

## Beszámoló a T43542 számú OTKA pályázat eredményeiről

A pályázat címe: Vizsgálatok a vízmolekula állapotjelző-független klasszikus modelljének a fejlesztéséhez

Jelenleg több tucat klasszikus modellje van a víz molekulának. Ezek vagy merevek, vagy polarizálhatóak. Utóbbiak a folyadék-gőz átalakulás nyilvánvaló tulajdonságát próbálják megragadni, hogy tudniillik a gáz állapotú  $1.855D$  nagyságú dipólusmomentum  $2.5-2.9 D$  nagyságúvá válik a folyadékfázisban. Meglepő módon a polarizálhatóság eddigi kísérletei nem sokat javítottak a kondenzált víz tulajdonságainak becslésénél a nem-polarizálható modellekhez képest. Szilárd állapotban kifejezetten rosszabb eredményeket adnak a nagyobb számítási munka ellenére.

Ennek a pályázatnak a célja az volt, hogy a gyakran vizsgált folyékony víz mellett tanulmányozzuk a jóval kevesebbet modellezett jég fázisokat is, és ezáltal szerezzünk tapasztalatokat arról, hogy mik azok a lényeges szempontok, amelyeket egy új, a teljes állapotjelző tartományban működő, fizikai elveit tekintve egyszerű, számítási szempontból olcsó, klasszikus potenciál kifejlesztéséhez figyelembe kell venni. A téma fontossága, s ezáltal végső célja abban áll, hogy a kifejlesztett víz modell elfoglalja a helyét valamilyen biológiailag aktív molekulákat leíró programcsomagban. Az összefoglalóban csak a lényeges eredményeket emelem ki, a részletek megtalálhatóak a publikációkban.

A egyik legfontosabb eredményünk az a megállapítás, hogy a jelenleg rendelkezésre álló vízmodellek egyike sem képes arra, hogy a jég – magas hőmérsékleten is stabil, azaz klasszikusan is modellezhető - nagy nyomású fázisainak (jég VII, VIII) az energiáját pontosan közelítse. Ennek oka, hogy a vízmodelleket tipikusan a normál állapotú folyadék vízhez illesztve fejlesztik ki, a sűrűség, a belső energia és a párkorrelációs függvények által megjelenített szerkezet figyelembevételével. Mivel folyékony állapotban a víznek kb. négy szomszédja és ezekhez kapcsolódva (felbomolva és újra keletkezve) négy hidrogénkötése van, a taszító potenciál túlbecsüli a nagynyomású jegek energiáját. Itt ugyanis a négy hidrogénkötésre nyolc kontakt szomszéd jut. A hiba nagyon nagy, a hexagonális jéghez viszonyított valós  $4-5 \text{ kJ/mol}$  különbség helyett a jég VII, VIII fázisokra  $8-10 \text{ kJ/mol}$  az energiakülönbség. (A számítás hibája, a hőmérséklettől függően csak  $0.01-0.1 \text{ kJ/mol}$ ) A nagynyomású jegek pontos modellezése azért is fontos, mert egy ion vagy egy erősen poláris molekularész körül a hidratáló vízmolekulákra ható energiasűrűség nagyságrendileg  $100 \text{ GPa}$  nyomásnak felel meg. A jég VII módosulatnál, pl. az O-O távolság a szokásos  $2.7-2.9 \text{ \AA}$  helyett  $2.2 \text{ \AA}$  körüli érték. A modelleknek a fenti hibájával a polarizációt figyelembevevő – elsődlegesen a folyadék-gőz tartomány közelítését javító -, továbbá az intramolekuláris mozgásokat is szemléltető, „central force” típusú modellek is rendelkeznek.

Megmutattuk, hogy a folyadék-gőz egyensúlyra, a második viriálegyütthatóra, a gőznyomásra vonatkozó számítások eredményei alapján a merev modellek közelében sincsenek a kísérleti eredményeknek. Planáris jellegük miatt a víz közel izotróp polarizációját már eleve sem képesek megjeleníteni. A dipólusmomentum nagysága szoros korrelációban van a folyékonyfázis sűrűségmaximumával ( $1 \text{ atmoszféránál } 4 \text{ C}^\circ$ ) és a jég Ih olvadáspontjával, e kettő különbsége viszont a legtöbb modellre több, mint  $20\text{K}$ , így egyszerre nem lehet mindkettőt kielégítően becsülni. A legtöbb létező modell akár  $50\text{K}$ -nel is alacsonyabb olvadáspontot becsül az Ih jégre.

A planáris, merev modellek, az SPC/E, a TIP4P, illetve az ezek kombinációjaként általunk kifejlesztett „average”, valamint a TIP4P-EW közül, az utóbbi bizonyult valamivel jobbnak a többinél a tesztelt tulajdonságok alapján. Szintén valamivel pontosabb becsléseket ad a TIP4P/2005 névvel jelölt parametrizáció is. Ezek a tulajdonságok: a 13 jégfázis energiája, sűrűsége, szerkezeti stabilitása, a normál folyadék sűrűsége, szerkezete és belső energiája, valamint a második viriál együttható és a gőznyomás hőmérsékletfüggése, a folyadék-gőz egyensúlyi görbe és a hozzá kapcsolódó kritikus paraméterek. Azok az egyszerű javítási kísérletek (TIP4P-ice, TIP4P-E), amelyek a modellek által számítható jég fázisdiagramot, illetve az ebből következően túl alacsony hexagonális jég-víz olvadáspontot próbálják korrigálni olyan nagy dipólus momentumot adnak a modellnek, hogy – számításaink során – már a folyékony fázisban is irreálisan viselkednek.

További eredményünk a jegekben megfigyelhető ún. cisz/transz izoméria vizsgálata során keletkezett. Az elnevezés az alifás szénláncok analógiáján alapszik és azt jelöli, hogy egy hidrogénhíd kötésben lévő molekula pár ebben a kötésben részt nem vevő hidrogénjei egymáshoz képest milyen orientációs helyzetben vannak. A protonok elhelyezkedése 9 jégfázisban rendezetlen. A rendezetlenség azt jelenti, hogy a jég szabály (minden molekula négy hidrogénkötésben vesz részt, kettőben proton donor, kettőben akceptor, valamint egy kötés mentén pontosan egy proton található), valamint a teljes rendszer nulla eredő dipólusmomentuma megszabta határokon belül a hidrogénkötések tetszőleges konfigurációkat vehetnek fel. A különféle konfigurációk kézenfekvő vizsgálata a kötésben lévő molekula dimerek relatív orientációjának a statisztikája. Meglepő módon a hexagonális jég rendezett párja, a jég XI ferroelektromos fázisa alacsony hőmérsékleten stabilabb, pedig itt a kötések nagy része az intuícióval ellentétben cisz helyzetű.

Mi leginkább a jég III és a jég IX viszonyát vizsgáltuk, de a TIP5P-EW térbeli modellel végigszámítottuk az összes, rendezett párral nem rendelkező módosulatót is. Érdekes eredmény, hogy a jég III dimer orientációihoz egy túlhatározott lineáris egyenletrendszer segítségével energia értékeket rendelünk. A jég III négy orientációjából kettő található meg a jég IX-ben is. Felhasználva a jég III-ra kapott releváns energia értékeket, a jég IX energiáját jó közelítéssel tudtuk becsülni. Ez azt jelenti, hogy mégiscsak a dimer orientációk statisztikája a meghatározó faktor a jég proton rendezett- rendezetlen párok relatív energiáját illetően, jóllehet az egyszerű cisz/transz arány vizsgálatánál bonyolultabb módon. Az eredményeink szerint a különféle dimer elrendeződések aránya számottevően befolyásolja az energiát. Az energia különbségek az 1-0.01 kJ/mol tartományba esnek, amely mind a proton rendezett – proton rendezetlen, mind a stabil-metastabil fázisegyensúlyokat meghatározó energiakülönbségek tartománya. Fázisstabilitást tehát nem lehet egyetlen, esetlegesen összeállított struktúrát használva számolni, hanem több nagy elemi cellával, a lehetséges dimer konformáció eloszlást minél teljesebben kell közelíteni.

A fenti vizsgálatok alapján kifejlesztettünk egy új polarizálható modellt, amely az elvégzett vizsgálatok alapján számos tulajdonságot jól becsül. A név a modellünkben az, hogy a polarizáció befolyásolja a molekula méretét: nagyobb dipólusmomentum, nagyobb méret. Ez a plauzibilis feltevés azért fontos, hogy a jég fázis kisebb sűrűségét modellezni tudja. A modell a polarizálhatóságot merev, közel tetraéderes elrendeződésű geometria mellett jeleníti meg azáltal, hogy az Ewald összegzésben direkt módon számolt Coulomb erők egy nemlineáris polarizálhatósági függvényen keresztül növelik, vagy csökkentik a vízmodell parciális töltéseit. Egyúttal a dipólus momentum értéke, egy másik, szintén illesztett függvényen keresztül növeli, vagy csökkenti a molekula méretét. Ez a leírás számos

tulajdonságot illetően továbblépés az eddigi modellekhez képest. A molekulák nem rögzített, hanem egy folytonos eloszlású dipólusmomentummal rendelkeznek. A hexagonális fázisban a momentumok átlaga nagyobb, mint a folyadékban, mégis a sűrűség a különböző taszítás miatt a folyadékfázisban a nagyobb. Az eredményeket a publikációnkban részleteztük.

A munka egyik mellékterméke egy olyan új algoritmus, amely bonyolult rendszerek rögzített nyomású szimulációját teszi lehetővé egy determinisztikus algoritmussal úgy, hogy a nyomás kontroll a sokkal egyszerűbb sztochasztikus módszert alkalmazza. Ez az algoritmus annak ellenére, hogy egy ún. hibrid algoritmus, egzakt. Előnye, hogy nem szükséges a nyomástenzor számítása, a belső energia pontos értéke elegendő.

Az elmondottakon kívül számos apróbb észrevételünk volt, amelyeket a cikkeink tartalmazznak. Megemlítem még, hogy Bartók Albert hallgatóm, a házi TDK konferenciát az elmondott eredményeken alapuló dolgozatával megnyerte.

Pusztai László vizes oldatok szerkezetének RMC alapú felderítésével foglalkozott. Több közös elképzelésünk volt, de ezek különböző okok (mérési támogatás elmaradása, hallgató kiválása) miatt nem realizálódtak.

Tóth Gergely az inverz módszerek új megközelítési lehetőségeit kereste, nem annyira a háromdimenziós szerkezet, hanem a megszerkeszthető kölcsönhatási függvények oldaláról. Ezek kiterjedtek a kisszögű szórások feldolgozásának a lehetőségeire is.

Általánosságban elmondható, hogy bár az inverz módszerek hagyományos problematikája sok kísérletes kutatót vonz, modell alkotásban kevés a hozadékuk. Részben ez az oka annak is, hogy ebben a pályázatban sem sikerült igazán összefonni ezt a megközelítést a potenciálfejlesztéssel. Az inverz probléma ugyanis (mért szórási intenzitás azaz pártávolság statisztika alapján háromdimenziós szerkezet vagy kölcsönhatási függvény becslése) alapvetően csak a parciális párkorrelációs függvényt vagy annak matematikai rokonait használja fel mint bemenő információt. Egy jó potenciál modellnek viszont nagy számú tulajdonságot kell számszerűen közelíteni.

A jövő feladata az általunk kifejlesztett potenciál modell további finomítása. Ezek számítás igényes feladatok, ezért fordítottam a pályázat legnagyobb részét számítógép vásárlásra.

Budapest, 2007. VIII.1.

Baranyai András