

TÉZISFÜZET

**Számítógépes modellezési vizsgálatok a tiszta víz  
szerkezetvizsgálatával kapcsolatban:  
a kölcsönhatási potenciálok és a mért diffrakciós adatok  
közötti konzisztencia kérdése**

Ph.D. értekezés

**Steinczinger Zsuzsanna**

matematika-kémia szakos középiskolai tanár  
(Érdi Gárdonyi Géza Általános Iskola és Gimnázium)

Témavezető:

**Dr. Jóvári Pál**

(MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont)

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola (iskolavezető: Prof. Inzelt György)  
Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program (programvezető: Prof. Surján Péter)

2016

## I. BEVEZETÉS

A víz a Föld leggyakoribb vegyülete, a második legelterjedtebb molekula a hidrogén után az Univerzumban. Az élőlények szervezete 10-95% vizet tartalmaz, az emberi test kétharmadát alkotja átlagosan e folyadék. A víz a legmeghatározóbb közetformáló erő, a fotoszintézis alapanyaga, illetve a hőszabályozás közvetítő anyaga. Vizes közegben megy végbe a legtöbb kémiai reakció bolygónkon. Az élőlények több mint a fele vízben él, ami élettevékenységeinkhez (biológiai-, higiéniai-, egészségügyi-, közlekedési-, termelési) is nélkülözhetetlen anyag. A leggyakoribb oldószer szintén a víz, a biológiai folyamatok pedig vizes közegben mennek végbe. A bonyolult, pl. fehérjét tartalmazó rendszerek megismeréséhez a jóval egyszerűbb összetételű oldatok, illetve magának a tiszta víz részletes tanulmányozásán keresztül vezet az út.

Elterjedtségén és gyakorlati jelentőségén túl tudományos szempontból is kiemelkedően fontos a víz. A vízmolekula szerkezetének legelfogadottabb [Franks 2000] leírása szerint a „V” alakú molekulában az O-H távolság  $0,958\text{\AA}$ , a kötésszög  $104^\circ 27'$ . Standard állapotban folyadék halmazállapotú, pedig az oxigén periódusos rendszerbeli szomszédainak hidridjei mind gázok. Egy másik jól ismert anomália a sűrűségmaximum  $4^\circ\text{C}$ -on, illetve sűrűségének változása a hőmérséklettel. Ezeken kívül is több mint hatvan anomális tulajdonsága van a víznek [Chaplin 2003], amelyek mindegyike a szerkezetéből, azon belül is főleg a hidrogénkötések jelenlétéből adódnak [Baranyai 2011]. A hidrogénkötés a biológiailag fontos makromolekulák szerkezetét stabilizáló legfontosabb kölcsönhatás; tanulmányozása a vízben a legkézenfekvőbb, hisz az ammónia a hidrogén-fluorid standard állapotban mérgező gázok, a több mint kétkomponensű rendszerek pedig már bonyolultabbak [Soper 2013].

Mindezek miatt a fizikusok, kémikusok és biológusok által is legtöbbit vizsgált anyag ez a két hidrogén és egy oxigénatomból álló vegyület, melynek atomi, molekuláris szintű szerkezetét kitüntetett figyelemmel tanulmányozták. Ennek ellenére még most is rengeteg a bizonytalanság, a megoldatlan kérdés a víz folyadék szerkezetével kapcsolatban. Ezt talán az példázza legjobban, hogy a közelmúltban Prof. A. K. Soper, aki a terület vezető szaktekintélye, a következő címmel írt összefoglaló cikket: **The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments: Is There Anything We Can Say for Sure?** [Soper 2013]. Ez a helyzet inspirált bennünket bizonyos, a víz szerkezetével kapcsolatos részletkérdések aprólékos tanulmányozására.

A tiszta víz folyadékszerkezetét könyvtárnyi irodalom tárgyalja; ennek következtében rengeteg információ-darabka birtokában vagyunk. A víznek több neutroindiffrakciós [Soper 1997] és röntgendiffrakciós [Fu 2009, Hart 2005, Skinner 2013] mérési eredménye érhető el, az ún. teljes

szerkezeti függvény (rövidítve: SzF, jele:  $F(Q)$ ). A részecskék közötti feltételezett kölcsönhatások (amelyeket gyakran 'kölcsönhatási potenciálok'-ként, vagy 'párpotenciálok'-ként is emlegetnek) [Baranyai 1995] alapján működő számítógépes szimulációk is szolgáltatnak a szerkezetről információt. Mind a diffrakciós mérések, mind a számítógépes szimulációk alapján eljuthatunk (legalábbis elvileg) a leggyakrabban emlegetett jellemzőhöz, a párkorrelációs függvényhez (röviden: PKF, jele:  $g(r)$ ). Ideális esetben az említett szerkezeti jellemzők egy konszenzusos szerkezethez vezetnének, amelyet „a víz szerkezeté”-nek nevezhetnénk. Sajnos nem ez a helyzet (v.ö. a fenti közlemény-címmel), ezért a különböző adatok kvantitatív összevetése, a köztük lévő (vagy éppen hiányzó) összhang („konzisztencia”) feltárása sok szempontból tanulságos lehet. Dolgozatomban ezért választottam vizsgálataim tárgyául a különböző (mert pl. különböző forrásból származó)  $F(Q)$  és  $g(r)$  függvények közötti összhang feltárását, illetve tettem kísérletet a szerkezet említett jellemzői közötti konzisztencia kvantitatív leírására.

Dolgozatomban először ismertettem a szerkezet jellemzésére használt függvényeket, elsősorban is a párkorrelációs függvényt. Ezután a röntgen- és neutrondiffrakciós módszereket mutattam be, illetve az ezen mérésekből közvetlenül levezethető szerkezeti függvényeket és azok kapcsolatát a PKF-ekkel. Mivel a munkámhoz szorosan kötődnek a klasszikus számítógépes szimulációk (molekuláris dinamika, MD; Monte Carlo, MC) [Allen 1987] eredményei, áttekintettem e módszereket. Külön ismertettem a fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) eljárást [McGreevy 1988], hiszen ezzel a módszerrel kaptam az összes a dolgozatban bemutatott eredményt. Ezután az elvégzett számításokat részleteztem.

## II. AZ ELVÉGZETT KUTATÓMUNKA

### II.1. Célkitűzések

Doktori munkám motivációja az alábbiak szerint foglalható össze.

A folyékony víz szerkezet-meghatározásának kétféle megközelítését hasonlítottam egymáshoz: a diffrakciós méréseket és a számítógépes szimulációkat (MC, MD). Bármely irányból indulunk, a módszerekben sok a közelítés, ezért a végeredmény. esetünkben a parciális PKF (PPKF), bizonytalan. A méréseknél a kiértékelés problémás, emiatt folyamatosan próbálják javítani az alkalmazott kísérleti technikákat. A szimulációk gyenge pontja a (pár)potenciál-függvény: ennek leírására is egyre újabb elképzelések születnek. Szerencsés esetben a kétféle megközelítésből azonos szerkezet adódik.

A víz szerkezetének körültekintő leírásához az összes eddigi ismeretünket célszerű felhasználni. A vízmolekula geometriájából, a mért függvényekből ( $F(Q)$ ), és az MD  $g_{ij}(r)$ -ekből származó információkat együttesen használtam a szerkezeti kérdések tisztázására.

A mért diffrakciós adatok és a potenciálfüggvények „összeegyeztethetőségét”, más szóval kölcsönös konzisztenciáját tanulmányoztam. Ezen belül:

(1) Kerestem azt/azon kölcsönhatási potenciál(oka)t, amely(ek) a leginkább képes(ek) reprodukálni a tiszta víz mért röntgen- és neutrodiffrakciós eredményeit. Ehhez az RMC módszerrel illesztettem az MD szimulációkból származó parciális  $g(r)$ -eket, majd a nagyméretű RMC-konfigurációkból kiszámítottam a neutron- illetve röntgendiffrakcióval mérhető szerkezeti függvényeket, amelyeket összevettem a diffrakciós adatokkal. Ezt a 'protokoll'-t használtam a szerkezeti szempontból legsikeresebb vízpotenciál(ok) megkeresésére.

(2) A szimulációkból származó  $g(r)$ -eket igyekeztem a kísérleti adatok minden ésszerű kombinációjával összevetni, azaz együtt illeszteni az RMC módszer segítségével. Ezzel a megközelítéssel arra a kérdésre kerestünk választ, hogy melyik potenciálfüggvény(ek) a legalkalmasabb(ak) arra, hogy őket a kísérleti eredmények közvetlen RMC szimulációjából származó szerkezeti modellek javítására alkalmazzuk.

(3) Megfelelő számú (azaz esetünkben: 3) független diffrakciós kísérlet alapján lehetséges tradicionális úton (azaz a számítógépes modellezés kizárásával) meghatározni az O-O, O-H és H-H PPKF-eket [Soper 2000]. Az ilyen módon kapott  $g(r)$ -ek hordozzák a mérések szisztematikus hibáit (azokat esetenként a felismerhetetlenségig átvariálva). Célszerűnek tűnt a leggyakrabban említett

ilyen hagyományos PPKF-készletet [Soper 2000] is, megint csak az RMC eljárás keretében, a (2) ponthoz hasonló konzisztencia-analízisnek alávetni. A kérdés ebben az esetben az, hogy a kiértékelés folyamata mekkora hibákat visz be a PPKF-ekbe.

A fenti problémák szisztematikus kezelése, valamint a kapott eredmények összehasonlíthatósága érdekében kiterjedt vizsgálatokat volt szükséges végezni az RMC során alkalmazott számos paraméter értékét illetően, mint pl. a  $g_{ij}(r)$  függvények hisztogramjai beosztása, a  $g_{ij}(r)$  függvények pontos tartománya, a „ $\sigma$ ” paraméterek nagysága. Vizsgáltam négy kísérletből származó szerkezeti függvényt (SzF), egy kísérletből hagyományosan levezetett és kilenc különböző MD szimulációból származó parciális pátkorrelációs függvényt, illetve ezek összeegyeztethetőségét. Számítógépes kísérleteket végeztem RMC szimulációval, melyekben különböző mennyiségű adatsorozatokat próbáltam egyszerre illeszteni.

## **II.2. Módszerek; a konzisztenciavizsgálat menete**

A fenti célkitűzéseknek megfelelően a következő tevékenységeket végeztem:

Elsőnek a négy (1 neutron-, és 3 röntgendiffrakciós) felhasznált mérést illesztettem az RMC módszerrel. Meghatároztam és elemeztem a méréseket sikeresen illesztő RMC konfigurációkból származó PPKF-eket. Ezután 2-2 mérés (1 neutrodiffrakciós + 1 röntgendiffrakciós) együttes modellezése alapján is készítettem PPKF-eket.

A kísérleti eredmények alapján nem sikerült az RMC módszerrel reális konfigurációkat létrehozni, ezért MD szimulációkból származó  $g(r)$ -ekkel egészítettem ki a modellezést. A felhasznált PPKF-eket összehasonlítottam és kipróbáltam, hogy illeszhetőek-e sikeresen RMC-vel.

Beépítettem az RMC modellezésbe a röntgen- és neutrodiffrakciós mérések mellé (egyenként és páronként is) olyan parciális  $g(r)$ -eket, melyek a vízre javasolt potenciálkészletekkel készültek. E vizsgálódások alatt kiderült, hogy a potenciálokból származó PPKF-ek milyen jól/rosszul illeszthetők úgy, hogy a kísérleti adattal (/adatokkal) az egyezés tökéletes (azaz nem rosszabb annál, mint amikor MD-ből kapott  $g(r)$ -eket nem illesztünk egyidejűleg). Az összehasonlítást az ábrázolt függvények tanulmányozásával és az eltérések átlagának összevetésével ( $R_w$ ) végeztem. A számértékek ( $R_w$ ) alapján való összevetéshez a számításokat megelőzően szükségesnek bizonyult jónéhány számítási paraméter szétválasztása, mint pl. a parciális  $g(r)$ -ek  $r$ -tartománya és annak felosztása; a molekulák atomjai közötti legkisebb megengedett távolságok, stb. Az eltéréseknek ( $R_w$ ) megfelelően sorrendet állítottam fel, amely alapján szintén kiválasztható, hogy melyik potenciál illeszthető be legjobban a mért adatok mellé.

Vizsgáltam a (pár)potenciálfüggvényeket használó szimulációkból (MC, MD) származó PPKF-ek egyezését a mért adatokkal. Első lépésben létrehoztam olyan (ismét RMC) konfigurációkat, amelyek adott potenciálhoz tartozó PPKF készleteket tökéletesen illesztenek. Ezekre a részecskehalmazokra RMC-vel kiszámoltam ugyanazokat a típusú, diffrakcióból származó szerkezeti függvényeket, melyeket tanulmányoztam. A mért és számolt  $F(Q)$ -k összevetése után megállapítottam, hogy az inverz térben melyik potenciálkészlet egyezik legjobban a mért adatokkal.

A kísérleti adatokból hagyományosan nyerhető PPKF-ek előbb említett konzisztencia vizsgálatait is elvégeztem.

### III. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISEK

A folyékony víz megbízható neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei együtt, akár számítógépes szimulációkból származó PPKF-ekkel egyszerre is, a kísérletek hibahatárán belül illeszthetők az RMC módszerrel. Tehát minden esetben létrehozhatók olyan részecske-konfigurációk, amelyek egyszerre konzisztensek egy neutron- és egy röntgendiffrakciós méréssel. Ez az illeszkedés csak minimálisan romlik attól, ha egy MD  $g_{ij}(r)$ -készlettel is kiegészítjük az illesztendő függvények körét.

**1. tézispont: A felhasznált neutroindiffrakciós adat mindhárom röntgendiffrakciós méréssel összeegyeztethető, az MD-ből származó PPKF-ek jelenlétében is: inkonzisztencia ezen a szinten nem volt tapasztalható [Steinczinger 2013].**

A víz röntgendiffrakciós mérési adata, a nehézvíz neutroindiffrakciós mérési adata és a vízmolekulák egybentartásának kényszere együttesen sem elegendőek a szerkezet meghatározásához, már a parciális  $g(r)$ -ek szintjén sem. Ezért MD szimulációval készült  $g_{ij}(r)$  függvényekkel, mint bemenő szerkezeti adatokkal egészítettem ki a primer kísérleti adatokat: RMC-vel olyan konfigurációkat készítettem, amelyek (elsődlegesen) a méréseket és (lehetőség szerint) az MD  $g_{ij}(r)$ -eket is egyszerre illesztik. E „protokoll” alapján a különböző kölcsönhatási potenciálok alkalmazásával nyert szimulációs  $g_{ij}(r)$ -készleteknek az RMC modellek javítására való képessége is összevethető. A TIP3P vízpotenciál [Jorgensen 1983] váratlanul igen sikeresnek bizonyult ebben a vonatkozásban.

**2. tézispont: A BK3 [Kiss 2013] és SWM4-DP [Lamoureux 2005] polarizálható, valamint a TIP3P nem-polarizálható vízpotenciálokból származó parciális párkorrelációs függvényeket sikerült a leginkább megközelíteni azon RMC számítások során, amelyekben egyidőben a mérésekből származó szerkezeti függvények hibán belüli illesztését is megköveteltem [Steinczinger 2013].**

A párpotenciálok és a mérések közötti konzisztencia vizsgálata a szerkezeti függvények szintjén lehetséges. Az RMC módszer segítségével minden szimulációs  $g_{ij}(r)$ -készlethez generáltam olyan részecske-konfigurációkat, amelyek a hibahatáron belül reprodukálták a PPKF-eket, majd e konfigurációkból kiszámoltam a mérési adatoknak megfelelő szerkezeti függvényeket. Legjobb tudomásunk szerint ezt az egyszerű megközelítést eddig még nem alkalmazták szisztematikusan vízpotenciálok megbízhatóságának jellemzésére.

**3. tézispont:** A szimulációk által szolgáltatott  $g_{ij}(r)$ -ekhez igazított RMC konfigurációkból kiszámolt  $F(Q)$ -k és a mért  $F(Q)$ -k közötti eltérések alapján az SWM4-DP és a BK3 polarizálható vízpotenciálok bizonyultak a legjobbnak. A legkevésbé sikeresnek az ST2 [Stillinger 1974] potenciál találtam.

Ugyan a mérési adatok direkt kritikája nem lehet e dolgozat témája és célja, mégis érdemes tapasztalatainkat rögzíteni: a többszinten történt összevetés-sorozatokat követően úgy látjuk, hogy a vizsgált kombinációk közül Soper neutrondiffrakciós [Soper 1997] és Skinner röntgendiffrakciós [Skinner 2013] adataival tehető leginkább konzisztens az MD szimulációkból származó parciális  $g(r)$ -ek.

**4. tézispont:** A bemeneti adatok számos kombinációját vizsgálva úgy találtam, hogy Soper neutrondiffrakciós [Soper 1997] és Skinner röntgendiffrakciós [Skinner 2013] mért szerkezeti függvényei alkotják azt az adatkészletet, amelyekre a leginkább érdemes alapozni a víz szerkezetének modellezését.

A folyékony víz izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós méréséből hagyományos módon (SzF szeparálása  $S_{ij}(Q)$ -kra, majd Fourier transzformálva) levezetett PPKF-ek [Soper 2000] nagyvonalakban konzisztensek az eredeti nehézvízes neutrondiffrakciós méréssel [Soper 1997], csakúgy, mint Hart [Hart 2005] és mint Fu [Fu 2009] röntgendiffrakciós méréseivel. Érdekes módon azonban a legkisebb eltérést a Skinner és mtsai. által kinyert [Skinner 2013] O-O parciális  $S(Q)$ -val találjuk – ez a (jóval későbbi, más mérési technikán alapuló) munka tehát közelebbi rokonságot mutat a „kísérleti” PPKF-ekkel [Soper 2000], mint az a mérési adat [Soper 1997], amiből e PPKF-eket nyerték! Ez a tény ismételten rávilágít a diffrakciós kísérletekkel kapcsolatban mind a mai napig létező problémákra.

**5. tézispont:** A Soper által hagyományos módon levezetett parciális párkorrelációs függvények [Soper 2000] közelebbi kapcsolatban állnak Skinner röntgendiffrakciós szerkezeti függvényével [Skinner 2013], mint azzal a nehézvízen végzett neutrondiffrakciós eredménnyel [Soper 1997], amelyből a „kísérleti” PPKF-ek [Soper 2000] származnak.

A fenti témakörhöz kötődően azt is megmutattuk, hogy az említett „kísérleti” PPKF-eket a dolgozatban felhasznált egyik röntgendiffrakciós [Fu 2009] és a neutrondiffrakciós [Soper 1997] TSSSF-fel együtt RMC modellezve mindkét mérési adattal tökéletes egyezés érhető el, miközben az O-O „kísérleti” PPKF-fel való egyezés érzékelhetően romlik ahhoz a számításhoz képest, amikor csak a neutrondiffrakciós adattal való konzisztenciát vizsgáltuk [Steinczinger 2012].



**6. tézispont:** Soper kísérleti parciális párkorrelációs függvényei közül legkevésbé a  $g_{oo}(r)$  illeszthető együtt egy röntgen- és egy neutrondiffrakciós mérésből származó szerkezeti függvénnyel [Steinczinger 2012].

## **Az értekezés témakörében megjelent tudományos közlemények**

[Steinczinger 2012] Steinczinger, Z., Pusztai, L.(2012) An independent, general method for checking consistency between diffraction data and partial radial distribution functions derived from them: the example of liquid water. *Condensed Matter Physics*, Vol. 15, No 2, 23606: 1–6.

[Steinczinger 2013] Steinczinger, Z., Pusztai, L. (2013) Comparison of the TIP4P-2005, SWM4-DP and BK3 interaction potentials of liquid water with respect to their consistency with neutron and X-ray diffraction data of pure water. *Condensed Matter Physics* Vol. 16, No. 4, 43604:1-8.

## Irodalomjegyzék

- [Allen 1987] Allen, M. P. Tildesley, D. J. (1987) *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press
- [Baranyai 1995] Baranyai, A., Pusztai, L. (1995) Rendezetlenség kondenzált fázisokban. In: Csákvári, B., szerk. *A kémia újabb eredményei 80*. Budapest: Akadémiai kiadó
- [Baranyai 2011] Baranyai, A. (2011) A víz fizikai kémiája. *Magyar Tudomány*, 12. kötet, pp. 1459-1466
- [Chaplin 2003] Chaplin, M. (2003). [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html) (utoljára megtekintve 2016. 05.15.)
- [Franks 2000] Franks F. *Water: A Matrix of Life* (2000) RSC Publishing, Second Edition
- [Fu 2009] Fu L., Bienenstock A., Brennan S. (2009) X-ray study of the structure of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 131, 234702.
- [Hart 2005] Hart, R. T, Benmore, C. J., Neufeind, J. C., Kohara, S., Tomberli, B., Egelstaff, P.A. (2005) Temperature Dependence of Isotopic Quantum Effects in Water. *Phys. Rev. Lett.* 94, 047801.
- [Jorgensen 1983] Jorgensen, W. L. Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., Klein, M. L. (1983) Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79, pp. 926-935.
- [Kiss 2013] Kiss, P. T., Baranyai, A., (2013) A systematic development of a polarizable potential of water. *Journal of Chemical Physics*, 138, 204507.
- [Lamoureux 2005] Lamoureux, G., Harder, E., Vorobyov, I. V., Roux, B., MacKerell, A. D. Jr.(2005) A polarizable model of water for molecular dynamics of biomolecules. *Chemical Physics Letters*, 418, pp. 241-245.
- [McGreevy 1988] McGreevy, R. L., Pusztai, L. (1988) Reverse Monte Carlo Simulation: A new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*. 1, 359.
- [Skinner 2013] Skinner, L. B., Huang, C., Schlesinger, D., Pettersson, L. G., Nilsson, A.(2013) Benchmark oxygen-oxygen pair-distribution function of ambient water from x-ray diffraction measurements with a wide Q-range. *J. Chem. Phys.* 138, 074506 .
- [Soper 1997] Soper, A. K., Bruni, F., Ricci, M. A. (1997) Site–site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.* 106, 247. <http://dx.doi.org/10.1063/1.473030>.
- [Soper 2000] Soper, A. K. (2000) The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 Mpa. *Chem Phys.* 258, pp. 121-137. doi:10.1016/S0301-0104(00)00179-8.
- [Soper 2013] Soper, A. K. (2013) The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments: Is There Anything We Can Say for Sure? *ISRN Physical Chemistry*; Volume 2013 , Article ID 279463. DOI:10.1155/2013/279463
- [Stillinger 1974] Stillinger, F. H., Rahman, A. (1974) Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 60, pp. 1545-1557.