háló jellegű. Fordított Monte Carlo szimulációs vizsgálataink segítségével megmutattuk, hogy a folyékony metanol szerkezetét nem a Sarkar és mts. által javasolt hat metanol molekulából álló gyűrűk határozzák meg, hanem néhány molekulából álló H-kötéssel összekötött láncok.
- 2. Ab initio kvantumkémiai számításaink arra utaltak, hogy 1,2 -etándiol molekula esetén a domináns gáz fázisú szerkezet meghatározásában jelentős szerepe van az intramolekuláris H-kötéseknek. Vizsgálataink azt mutatták, hogy 1,2-etándiol molekulákból álló H-kötéses dimerek esetén az intramolekuláris H-kötések jelentősen torzulnak. Röntgen- és neutrondiffrakciós mérések segítségével megmutattuk, hogy az 1,2-etándiol molekulának folyadékfázisban összesen három H-kötéses szomszédja van.
- 3. 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) esetén *ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével megmutattuk, hogy a molekula fluor atomja és az OH csoportja között nem H-kötés jellegű, hanem elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel. A TFE molekulákból felépülő homodimerek esetén a molekulák között nemcsak OH..O jellegű H-kötések, hanem F..HO és F..HC típusúak is találhatók. A kölcsönhatási energia a TFE dimerek esetében kb. 2,0-4,0 kJ/mol energiával nagyobb, mint etanol homodimerek esetén. (Etanol homodimerek esetében a kölcsönhatási energia kb. 20,0-22,0 kJ/mol.) Neutrondiffrakciós mérések segítségével megállapítottuk, hogy folyékony TFE–ben minden molekulának átlagosan 1,6 H-kötéses szomszédja van. A gauche és transz konformerek arányát folyadék

állapotban 6:4-nek találtuk. Molekuláris dinamikai szimulációk segítségével megmutattuk, hogy a folyékony TFE esetén a rendszerben kialakuló H-kötéses láncok átlagos hossza lényegesen rövidebb, mint a folyékony etanol esetében.

- 4. Fordított Monte Carlo és *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációk segítségével megállapítottuk, hogy a folyékony hangyasavban a molekulák rövid H-kötéses láncokat alkotnak. Ezen vizsgálatok eredménye azt mutatja, hogy a hangyasav molekulák geometriája folyadékállapotban nem torzul jelentős mértékben a gázfázisú geometriához képest. A neutrondiffrakciós méréseink eredményei jó egyezést mutattak mind a fordított Monte Carlo, mind az *ab initio* MD szimulációkból származó eredményekkel. A gázfázisban előforduló ciklikus dimerek jelenléte folyadék állapotban nem volt jelentős. Az *ab initio* molekuláris dinamikai szimulációkból származtatott dinamikai mennyiségek is (diffúziós állandók, orientációs idők, stb.) jó egyezést adnak a kísérleti adatokkal.
- 5. Megmutattuk, hogy a folyékony acetonitril (AN) és dimetilszulfoxid (DMSO) molekuláris dinamikai szimulációjából kapható teljes radiális eloszlásfüggvények jól egyeznek a röntgen és neutrondiffrakciós kísérletek eredményeivel. Új potenciálmodellt fejlesztettünk ki a DMSO dimerekben kialakuló kölcsönhatás leírására. Megmutattuk, hogy folyékony acetonitril esetében a dipólus-dipólus kölcsönhatásnak megfelelő antiparallel konfiguráció csak néhány legközelebbi szomszéd esetén áll fenn.
- 6. Víz-acetonitril rendszerek kisszögű neutrondiffrakciós vizsgálatával kimutattuk a keverékben a lokális inhomogenitások létét x_{AN}=0,2-0,6 acetonitril moltört tartományban. Megállapítottuk, hogy a molekulák aggregálódására jellemző Kirkwood-Buff integrálok (KBI) számolhatók az előreszórási intenzitásból, és a kapott értékek jó egyezést mutatnak a termodinamikai adatokból számolt KBI-kel. Klasszikus molekuláris dinamikai szimulációink eredményei szintén a vizsgált rendszerben létező mikroheterogenitásokra utaltak. A szimulációkból számolt teljes radiális eloszlásfüggvények jó egyezést mutattak az általunk röntgen- és neutrondiffrakció segítségével mért függvényekkel. *Ab initio* kvantumkémiai számítások segítségével megmutattuk, hogy két különböző típusú acetonitril-víz dimer szerkezet létezik: egy H-kötéses, és egy dipólus-dipólus kölcsönhatás

jellegű. A kapott két energiaminimum konfiguráció energiája nem különbözik egymástól jelentősen. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a dipólus-dipólus típusú dimer létezése magyarázza a víz-AN keverékekben kis AN koncentrációnál észlelhető exoterm keverési hő kialakulását.

- 7. Ab initio kvantumkémiai számítások segítségével új Li⁺..acetonitril (AN) és Li⁺..dimetilszulfoxid (DMSO) analitikus kölcsönhatési potenciálfüggvényt fejlesztettünk ki. Ezen függvények felhasználásával elvégzett molekuláris dinamikai szimulációk azt mutatták, hogy a Li⁺ ion körül az első szférában hat AN molekula, illetve 4 DMSO molekula található. Megállapítottuk, hogy a LiI koncentrációjának növelésével a Li⁺ ion körül elhelyezkedő DMSO molekulák száma csökken, ugyanakkor a Li⁺-I⁻ kontakt ionpárok száma jelentősen megnő. Ezeket az eredményeket röntgen- és neutrondiffrakciós méréseink is megerősítették. Megállapítottuk, hogy a LiI acetonitriles oldatában az acetonitril molekulák CN, és CC nyújtási, és CCN hajlítási módusainak nagyobb frekvenciák felé való eltolódása a Li⁺--AN kölcsönhatás miatt fellépő polarizáció, illetve a N magányos elektronpárjának csökkenő delokalizációjából.
- 8. CaCl₂ metanolos és CaCl₂ vizes oldatának klasszikus molekuláris dinamikai szimulációjával megmutattuk, hogy a kontakt és oldószerszeparált ionpárok száma a koncentráció növekedésével megnő. Megállapítottuk, hogy a neutrondiffrakciós mérések eredménye igen kevéssé függ a rendszerben létező Ca-Cl kontakt ionpárok számától. Új Ca²⁺-metanol párpotentciált fejlesztettünk ki *ab initio* kvantumkémiai számítások alapján. Az új párpotenciál felhasználásával elvégzett szimulációkból származtatott totál radiális eloszlásfüggvények jó egyezést mutatnak a neutrondiffrakciós mérések eredményeivel. Megmutattuk, hogy a vizsgált CaCl₂ metanolos oldatokban az ionpárokra jellemző szerkezeti paraméterek meghatározása pontosabban meghatározható röntgendiffrakciós módszer alkalmazása esetén, mint neutrondiffrakciós méréssel. A Ca²⁺ hidratációjának tanulmányozása céljából Car-Parrinello molekuláris dinamikai szimulációt végeztünk Ennek eredményei azt mutatták, hogy a kation körül oldatban 6 vízmolekula található. Az *ab initio* kvantumkémiai számítások viszont arra utaltak, hogy a Ca²⁺ ion körül maximum 8 vízmolekula férhet el, azonban a

hetedik és nyolcadik molekula beépülési energiája már kisebb, mint a beépülési energia abban az esetben, amikor az első szférában hat vízmolekula található, és a további molekulák a második szférába épülnek be. Ebben az esetben az első és a második szféra között erős H-kötések léteznek.

- 9. Megmutattuk, hogy a metanol molekula Pt, Pd, és Rh(111) felületekkel történő kölcsönhatása alapvetően lokális jellegű. A kölcsönhatás során elektronszerkezeti változás alapvetően a fém dz² és az oxigén magányos elektronpárján figyelhető meg. Számításaink azt mutatták, hogy H-kötéssel összetartott metanol dimer adszorpciója esetén a H-kötés erősebbé válik. Kísérleti és elméleti módszerek segítségével új modellt alkottunk a vizsgált felületeken kialakult láncszerű metanol szerkezetekre.
- 10. Vizsgáltuk a hangyasav molekula Pt, Pd, és Rh(111) felülettel történő kölcsönhatását. Megmutattuk, hogy a molekula adszorpciója során az OH kötés jelentősen meggyengül (hosszabb lesz). Az általunk vizsgált rendszer valószínűleg a hangyasav ezen fémfelületen történő bomlása közben keletkező intermedier állapot.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni Pálinkás Gábornak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának, aki munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, támogatta.

Szeretném megköszönni munkatársaimnak, társszerzőimnek Dr. Radnai Tamásnak, Dr. Megyes Tündének, Dr. Pápai Imrének, Dr. Jedlovszky Pálnak a közös munkánk során nyújtott számos tanácsért. Köszönetemet fejezem ki, külföldi együttmüködő partnereimnek, Prof. John Dorenak, Prof. Jüerg Hutternek akik lehetőséget biztosítottak nekem a dolgozatban használt módszerek elsajátításában.

Köszönöm munkatársaimnak a Dr. Schubert Gábornak, Dr. Hamza Andreának, Dr. Rozgonyi Tamásnak a dolgozat korábbi verzióinak elolvasásáért, a hibák kijavításáért.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Baranyai Andrásnak és Dr. Szalai Istvánnnak a dolgozat áttanulmányozásáért, és segítő tanácsaikért.

Köszönettel tartozom az OTKA-nak munkám támogatásáért.

Függelék

Klasszikus szimulációk

- M. P. Allen, D. J. Tildesley "Computer simulation of liquids" Calendron Press, Oxford, 1987
- Proceedings of the International School of Physics, "Enrico Fermi" Course XCVII, ed. G. Cicotti, W.G. Hoover Molecular Dynamics Simulation of the Statistical-Mechanical Systems, North Holland, Italian Physical Society, 1986
- D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation, 2nd edn., Academic Press, New York, 2001
- J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 2nd edn., Academic Press, New York, 1992
- J.S. Rowlinson and F. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, 3rd edn., Butterworths, London, 1983
- K. Binder, D.W. Heermann: The Monte Carlo Method in Statistical Physics, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol.80 Springer, Berlin, Heidelberg ,1988
- 7. W.G. Hoover, Molecular Dynamics Springer, Berlin, Heidelberg ,1986
- M. H. Kalos, P.A. Whitlock: Monte Carlo Methods, Vol.1 Wiley, New York, 1986
- T. M. Reed, K. E. Gubbins, Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978
- B. Guillot "A reapraisal of what we have learnt during three decades of computer simulation of water" J. Mol. Liq. 2002, 101, 219
- P. Jedlovszky "Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata statisztikus módszerekkel" Kandidátusi Értekezés, Budapest, 1995

Car-Parrinello szimulációk

- G. Pastore, E. Smargiassi, F. Buda ,, Theory of ab initio molecular dynamic simulation" Phys. Rev. A 1991, 44, 6334
- P. E. Blöchl "Second-generation wave-function thermostat for ab initio molecular dynamics" Phys. Rev.B. 2002, 65, 104303

- P. E. Blöchl, M. Parrinello "Adiabacity in first-principles simulation " Phys. Rev. B. 1992, 45, 16
- 4. P. Tangney, S. Scandolo "How well do Car–Parrinello simulations reproduce the Born–Oppenheimer surface? Theory and examples" J. Chem. Phys. 2002, 116, 14
- M. Dominik, J. Hutter" Ab inito molecular dynamics theory and implementation" http://www.fz-juelich.de/nic-series/Volume1/
- J. Hutter : Lecture http://www.pci.unizh.ch/gruppe.hutter/staffdetails/documents/lecture_notes.pdf
- M. E. Tuckerman "Ab inito Molecular dynamics and ab initio path Integrals" http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume10/tuckerman2.pdf
- M. C. Payne, M.T. Teter, D. C. Allan, T. Arias, J. D. Joannopoulos . Rev. of Modern Physics 1992, 64, 1045
- 9. P. Carloni P, U. Rothlisberger, M. Parrinello. "The role and perspective of AIMD in the study of biological systems" Acc.Chem.Res. 2002, 35, 455
- T. Todorova, AP. Seitsonen, J.Hutter, IFW. Kuo, CJ. Mundy "Molecular dynamics simulation of liquid water: Hybrid density functionals "J. Phys. Chem. B, 2006, 110,3685

Fém-molekula kölcsönhatások (VASP)

- G. Kresse, J. Furthmüller , Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set" Comput. Mat. Sci. 1996, 6, 15
- 2. G. Kresse, J. Furthmüller "Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane wave basis set" Phys. Rev. B. 1996, 54, 11169
- J. Hafner ,, Vibrational spectroscopy using ab initio density-functional tecniques" J. Mol. Struct. 2003, 651, 3
- 4. J. Greely, J. K. Noskov, M. Mavrikakis Annu. Rev. Phys. Chem. 2002, 53, 319

Diffrakciós vizsgálatok

 T. Radnai " Egyszerű molekuláris folyadékok, keverékeik és oldataik szerkezetének vizsgálata." Akadémiai Doktori Értekezés, Budapeest, 1999

- G. Pálinkás " A víz és néhány elektrolit oldat röntgendiffrakciós és molekuláris dinamikai szerkezetvizsgálata " Akadémiai Doktori Értekezés, Budapest, 1986
- T. Radnai Ion-hidrátok (szolvátok) és komplexek szerkezete elektrolit oldatokban: röntgendiffrakciós vizsgálatok" Kandidátusi Értekezés, Budapest, 1989
- M. Magini, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna , X-ray diffraction of Ion sin Aqueous Soliutions: Hydration and Complex formation" CRC Press: Boca Raton (Florida), 1988
- G. Johansson ,, Structure of compexes in solution ... ,, Adv. in Inorganic Chemistry 1992, 39, 159
- J. Finney "The Water Molecule and its Interactions: the Interaction between Theory, Modelling, and Experiment" J. Mol.Liq. 2001, 90, 303.
- J. C. Dore, M. Garawi, MC. Bellissent-Funel "Neutron diffraction studies of the structure of water at ambient temperatures, revisited [a review of past developments and current problems] Mol. Phys. 2004, 102, 2015
- 8. A. K. Soper "The radial distribution of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 Mpa" Chem. Phys. 2000, 258, 121
- 9. J. E. Enderby "Ion solvation via neutron scattering" Chem. Rev. 1995, 24, 159
- G. W. Neilson, JE. Enderby "Aqueous solutions and neutron scattering" J. Phys. Chem 1996, 100, 1317
- Head-Gordon T, Hura G ,,Water structure from scattering experiments and simulation ,, Chem. Rev. 2002, 102, 2651

Fordított Monte Carlo szimulációk

- L. Pusztai "Rendezetlen szerkezetek vizsgálata fordított Monte Carlo Számítógépes szimulációval "Kandidátusi Értekezés, Budapest, 1991
- G. Tóth " Vizsgálatok a fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval" Egyetemi Doktori Értekezés, ELTE TTK, 1992
- L. Pusztai "Inverz módszerek (folyadék- és amorf-) diffrakciós kísérleti adatok kiértékelésében és értelmezésében. "Akadémiai Doktori Értekezés 2000

Irodalomjegyzék

- 1. P. Robyr, B.H. Meier, P. Fischer, R.R. Ernst J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 5315
- 2. K. J. Tauber, W.N. Lipscomb Acta Cryst. 1952, 5, 606
- 3. R. Tycko, G. Dabbagh J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3593
- 4. D. A Allan, S. J. Clark, M.J.P. Brugmans, G.J. Ackland Phys. Rev. B. 1998, 98, R11809
- L. Pauling , The nature of the chemical bond" 3rd. Ed. (Oxford University ,Oxford, 1967)
- 6. M. Magini, G. Paschina, G. Piccaluga J. Chem. Phys. 1982, 77, 2051
- 7. A. H. Narten, A. Habenschuss J. Chem. Phys 1984, 80, 3387
- 8. D.G. Montague, I.P. Gibson, J.C. Dore Mol. Phys. 1981, 44, 1355
- 9. Y. Tanaka, N. Ohtomo, K. Arakawa Bull. Chem.Soc. Jap. 1984, 57, 644
- 10. T. Yamaguchi, K. Hikada, A.K. Soper Mol. Phys. 1999, 96, 1159
- 11. T. Yamaguchi, K. Hikada, A.K. Soper Mol. Phys. 1999, 97, 603
- 12. A. Adya L. Bianchi, C. J. Wormald J. Chem. Phys, 1999, 112, 4231
- 13. T. Yamaguchi, C. J. Benmore, A.K. Soper J. Chem. Phys 2000, 112, 8976
- B. Tomberli, P. A. Egelstaff, C.J. Benmore J. Neuefeind, J. Phys. Cond. Matter 2001, 13, 11405
- 15. B. Tomberli, P.A.Egelstaff, C.J. Benmore J. Neuefeind, J. Phys. Cond. Matter 2001, 13, 11421
- 16. S. Sarkar, R.N. Joarder J. Chem. Phys. 1993, 99, 2032
- 17. S. Kashtanov, A. Augustson, J. E. Rubennson, J. Jordrgren, H. Angrebm, J H.Guo,
- Y. Liu Phys. Rev. B 2005, 71, 104205
- K.W. Wilson, R. D. Schaller, D.T. Co, R.J. Saykally, B.S.Rude, T.Catalano, J.D.Bozek J. Chem. Phys, 2002, 117, 7738
- 19. G. Pálinkás, E. Hawlicka, K. Heinzinger J. Phys. Chem. 1987, 91, 4334
- 20. M. Haughey, M. Ferrario, I. R. McDonald J. Phys. Chem 1987, 91, 4934
- 21. R. Walser, A. E. Mark, W. F. Gunsttersen, M. Lauterbach, G. Wipff J. Chem. Phys. 2000, 112, 10451
- 22. J. Gao, D. Habibollazadeh J. Phys. Chem 1995, 99, 16460
- 23. P.W. Souten, J. Kroon J. Mol. Structure 1988, 177, 467
- 24. S. Patel, C.L. Brooks III. J. Chem. Phys 2005, 122, 024508

- 25. M. Matsumoto, K. E. Gubbins J. Chem. Phys, 1990, 93, 1981
- 26. J. Marti, J.A. Padro, E, Guardia K. J. Molec. Liq. 1995, 64, 1
- 27. J. A. Padro, L. Saiz, E. Guardia J. Mol. Struct. 1997, 416, 243
- 28. I. Y. Shilov, B. Rode, V.A. Durov Chem. Phys. 1999, 241, 75
- 29. W. L. Jorgensen, M. Ibrahim, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 373
- 30. L. X. Dang, T. M. Chang J. Chem. Phys. 2003, 119, 9851
- 31. T. Honma, C. C. Liew, H. Inomata, K. Arai, J. Phys. Chem. A. 2003, 107, 3960
- 32. J. A. Morrone, M. E. Tuckerman Chem. Phys. Letter 2003, 370, 406
- 33. R. Palomar, G. Sese, J. Phys. Chem A. 2005, 109, 499
- 34. J. Handgraaf, S. T. van Erp, E.J. Meijer Chem. Phys. Letter 2003, 367, 617
- 35. J. A. Monrone M. E. Tuckerman J. Chem. Phys 2002, 117, 4403
- 36. E. Tsuchida, Y. Kanada, M. Tsukada Chem. Phys. Letter 1999, 311, 236
- 37. J. Handgraaf, E. J. Meijer, M.P. Gaigeot J. Chem. Phys 2004, 121, 10111
- 38..M. Paglai, C. Cardini, R. Righini, V. Schettino J. Chem. Phys. 2003, 119, 665
- 39. O. Mo, M. Yanez, J. Elguero J. Chem. Phys. 1997, 107, 3592
- 40. R. D. Para, X.C. Zeng, J. Chem. Phys. 1999, 110, 6329
- 41. I. A. Topol, S.K. Burt, A.A. Rushin Chem. Phys. Letter 1995, 247, 112
- 42. A. Bleiber, J. Sauer, Chem. Phys. Letter 1995, 238, 243
- 43. A. Schriver, A. Burneau, J.P. Pechard J. Chem. Phys. 1982, 77, 4926
- 44. E. M. Cabaleiro-Lago, M.A. Rios, J. Chem. Phys. 2000, 112, 2155
- 45. E. M. Cabaleiro-Lago, M.A. Rios, J. Chem. Phys. 2000, 113, 9523
- 46. G. I. Csonka, L. Sztraka, J. Mol. Struct. 1997, 410, 387
- 47. A. K. Sum, S.A. Chandler J. Phys. Chem. A. 2000, 104, 1121
- 48. S. Boys, F. Bernandi, Mol. Phys. 1970, 19, 930
- 49. R. F.W. Bader "Atoms in Molecules", Clarendron Press, Oxford, 1990
- 50. O. Galvez, P. C. Gomez, L.F. Pacios, J. Chem. Phys. 2001, 115, 11166
- A. Vila, R. A. Mosquera, J.M. Hermida-Ramon J. Mol. Struct. (Theochem) 2001, 605, 235
- 52. S. Grabowski Chem. Phys. Letter 2001, 338, 361
- 53. P. G. Kusalik, D. Bergman, A. Laksonen J.Chem. Phys. 2000, 113, 8036
- 54. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J.Tirado-Rives J.Am. Chem.Soc. 1996, 118, 11225

- J. Delhommelle, C. Tschirwitz, P.Ungerer, G.Gramucci, P.Millie, D.Patton, A.H. Fuchs J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 4745
- 56. W. Jorgensen, D. S. Maxwell, J.Tirado-Rives J.Am.Chem.Soc. 1996, 118, 11225
- 57. R. M. Impey, M. Sprik, M.L. Klein J. Am. Chem. Soc. 1984, 109, 5900
- 58. Handbook of Chemistry, 73rd. Edited by D.R. Lide (CRC, Boca Raton, 1993)
- Z. Derlacki, A. J. Eastal, A.V. J. Edge, L. A. Woolf, Z. Roksandic J. Phys. Chem. 1985, 89, 5318
- 60. L. Chen, T. Gross, H.D. Lüdemann Phys. Chem. Phys. 1999, 1, 3503
- 61. S. Hayama, J. C. Wasse, N. T. Skipper, J. K. Walters Mol. Phys. 2001, 99, 779
- 62. H. E. Stanley, J. Teixeira J.Chem. Phys. 1980, 73, 3404
- 63. H. E. Stanley, R. L. Blumberg, A.Geiger Phys. Rev. B. 1983, 28, 1626
- 64. R. L. McGreevy, L. Pusztai Mol. Simul. 1988, 1 359
- P. Jedlovszky, I. Bakó, G. Pálinkás, T. Radnai, A.K. Soper, J. Chem. Phys. 1996, 105, 245
- 66. T. Radnai, I. Bakó, P. Jedlovszky, G. Pálinkás Mol. Phys. 1994, 83, 459
- I. Waldner, A. Bassen, H. Bertagnolli, K. Tödheide, G.Strauss, A.K. Soper J.Chem. Phys. 1997, 107, 10667
- 68. G. Tóth, A. Baranyai J. Chem. Phys. 1997, 107, 7402
- 69. L. Pusztai, G. Tóth J. Chem. Phys. 1991, 94, 3042
- 70. P. Jedlovszky J. Chem. Phys. 1997, 107, 7433
- 71. M. Q. Buck, Rev. Biophys. 1998, 31, 297
- 72. S. N. Timasheff, Curr. Opin. Struct. Biol, 1992, 2, 35
- 73. M. Q Buck, H. Schwalbe and C. M. Dobson, J. Mol. Biol. 1996, 257, 669
- 74. S. Segawa, T. Fukuno, K. Fujiwara and Y. Noda, Biopolymers 1991, 31, 497 (1991).
- 75. A. Jasanhoff and A. R. Fehrst, Biochemistry 1994, 33, 2129 (1994).
- 76. M. Fironi, D.Diaz, K. Burger, S. Berger J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7737
- 77. Y. Z. Luo, R.L. Baldwin J. Mol. Biol. 1998, 279, 49
- 78. H. Reierson, A.R. Rees Protein Eng. 2000, 13, 739
- 79. D. P. Hong, M. Hoshino, R. Kuboi, Y.Goto J.Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8427
- T. Takamuku, T.Kumai, K.Yoshida, T. Otomoto, T. Yamaguchi J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 7667

- 81. M. Fironi, K. Burger, A.E. Mark, D. Roccatano J.Phys.Chem. B. 2000, 104, 12347
- 82. R. Chitra, P. E. Smith J.Chem. Phys. 2001, 114, 426
- 83. R. Chitra, P. E. Smith J.Chem. Phys. 2001, 115, 5521
- 84. L. Xu, G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, C. W. Gillies and H. E. Warner, J. Chem. Phys. 1995, 103, 9541
- 85. A. Kivinen, J. Murto, S.Liljequits, S.Vaara Ac. Chem. Scandinavica Ser.A. 1975, 29 911
- 86. T. Radnai, S. Ishiguro and H.Othaki, J. Sol. Chemistry, 1989,18, 771
- 87. C. Lee, W. Wang, R.G. Parr Phys. Rev. B. 1998, 37, 785
- 88. R. F. W. Bader, Atoms in molecules, Clarendon Press, Oxford, 1990
- 89. I. Alkorta, J. Elguero J.Chem. Phys. 2002, 117, 6463
- 90. S. J. Grabowski Chem. Phys. Letter 2001, 338, 361
- 91. I. Bakó, T. Radnai, MC. Bellisent-Funel J. Chem. Phys. 2004, 121, 12472 /supplementary material
- 92. I. Mayer, Chem. Phys. Letters, 2000, 332, 381.
- 93. I. Mayer, A. Hamza, Program Apost , Budapest 2000-2003, http:/occam.chemres.hu/programs
- 94. S. Coussan, M. E. Alikhani, J. P. Perchard and W. Q. Zheng, J. Phys. Chem. A. 1998, 1024, 5789
- 95. L. Gonzalez and O. Mo, M. Yanez J. Chem. Phys. 1999, 111, 3855
- 96. I. Bakó, T. Radnai, MC. Bellisent-Funel J. Chem. Phys. 2004, 121, 12472 /supplementary material
- 97. W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, J. Phys. Chem. 1996, 100, 14508
- 98. L. Saiz, E. Guardia, JA. Padro J. Chem. Phys. 2000, 113, 2814
- 99. L. Saiz, JA. Padro, E.Guardia J. Phys. Chem. B.1997, 101, 78
- 100. L.A.E. Batista de Carvalho, L.E. Lourenco, M.P.M. Marques J.Mol.Struct. (THEOCHEM) 1999, 482, 639
- Kirk.-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Wiley, New York, 1978, vol. 1
- 102. M. R. Karezouni, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc. 1997 119, 8324, 1997
- 103. W. Caminati, G. Corbelli J. Molecular Spect. 1981, 90, 572

- 104. G. Csonka, I. Csizmadia, Chem. Phys. Letters 1995, 243, 419
- 105. P. Bultinck, A. Goeminne, D. Van de Vondel, J. Mol. Struct. (Theochem). 1995, 357, 19
- 106. T.S.Yeh, Y.P. Chang, T.M. Su, I. Chao J.Phys. Chem. 1994, 98, 9821
- 107. C. J. Cramer, D. Truhlar J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 3892
- 108. A. Chaudhari, S.L. Lee J. Chem. Phys. 2004, 120, 7464
- 109. K.M. Marstokk, H. Mollendal Acta Chemica Scandinavia 1997, 51, 653
- 110. G. Chidichimo, D. Imbardelli, M. Longeri, Molec. Phys. 1986, 65, 143
- V. Crupi, V. Venuti, D. Majolino, P.Migliardo J. Molecular Structure 1998, 482, 509
- 112. P. Nagy, W. J. Dunn III, G. Alagona, C. J. Chio, Am. Chem. Soc. 1991, 113, 6719
- 113. H. Hayashi, H. Tanaka, K. Nakanishi, Fluid Phase Eq. 1995, 104, 421
- 114. L. Saiz, J. A. Padro, E. Guardia, J. Chem. Phys. 2001, 114, 3187
- 115. O. V. de Olviveira, L. C. G. Freitas J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2005, 728, 179
- 116. A. V. Gubskaya, P. Kusalik J. Phys. Chem. A. 2004, 108, 7151
- 117. J. A. Padro, L. Saiz, E. Guardia, J. Mol. Struct. 1997, 416, 243
- 118. G. I. Csonka, N. Anh, J. Ángyán, I.G. Csizmadia Chem. Phys. Letter 1995, 245, 129
- 119. W. H. Hocking Z. Naturforsch. 1976, 31a, 1113
- 120. B. P. Winnewisser, W.H. Hocking J. Phys. Chem. 1980, 84, 1771
- 121. A. Császár, W.D. Allen, H.F. Schaefer J. Chem. Phys. 1998, 108, 9751
- 122. A. Almenningen, O. Bastiansen, T. Motzfeldt Acta Chem. Scand. 1970, 24, 747
- 123. K.I. Lazzar, S.H. Bauer J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3769
- 124. J. Henderson J.Chem. Educ. 1987, 64, 88
- 125. L. Turi, J. Phys. Chem. 1996, 100, 11285
- 126. N. R. Brinkman, G. S. Rscumper, G. Yan, H.F. Schaefer, J. Phys. Chem A 2003, 107 10208.
- 127. S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, K. Tanabe J. Chem. Phys. 1999, 110, 11906
- 128. J. Chocholousova, J. Vacek, P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 2119
- 129. J. H. Lim, E.K. Lee, Y.Kim J. Phys. Chem. A. 1997, 101, 2233
- 130. Y. Mikawa, J. W. Brasch, R.J. Jakobsen J. Molec. Spect. 1967, 24, 314

- 131. I. Nahringbauer Acta Cryst. B 1978, 34, 316
- 132. A. Albinatti, K.D. Rouse, M.W. Thomas Acta Cryst. B. 1978, 34, 2188
- 133. H. R. Zelsmann, F. Bellon, Y. Marechal, B. Bullemer Chem. Phys. Letter 1970, 6, 513
- 134. D. R. Allan, S.J. Clark Phys. Rev. Letter 1999, 82, 3464
- 135. A. F. Goncharov, M. Riad Manaa, J.M. Zaug, R.H. Gee, L.E. Fried, W.B. Montgomery Phys. Rev. Letter 2005, 94, 065505
- 136. W. Montgomery, J.M. Zaug, W.M Howard, A.F. Goncharov, J.C. Crowhurst, R. Jeanloz J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 19443
- 137. T. Gorbunova, V.V. Shilov, G.I. Batalin Russ. J. Struct. Chem. 1973, 14, 424
- 138. S. Nasr, M.-C. Bellissent-Funnel, R.J. Corties, J. Chem. Phys. 1999, 110, 10945.
- 139. H. Bertagnolli, P. Chieux, H.G. Herz, Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1984, 88, 977.
- 140. H. Bertagnolli, H.G. Herz, Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1985, 89, 500.
- 141. G. I. Swan, in: J.C. Dore, J. Teixeira (Eds), Hydrogen Bonded Liquids, NATO ASI Series C, Vol. 139., Kluwer Academic Publishers, Dordecht, 1991
- 142. H. Bertagnolli Chem. Phys. Letter 1982, 93, 287
- 143. D. Chapman J. Chem. Soc. 1956, 225
- 144. R. J. Bartholomew, D.E. Irish. J. Raman Spectrosc. 1999, 30, 325
- 145. A. Kratochwill, H. G. Hertz, J. Chim. Phys. 1977, 74, 814.
- 146. M. Hippler, Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 1457.
- 147. I. Bakó, P. Jedlovszky, G. Pálinkás, J.C. Dore, in: J.C. Dore, M.-C. Bellissent-Funel (Eds), Hydrogen Bond Networks, NATO ASI Series C, Vol. 119., Kluwer Academic, Dordecht, 1994.
- 148. W. L. Jorgensen J. Phys. Chem. 1986, 90, 1276
- 149. P. Jedlovszky, L. Turi J. Phys.Chem. B. 1997, 101, 5429
- 150. P. Jedlovszky, L. Turi J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 2662
- 151. P. Mináry, P. Jedlovszky, M. Mezei, L. Turi. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8287
- 152. J. M. Hermida Ramon, M.A. Rios Chem. Phys. 1999, 250, 155
- 153. R. Chelli, R. Righini, S. Califano J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 17006
- 154. R. L. McGreevy, L. Pusztai Physica B. 1997, 234, 357
- 155. P. Hobza, Z. Havlas Chem. Rev. 2000, 100, 4253
- 156. X. Li, L. Liu, H.B. Schlegel J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9636

- 157. A. Geiger, F.H. Stillinger, A. Rahman J. Chem. Phys. 1979, 79, 4185
- 158. M. Matsumoto, K.E. Gubbins J. Chem. Phys. 1990, 93, 1981
- 159. F. W. Starr, J.K. Nielsen, H. E. Stanley Phys. Rev. E. 2000, 62, 579
- 160. M. J. Barrow Acta Cryst. B. 1981, 37, 2239
- 161. R. Enjalbert, J. Galy Acta Cryst. B. 2002, 58, 1005
- 162. O. K. Antson, K. J. Tilli Acta Cryst. B. 1987, 43, 296
- 163. H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler Molec. Phys. 1976, 32, 759
- 164. H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler Molec. Phys. 1976, 32, 173
- 165. H. Bertagnolli, M. D. Zeidler Molec. Phys. 1978, 35, 177
- 166 A. Kratochwill, J. U. Witner, H. Zimmermann Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973, 77, 408
- 167. T. Takamuku, M. Tabata, A. Yamaguchi, J. Nishimoto, M. Kumamoto, H. Wakita, T. Yamaguchi J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 888
- 168. T. Radnai, S. Itoh, H. Ohtaki Bull. Chem. Soc. Japan 1988, 61, 384
- 169 T. Radnai, P.Jedlovszky J. Phys. Chem. 1994, 98, 5994
- 170. C. S. Hsu, D. Chandler Molec. Phys. 1978, 36, 21
- 171. K. J. Fraser, L. A. Dunn, G. P. Morris Molec. Phys. 1987, 61, 77
- 172. J. B. Böhm, I. R. McDonald, P. A. Madden Molec. Phys. 1983, 49, 34
- 173. E. M. Cabaleiro-Lago, M. A. Rios J. Phys. Chem. A. 1997, 101, 832
- 174. J. B. Böhm, R. Ahlrichs, P. Scharf, H. Schiffer J. Chem. Phys. 1984, 81, 1389
- 175. W. L. Jorgensen, J. Briggs Molec. Phys. 1988, 63, 547
- 176 J. Richardi, P. H. Fries, J. C. Soetens J. Molec. Liquids 2000, 88, 209
- 177. A. K. Soper J. Chem. Phys. 1994, 101, 688
- 178. C. Gray, K. E. Gubbins Theory of molecular fluids, Vol. 1. (Fundamentals), (Clarendon Press, Oxford, 1984)
- 179. O. Steinhauser, H. Bertagnolli Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981, 85, 4
- 180. E. M. Cabaleiro-Lago, J. M. Hermida-Ramon, A.Pena-Gallego, E. Martinez-Nunez, A. Fernandez-Ramos J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2000, 498, 21
- 181. S. Itoh, H. Othaki, Z. Naturforsch. 1987, 42, 858
- 182. A. Luzar, A. K. Soper, D. Chandler, J. Chem. Phys. 1993, 99, 6836
- 183. B. C. Rao, U. C. Singh, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 3830

- 184. M. S. Skaf, J. Chem. Phys. 1997, 107, 7996
- 185. A. Adya, O. Kalughin, M. Volobuev, Y. Kolesnik Mol. Phys. 2001, 99, 835
- 186. S. E. MClain, A.K. Soper, A. Luzar J. Chem. Phys. 2006, 124, 074502
- 187. G. Schneider Z.Phys.Chem. Neue Folge 1964, 41, 327
- 188. M. Tabata, M.Kumamoto, J. Nishimoto J. Anal. Chem. 1996, 68, 758
- 189. J. A. Riddick, W.B. Bungh, T.K. Sakano "Organic Solvents" 4th ed. John Willey & Sons: New York, 1986
- 190. C. Moreau, G.J. Douheret J.Chem. Thermodyn. 1976, 8 403
- 191. K. Blandmer, M. J. Foster, D. A. Waddington, Trans. Faraday Soc. 1970, 66 1369
- 192. G. P. Cunningham, G. A. Vidulich, R. L. Kay, J. Chem. Eng. Data 1967, 12 336
- 193. Y. P. Handa, G. C. Benson, J. Sol. Chem. 1980, 10, 291
- 194. Y. Marcus, Y. Migron, J. Phys. Chem. B 1991, 95, 400
- 195. J. E. Bertie, Z. Lan. J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 4111
- 196. D. Jamroz, J. Stanget, J. Lindren, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6165
- 197. J.Y. Huang, M.H. Wu Phys. Rev. E 1994, 50, 373
- 198. D.Gringus, S. Yeremenko, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma J.Phys. Chem. B. 2004, 108, 10376
- 199. E. Von Goldammer, H.G. Hertz J. Phys. Chem. 1970, 74, 3734
- 200. K. R. Harris, P. J. Newitt, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7015
- 201. D. S. Venables, C. A. Smuttenmaer J. Chem. Phys. 1998, 108, 493
- 202. K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, J.Phys.Chem. B 2002, 106, 69
- 203. T. Takamuku, A. Yamaguchi, D. Matsuo, M. Tabata, M. Kumamoto, J. Nishimoto, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, T. Otomo, T. Adachi J. Phys. Chem. B 2001, 105 6236
- 204. H. Kovacs, A. Laaksone, J. Am. Chem. Soc 1991, 113, 559
- 205. R. Mountin, J. Phys. Chem. A. 1999, 103, 10744
- 206. C. Oldiges, K. Wittler, T. Tonsing, A. Alijah, J. Phys. Chem. 2002, 106, 714
- 207. D. L. Bergmann, A. Laaksonen Mol. Sim., 1998, 20, 245
- 208. D. L. Bergmann, A. Laaksonen, Phys. Rev. E 1998, 58, 4706
- 209. J. R. Damewood, R. A. Kumpf, J. Phys. Chem. 1987, 91 3449
- 210. E. Rissi, E. E. Filetti, S. Canuto, Theor. Chem. Acc. 2003, 360, 110

- 211. C. Descfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann, V. Brenner, P. Millie, J. Chem. Phys. 1995, 102, 4952
- 212. C. Descfrancois, H. Abdoul-Carime, C. P. Schulz, J. P. Schermann, Science 1995, 269 1707
- 213. Információk az alábbi címen: http://www. dl.ac. uk/TCSC/Software/DL_POLY/main. Html
- 214. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, J. Phys. Chem., 1987, 91 6269
- 215. H.A. Lorentz Ann. Physik 1881, 12, 127
- 216. D. Berthelot Comp. Rend. 1898, 126, 1703
- 217. A. K. Soper, J. Phys. Cond. Matter 1997, 9, 2399
- 218. K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett., 1986, 132, 50
- 219. L. Shulgin, E. Ruckenstein, J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 2496
- 220. K. Yoshida, M. Misawa, K. Maruyama, M. Imai, M. Furusaka, J. Chem. Phys. 2000, 113, 2343
- 221. L. Almásy, G. Jancsó, L.Cser, Appl. Phys. A. 2002, 74, S1376-S1378
- 222. J.G. Kirkwood, F.P. Buff J. Chem. Phys. 1951, 19, 771
- 223. E. Matteoli, L. Lepori, J. Chem. Phys. 1984, 80, 28563
- 224. Y. Marcus, Monatshefte für Chem. 2001, 132, 138
- 225. Y. Marcus J.Chem. Soc. Faraday Trans. 19990, 80, 285
- 226. A. B. Bhatia, T. E. Thornton, Phys. Rev. B 1970, 2, 3004
- 227. L. Almásy PhD dolgozat, Párizs, 2002
- 228. L. Helm, A.E.Merbach Coord. Chemistry Reviews 1999, 187, 151
- 229. M. M Probst, T. Radnai, K. Heinzinger, P. Bopp, B.M. Rode J. Phys. Chem. 1985, 89, 753
- 230. J.N. Albright J. Chem. Phys. 1972, 56, 3783
- 231. P. Smirnov, M. Yamagami, H. Wakita, T. Yamaguchi. J. Mol. Liq. 1997, 73-74, 305
- 232. G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna, J. Chem. Phys. 1976, 64, 2437
- 233. S. Cummings, J.E. Enderby, R.A. Howe J. Phys. C. 1980, 13, 1
- 234. N. A. Hewish, G.W. Neilson, J.E. Enderby Nature 1982, 297, 138
- 235. D. Spangberg, K. Hermansson, P. Lindqvist-Reis, F. Jalilehvand, M. Sandström, I. Persson J. Phys. Chem. B 2000, 104, 10467

- 236. F. Jalilehvand, D. Spangberg, P. Lindqvist-Reis, K. Hermansson, I. Persson, M. Sandström J. Am. Chem. Soc 2001, 123, 431
- 237. J.L Fulton, M.S. Heald, Y.S. Badya, J.M. Simonsom J. M., J.Phys.Chem. 2003, 107, 4688
- 238. A.M. Gaspar, M.A. Marques, M.I. Cabaco, M.I. de Barros Marques, T. Buslaps, V. Honkimaki J.Mol. Liquids. 2004, 110, 15
- 239. Y.S. Badiyal, A.C. Barnes, G.J. Cuello, J. M.Simonson J.Phys. Chem. A. 2004, 108, 11819
- 240. M. H. Brooker "The chemical physics olf solvation" Part B. Ed: R.V. Dogonadze, E.Kálmán, A. A. Kornyshev, J. Ulstrup, Elsevier 1986, 165 oldal
- 241. G. Pálinkás, K. Heinzinger Chem. Phys. Lett. 1986, 126, 251
- 242. F. Floris, M. Persico, A.Tani, A.J. Thomasi Chem. Phys. Lett. 1994, 227, 126
- 243. M. I. Bernal-Uruchurtu, I.J. Ortega-Blake Chem. Phys. 1995, 103, 1588
- 244. S.G. Kalko, G. Sesé, J.A. Padro J. Chem. Phys. 1996, 104, 9578
- 245. S.Obst, H. Bradaczek J. Phys. Chem. 1996, 100, 15677
- 246. S. A. Tongraar, K.R. Liedl, B.M. Rode J. Phys. Chem. A 1997, 101, 6299
- 247. C.F. Schwenk, H.H. Loeffler, B.M. Rode J. Chem. Phys. 2001, 115, 10808
- 248. M.M. Naor, V.K. Nostrand, C. Dellago Chem. Phys. Lett 2003, 369, 159
- F.C. Lightstone, E. Schwegler, M. Allesch, F. Gygi, G. Galli Chem. Phys. Chem. 2005, 6, 1745
- 250. R.C. Phutela, K.S. Pitzer J.Sol.Chem. 1983, 12, 201
- 251. G. Fleissner, A. Hallbrucker, E. Mayer J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996, 92, 23
- 252. T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, T.Driesner Geochimica at Cosmochimica Acta 1999, 63, 2409
- 253. M.M. Hoffman, J.H. Darab, B.J. Palmer, J.L. Fulton J.Phys. Chem. A. 1999, 103, 847
- 254. A.A. Chialvo, J.M. Siminson J. Chem. Phys. 2003, 119, 8052
- 255. G. Sesé, E.Guardia, J.A. Padro J. Chem. Phys. 1995, 99, 12647
- 256. G. Sesé, E. Guardia, J.A: Pardo J. Chem. Phys. 1996, 105, 8826
- 257. E. Hawlicka, D. Swiatla-Wojcik Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 3175
- 258. D. Marx, K. Heinzinger, G. Pálinkás, I. Bakó Z. Naturforsch 1991, 46a, 887
- 259. H. Tori J. Phys. Chem. A. 1999, 103, 2843

- 260. L. X. Dang J. Phys. Chem. A. 2004, 108, 9014
- 261. M. Pagliai, G. Cardini, V. Schettino J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 7475
- 262. T. Megyes, T. Radnai, T. Grósz, G. Pálinkás J. Molec. Liquids. 2002, 101, 3
- 263. T. Radnai, E. Kálmán, K. Pollmer Z. Naturforsch. 1983, 39a, 464
- 264. T. Radnai, I.Bakó, G. Pálinkás Models in Chemistry 1995, 132, 159
- 266. Y. Tamura, E. Spohr, K. Heinzinger, G. Pálinkás, I. Bakó Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992, 96, 147
- 267. H. -S. Kim J. Molec. Struct. (Theochem) 2001, 541, 59
- 268. E.D. Glendening, D. Feller J. Phys. Chem. 1996, 100, 4790
- 269. X.Periole, D.Allouche, J.-P. Daudey, Y. -H. Sanejound J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 5018
- 270. M. Pavlov, P.E.Siegbahn, M. Sandström J. Phys. Chem. A. 1998, 102, 219
- 271. A.K. Katz, J.P. Glusker, S.A. Beebe, C.W, Bock J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 575
- 272. M.S. Islam, R.A. Pethrick, D. Pugh J. Phys. Chem. A. 1998, 102, 2201
- 273. A. Garcia-Muruais, E.M. Cabaleiro-Lago, J.M. Hermida-Ramon, M.A. Rios Chemical Physics. 2000, 254, 109
- 274. G. D. Markham, J. P. Glusker, C.W. Bock J.Phys. Chem. B. 2002, 106, 5118
- 275. T. Radnai, E. Kálmán, K. Pollmer, Z. Naturforsch. 1983, 39a, 464
- 276. Y. Tamura, E. Spohr, K. Heinzinger, G. Pálinkás, I. Bakó, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992, 96, 147
- 277. D.Serradella, L.Degreve J. Molecular Structure (THEOCHEM) 2002, 580, 127
- 278. A. Mizoguchi, Y.Ohsima, Y. Endo J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1716
- 279. K. J. Naidoo, A.S. Lopis, A.N. Westra, D.J. Robinson, K.R. Koch. J.Am.Chem.Soc. 2003, 125, 13330
- 280. M. E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, J.Phys.Chem, 1995, 99, 5749
- 281. D. Marx, M. Sprik, M. Parrinello Chem. Phys. Letter 1997, 373, 360
- 282. A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, A. Laaksonen J.Chem. Phys 2001, 114, 3120
- 283. S. B. Rempe, L. Pratt Fluid Phase Equilibra 2001, 183-184, 121
- 284. L. M.Ramaniah, M. Bernasconi, M. Parrinello J.Chem. Phys 1999, 111, 1587
- 285. F. C. Lightstone, E. Schwegler, R.Q. Hood, F. Gygi, G. Galli, Chem.Phys.Letter, 2001, 343, 549

- 286. M. I. Lubin, E. J. Bylaska, J. H. Weare, Chem. Phys. Letter, 2000, 322, 447
- 287. C. A. Coulson, D. Eisenberg, Proc.Roy Soc. London A. 1966, 291, 445
- 288. P. L. Silvestrelli, M. Parrinello J.Chem.Phys 1999, 111, 3572
- 289. A. Wahab, A. S.J. Mahiuddin J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 1457
- 290. T. Radnai, G.Pálinkás, G.I. Szász, K.Z. Heinzinger Z.Naturforsch. A 1981, 36, 1076
- 291. G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna, Chem. Phys. Lett. 1975, 35, 119
- 292. T. Cartailer, W. Kunz, P. Turq, M.C. Bellissent-Funel J. Phys. Condens. Matter 1991, 3, 9511
- 293. I. Howell, G.W. Nelson J.Phys. Condens. Matter 1996, 8, 4455
- 294. X. Periole, D. Allouche, A. Ramirez—Solis, I. Ortage-Blake, J.P. Daudey, Y.H. Sanejouand J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8579
- 295. P. A. Kollman, G. Wipff, U. Chandra Sigh J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2212
- 296. L. X. Dang J. Chem. Phys. 1992, 96, 6970
- 297. A. V. Egorov, A.V. Komolkin, V.I. Chizhik, P.V. Yushmanov, A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 3234
- 298. G. Tóth J.Chem. Phys. 1996, 105, 551
- 299. L. Degreve, M.V. de Pauli, M.A. Duarte J. Chem. Phys. 1997, 106, 655
- 300. C. Romero J. Chim. Phys. 1991, 88, 675
- 301. S. H. Lee, J. Rasaiah J. Phys. Chem. 1996, 100, 1420
- 302. S. R. Rempe, L. R. Pratt, G. Hummer, J.D. Kress, R.L. Martin, A. Redondo J.Am. Chem. Soc. 2000, 122, 966
- 303. A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, A.Laaksonen J.Chem. Phys. 2001, 114, 3120
- 304. H. L. Loeffler, B.M. Rode J. Chem. Phys. 2002, 117, 110
- 305. J. Barthel, R. Deser, J. Sol. Chem. 1994, 23, 1133
- 306. J. Barthel, M. Kleebauer, R. Buchner, J. Sol. Chem. 1995, 24, 1
- 307. J. Barthel, R. Buchner, E. Wismeth, J. Sol. Chem. 2000, 29, 937
- 308. W. Kunz, P. Turq, J. Barthel, Ann. Phys. Fr. 1990, 15, 447
- 309. W. Kunz, J. Barthel, L. Kelin, T. Cartailler, P. Turq, B. Reindl, J. Sol. Chem. 1991, 20, 875
- 310. J. S. Loring, W. R. Fawcett, J. Chem. Phys. A. 1999, 103, 360
- 311. R. G. Keil, D.W. Johnson, M.A. Fryling, J.F. O'Brien Inorg. Chem. 1989, 28, 2764

- 312. J. F. Hinton, E. S. Amis, Chem. Rev. 1971, 71, 627
- 313. T. Cartailler, W. Kunz, P. Turq, M-C. Bellisent-Funel, J. Phys.: Condens. Matter 1991,3, 9511
- 314. T. Takamuku, M. Tabata, A. Yamaguchi, J. Nishimoto, J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 8880
- 314. L. Troxler, G. Wipf, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 1468
- 315. D. Spangberg, K. Hermansson Chem. Phys. 2004, 300, 165
- 316. O. N. Kalugin, A.K. Adya, M.N. Volobuev, Y.V. Kolesnik Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 1536
- 317. J. Richardi, P. H. Fries, H. Krienke, J. Chem. Phys. 1998, 108, 4079
- 318. E. M. Cabaleiro-Lago, M. A. Rios, Chem. Phys. 2000, 254, 11
- 319. Y. Dimitrova, J. Mol. Struct. 1995, 343, 25
- 320. N. M. Markovic, P.N. Ross Surf. Sci. Rep. 2002, 45, 121
- 321. Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3680
- 322. D. Gao, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, S.A. Wasileski, M. Neurock J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 11622
- 323. F. Maillard, G. –Q. Lu, A. Wiwckowski, U. Stimming J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 16230
- 324. A. Hammet Catal. Today 1997, 38, 445
- 325.G.Somorjai "Introduction to surface chemistry and Catalysis" John Wiley& Sons: New York, 1994
- 326. M. Mavrikakis, M.A. Barteau J. Molec. Catalysis 1998, 131, 135
- 327. S. J. Pratt, D. K. Escott, D. A. King J. Chem. Phys. 2003, 119, 10867
- 328. B.A. Sexton Surf. Sci, 1981, 102, 271
- 329. M. Endo, T. Matsumoto, J. Kubotam, K. Domen, C. Hirose, Surf. Sci. 1999, 441 L931
- 330. J. L.Davis, M.Barteau, Surf. Sci. 1988, 197, 12
- 331. J. A. Gates, J.L. Kesmodel J. Catal. 1983, 83, 43
- 332. I. Kovacs, J.Kiss, F.Solymosi Surf. Sci 2004, 566, 100
- 333. C. Houtman, M.Barteau, Langmuir, 1990, 6, 185
- 334. F. Solymosi, A.Berko, TI., Tarnoczi Surf. Sci 1984, 141, 53
- 335. B. R. Barros, A.R. Garcia, L.M.Iharco J. Phys. Chem B. 2001, 105, 21118

- 336. J. Hrbek, R.A.dePaola, F.M. Hoffmann, J. Chem. Phys. 1984, 81, 2818
- 337. S. K. Desai, M.Neurock, K.Kourtakis, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 2559
- 338. J. Greely, M. Mavrikakis J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7193
- 339. J. Greely, M. Mavrikakis J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3910
- 340. C. J. Zhang, P. Hu, J. Chem. Phys. 2001, 115, 7182
- 341 C. Houtman, M.Barteau, Surf. Sci. 1991, 248, 57
- 342. J. L.Davis, M.A.Barteau J. Am. Chem. Soc. 1999, 111, 1782
- 343. J. Davis, M.A.Barteau Surf. Sci. 1990, 256, 50
- 344. M.R.Columbia, P.A.Thiel. Surf. Sci. 1990, 235, 53
- 345. F. Solymosi, J. Kiss, I.Kovacs Surf. Sci 1987, 192, 47
- 346. M. R. Columbia, A.M. Crabtree, P.A. Thiel J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1231
- 347. S. W, Jorgensen, R,J. Madix J.Am. Chem. Soc. 1988, 110, 397
- 348. M. R. Columbia, P.A. Thiel Chem. Phys. Letter 1994, 220, 167
- 349. T. Lei, J.Lee, M.S. Zei, G.Ertl J. Electroanalytical Chemistry 2003,100, 1
- 350. R. B. Barros, A.R. Garcia, L.M. Ilharco Surf. Sci. 2005.
- 351. G-Qiang Lu., A. Crown, A. Wieckowski J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 9700

A dolgozatban hivatkozott saját közlemények

S1. **I. Bakó**, G. Pálinkás "Ab initio studies of methanol, methanethiol and methylamine dimer"

J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2002, 594, 179

S2. **I. Bakó**, P. Jedlovszky,G. Pálinkás, "Molecular clusters in liquid methanol and ethanol: a reverse Monte Carlo study"

J Mol Liq 2000, 87, 243

S3. T. Kosztolányi, I. Bakó, G. Pálinkás"Hydrogen bonding in liquid methanol,

methylamine, and methanethiol studied by molecular-dynamics simulations"

J. Chem. Phys. 2003, 118, 4546

S4. I. Bakó, T. Radnai, MC. Bellisent- Funel "Investigation of structure of liquid 2,2,2 trifluoroethanol: Neutron diffraction, molecular dynamics, and ab initio quantum chemical study "

J.Chem. Phys. 2004, 121, 12472

S5. **I. Bakó** I, T.Grósz, G. Pálinkás, MC. Bellisent- Funel "Ethylene glycol dimers in the liquid phase: A study by x-ray and neutron diffraction"

J. Chem. Phys. 2003, 118, 3215

S6. P. Jedlovszky, **I. Bakó**, G. Pálinkás, J.C. Dore:"Structural investigation of liquid formic acid.X-ray and neutron diffraction and Reverse Monte Carlo Study: "

Mol.Phys. 1995, 86, 87

S7. **I. Bakó**, G. Schubert, T.Megyes, G. Pálinkás, GI. Swan, J. Dore, MC. Bellisent-Funel "Structural investigation of liquid formic acid by neutron diffraction. II: Isotopic substitution for DCOO[H/D] "

Chem. Phys. 2004, 306, 241

S8. I. Bakó, J. Hutter, G. Pálinkás

"Car-parrinello molecular dynamics simulation of liquid formic acid "

J. Phys. Chem. A. 2006, 110, 2188

S9. T. Radnai, **I. Bakó**, P.Jedlovszky, G. Pálinkás: Mol.Sim. " Local order in dipolar aprotic liquid"

Mol.Sim. 1996,16, 345

S10. U. Onthong, T. Megyes, I. Bakó, T. Radnai, T. Grósz, K. Hermansson, M. Probst,"X-ray and Neutron Diffraction Study and Molecular Dynamics Simulations of Liquid DMSO"

Phys. Chem. Chem. Phys 2004, 6, 2136

S11. **I. Bakó**, T. Megyes, T. Grósz, G. Pálinkás, J. Dore, J. "Structural investigation of water-acetonitrile mixtures: small-angle and wide-angle neutron diffraction study compared to molecular dynamics simulation",

J. Mol. Liq. 2006, 125, 174

S12. I. Bakó, T. Megyes, G. Pálinkás, "Structural investigation of water-acetonitrile mixtures: an ab initio, molecular dynamics and X-ray diffraction study"

Chem. Phys. 2005, 316 235

S13. T. Megyes, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, G. Pálinkás

"Solvation of Calcium Ion in Polar Solvents: an X-ray Diffraction and Ab Initio Study",

J. Phys. Chem. A. 2004, 108, 7261

S14. **I. Bakó**, J. Hutter, G. Pálinkás "Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion"

J. Chem. Phys. 2002, 117, 9838

S15. T. Kosztolányi, I. Bakó, G. Pálinkás

Molecular dynamics study of CaCl2 in liquid methanol •

J. Mol. Liq. 2006, 126,1

S16. T. Megyes, Sz. Bálint, **I. Bakó**, T. Grósz, T. Radnai, G. Pálinkás "Solvation of calcium ion in methanol: Comparison of Diffraction Study and Molecular Dynamics Simulation"

Chem. Phys. 2006, 321, 100

S17. T. Megyes, **I. Bakó**, Sz. Bálint, T. Grósz, T. Radnai, T. "Ion pairing in aqueous calcium chloride solutions: molecular dynamic and diffraction study"

J. Mol. Liq., közlésre elfogadva, 2006

S18. I. Bakó, T. Megyes T. Radnai, G. Pálinkás, M. Probst

"Ab Initio Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulation Study of Lithium Iodide in Acetonitrile" Z.Phys.Chem 2004, 218, 643

- S19. A. K. Mollner, P.A.. Brooksby, J. S. Loring, **I. Bakó**, G. Pálinkás, W. Ronald Fawcett, "Ion-Solvent Interactions in Acetonitrile Solutions of Lithium Iodide and Tetrabutylammonium Iodide"
- J.Phys.Chem. A 2004, 108,3344

S20. U. Onthong, **I. Bakó**, T. Radnai, K. Hermansson, M. Probst. "Ab initio study of the interaction of dimethylsulfoxide with the ions Li+ and I-"

- Int. J. Mass. Spect. 2003, 223,263
- S21. U. Onthong, T. Megyes, I. Bakó, T. Radnai, T. Grósz, K. Hermansson, M. Probst.

"Molecular Dynamics Simulation of Lithium Iodide in Liquid Dimethylsulfoxide",

- Chem. Phys. Letter. 2005,401, 217
- S22. T. Megyes, I. Bakó, T. Radnai, T. Grósz, M. Bróz, M. Probst.

"Structural investigation of lithium iodide in liquid dimethyl sulfoxide: Comparison between experiment and computation"

Chem. Phys. 2006, 321, 100

S23. HP. Koch G.Krenn, I. Bakó, R.Schennach.

"A reflection absorption infrared spectroscopy and density-functional theory investigation of methanol dehydrogenation on Rh(111)/V alloy surfaces "

J. Chem. Phys. 2005,122, 244720

- S24. I. Bakó, G.Pálinkás
- "Vibration of small molecule on Pt(111) surface"
- Surf. Science. 2006, közlésre elfogadva

A dolgozathoz kapcsolodó egyébb közlemények

1. I. Bakó, T. Radnai, G. Pálinkás

"Investigation of the structure of liquid Pyridine: a Molecular Dynamics Simulation, an RISM, and an X-ray diffraction Study.

Z.Naturforsch. 1996, 51a, 859

2. P. Jedlovszky, I. Bakó, T. Radnai, G. Pálinkás, A. K. Soper

" Investigation of the uniqueness of the Reverse Monte Carlo Method: studies on liquid water"

J.Chem.Phys. 1996,105,245

3. P. Jedlovszky, I. Bakó, G. Pálinkás

" Reverse Monte Carlo simulation of liquid water"

Chem. Physics Letters. 1994, 221, 183

4. T. Radnai, I. Bakó, P. Jedlovszky, G. Pálinkás

" A Reverse Monte Carlo simulation and RISM integral equation study of liquid nitrogen "

Mol. Phys. 1994, 83, 459

5. I. Bakó, G. Pálinkás, J. C. Dore, H. Fisher

"Structural Studies of a Water/Dioxane mixture by Neutron Diffraction with Hydrogen/Deuterium Substitution"

Chem. Phys. Letter 1999, 303, 315

6. **I. Bakó**, G. Pálinkás, J. C. Dore, H. Fisher, "Investigation of structure of liquid 1,4 dioxane: neutron and X-ray diffraction study"

Mol. Phys. 1999, 96, 743

7. T. Radnai, T. Megyes, I. Bakó, T. Kosztolányi, G. Pálinkás, H. Ohtaki

Structure and dynamics of liquid formamide at high pressure and high temperature: comparison of X-ray diffraction and molecular dynamics results

J. Mol. Liq. 2004, 110, 123

8. I. Bakó, G. Pálinkás, F. Henry, J. C. Dore

Wide and low angle neutron scattering of water-pyridine

Chem. Phys.Letter 2004, 388, 468

- 9. G. Krenna, I. Bakó and R. Schennach
- "CO adsorption and CO and O coadsorption on Rh(111) studied by RAIRS and DFT"
- J. Chem. Phys. 2006, 124,144713