

# Elméleti módszerek a víz fizikai kémiájában

A mindennapi életben a víz az a kémiai anyag, amellyel a leggyakrabban találkozunk. Ezért nem is gondolunk arra, hogy mennyi különleges tulajdonsága van ennek az egyszerű molekulának, illetve a belőle felépülő gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotú fázisoknak és oldatainak.

Az egy oxigén- és két hidrogénatomból felépülő molekula többféle izotóp-összetételben is előfordul. Túlnyomó többségben azonban csak az  $O^{16}$  és a  $H^1$  összetevőket tartalmazza. Rajta kívül csak az  $OD_2$  molekulát szokták gyakrabban vizsgálni és kísérletekben alkalmazni. A vízmolekula különlegessége néhány viszonylag egyszerű tulajdonságára vezethető vissza. A kovalens kötésben lévő hidrogén kapcsolódni képes nagy elektronegativitású atomokhoz (ilyen például a nitrogén, az oxigén és a fluor atomja). Ez a kölcsönhatás a kovalens kötésnél jóval gyengébb, de a különálló molekulák elektronfelhőjének kölcsönös polarizálhatósága miatt keletkező van der Waals-erőknél jóval erősebb. A vízben található hidrogénkötések erőssége optimális abból a szempontból, hogy nagy kohézióval tartják össze a szilárd vagy folyadékfázisokat, mégis, szobahőmérsékleten a hidrogénkötések felszakadnak, és újraképződnek. Fontos sajátosság, hogy a molekula elektronszerkezete a tetraédres elrendezést preferálja, azaz ha lehetséges, minden vízmolekula négy hidrogénkötésben vesz részt, kettőben mint hidrogénion, azaz protondonor, kettőben mint protonakceptor. Ez következik a molekula geometriájából. Gázfázisban a HOH szög  $104,52^\circ$ , amely alig kisebb a tetraédres elrendeződés szögénél,  $109,47^\circ$ -nál.

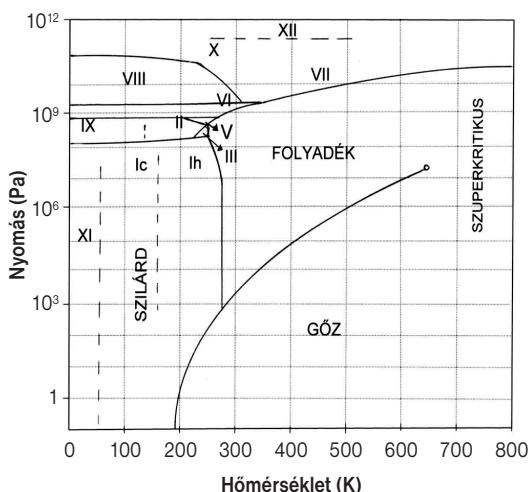
A víz további kedvező tulajdonsága, hogy a molekula kismértékű disszociációra képes. Szobahőmérsékleten minden tízmillio-

modik molekula van disszociált állapotban, azaz felszakadt O–H kötéssel. Így a víz protonok átadásával, illetve elvételével is részt vehet a hidratációban. A protonátadási folyamat több molekulára is kiterjedhet, lehetővé téve a töltésvándorlást a vízben anélkül, hogy a levált proton érdemben elhagyná molekuláris környezetét. Ezért a hidrogén-, illetve a hidroxidionok mozgékonyága vízben egy nagyságrenddel nagyobb, mint a hasonló méretű, egységnyi töltésű ionoké.

A víznek 15 kristályos és három amorf módosulata ismert szilárd fázisban (1. ábra). A módosulatok sokfélesége abból fakad, hogy a hétköznapi, hexagonális jég sűrűsége ( $0,917 \text{ g/cm}^3$ ) kicsi. Összenyomva a szerkezet továbbra is szeretné megtartani a hidrogénkötéseket, mert azok biztosítják a kristály összetartó erejét. Ezért a nyomás alatt keletkező polimorf módosulatok változatos rácsokba rendeződnek, hogy a négy hidrogénkötést előállítsák. A másik tényező, ami a módosulatok számát növeli, hogy majdnem minden módosulatnak létezik egy proton-rendezett és proton-rendezetlen verziója (1. táblázat). A rendezettség azt jelenti, hogy egy adott kristálytani pozícióban a hidrogénkötések ugyanabba az irányba mutatnak. A rendezetlen hexagonális jégnek is van egy rendezett párja (2. ábra).

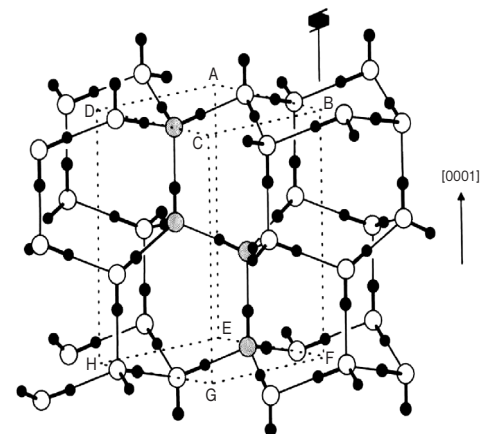
A jég kristályos módosulatainak sokfélesége is jól mutatja a víz rendkívül változatos viselkedését. Ez a rendkívüliség azonban a víz szinte minden tulajdonságában jelen van. Ha egy „rendesen” viselkedő analóggal, a metánnal vetjük össze, akkor több mint hatvan tulajdonságáról mondhatjuk el, hogy anomális. A „normális” viselkedésű anyagokban ugyanis a tulajdonságok a hőmérséklet vagy a nyomás függvényében monoton csökkennek vagy nőnek, szemben a víz számos szélsőértéket (maximumot vagy minimumot) mutató viselkedésével (3. ábra). Közismert a két legszembetűnőbb sűrűséganomália: a víz  $4^\circ\text{C}$ -on a legsűrűbb (F görbe) és a fagyáskor keletkező kristályos fázis, a hexagonális

1. ábra. A víz fázisdiagramja (a jégfázisok sorszámokkal vannak jelölve)



1. táblázat. Jégfázisok

	Stabil					Metastabil		
	Ih	III	V	VII	–	Ic	IV	XII
Proton-rendezetlen	Ih	III	V	VII	–	Ic	IV	XII
Proton-rendezett	XI	IX	XIII	XV	II	–	–	XIV



2. ábra. A hétköznapi, hexagonális jég térszerkezete. A szürkével jelölt oxigének határozzák meg az elemi cella négy molekuláját



jég sűrűsége jóval kisebb, mint a vízé. (Ezért tud kitelelni a tavak élővilága.)

A további anomáliákra csak néhány példát említettünk. Az  $\text{XH}_2$ , illetve  $\text{YH}_4$  típusú molekulák egy atmoszférán mért olvadás- és forráspontja, valamint a kritikus hőmérsékletük a molekula atomi tömegének növekedésével általában emelkedik (például a szénszlop esetében).

Eltérő azonban a víz viselkedése. A vízre mind a három hőmérséklet drasztikusan nagyobb, mint amekkorát a molekulatömege alapján várhatnánk. Az izobár hőkapacitásnak minimuma van  $40^\circ\text{C}$  körül (A görbe). Az izoterm kompresszibilitásnak minimuma van  $50^\circ\text{C}$  közelében (B görbe). A hangsebességnek maximuma van  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  környékén (D görbe).

Az szélsőérték-viselkedés szemléletesen magyarázható a transzporttulajdonságok nyomásfüggésénél. A víznek egy egyszerű folyadékhoz képest szerkezete van. A nyomás mérsékelt növelése rombolhatja ezt a szerkezetet. Alacsony hőmérsékleten, ahol a hőmérséklet okozta szerkezetrombolás még nem nyilvánul meg, a nyomás növelése csökkenti a viszkozitást (D) és a diffúziót is. Nagy nyomásoknál már az egyszerű folyadékokra ismert hatás érvényesül: az összenyomott folyadékokban a transzportfolyamatok lassulnak, azaz ezeknek a tulajdonságoknak is szélsőértéke van a nyomás függvényében.

A víz élet szempontjából fontos tulajdonsága a nagy hőkapacitás, ami az élő szervezetek hőmérsékleti stabilitását biztosítja, valamint a nagy relatív permittivitás, ami a szervezetben bőven található töltések hosszú távú kölcsönhatását árnyékolja le. Érdekes továbbá, hogy  $0$  és  $100^\circ\text{C}$  között a víz sűrűségének változása mérsékelt, mindössze  $\sim 4\%$ , ami igen előnyös a mindennapi életben (például a hőcserélőkben, főzéskor).

Egyetlen vízmolekula vagy csak néhány molekulából álló vízklasszter esetleg más részecskék részvételével is jól tanulmányozható a kvantumkémia segítségével. Ennél nagyobb rendszerek,

különösen a makroszkopikus méretekben megnyilvánuló viselkedés vizsgálata már meghaladja a kvantumkémia mai teljesítőképességét.

Ilyenkor klasszikus modellekhez fordulunk, amelyek a mechanika és a klasszikus elektrosztatika fegyvertárát felhasználva készítik a molekuláris modelleket. A modellek teljesítőképessége meglepően jó, egyrészt azért, mert a hidrogénkötések energiájának túlnyomó része elektrosztatikus kölcsönhatás; másrészt a molekula geometriája már önmagában is indikálja a tetraédres koordináció igényét. További előnyük, hogy bár a kvantummechanika elengedhetetlen az intramolekuláris mozgások korrekt leírásához, intermolekuláris kölcsönhatások esetében nem kielégítő a teljesítménye. (A legismertebb nehézség az ún. báziskiterjedés problematikája.)

A szemempirikus potenciálokat kémiai evidenciákból és makroszkopikus adatokból lehet származtatni. A hetvenes évek óta százánál több vízmodell született, de ezeknek csak a töredéke vált

széles körben népszerűvé. A modelleket két csoportba lehet sorolni. A „central force” modellekben a molekulán belüli oxigén-hidrogén kölcsönhatást is klasszikus potenciállal jellemezték. A másik esetben a molekulát merev entitásként jelenítették meg. Az előbbi módszerek használata csökken, mert a belső mozgások klasszikus leírása durva közelítés, nem szólva arról, hogy a rezgések nagy frekvenciájának köszönhetően a számítás időigénye nagy.

A modellezést a statisztikus mechanika Monte Carlo-módszerével vagy a klasszikus hamiltoni mechanikán alapuló molekuladinamika felhasználásával végezzük. A véletlen számok alkalmazásával dolgozó Monte Carlo-módszer hátránya, hogy néhány speciális rendszertől eltekintve kevésbé alkalmazható, mivel időfüggő folyamatok leírására nem képes. Így a vízhalmazok szimulációiban inkább a molekuladinamikai leírás dominál. A molekuladinamikai program lényege, hogy a részecskék közötti kölcsönhatásból erőket számol. Az erők hatására létrejövő sebességek és elmozdulások numerikus integrációval keletkeznek diszkrét időlépések sorozatán keresztül. A legjobb molekuladinamikai kódokban nagyon sok technológia van, amelyek előállítják például az állandó hőmérséklet és nyomás peremfeltételeit, a Coulomb-erők számolását, a szimplektikus integrátort.

Bár a víz számos anomáliával rendelkezik, nagyon jól hozzáférhető, kísérletileg ismert. Mi szükség van akkor modellezésére? Valóban, a kondenzált fázisbeli polarizálhatóságtól eltekintve a víz tulajdonságai ismertek. Kivétel a víz túlhűtött állapotban feltételezett alsó kritikus pontja, amely két, szerkezetében eltérő folyadékállapot egyensúlyához tartozik. Az, hogy ilyen egyensúly létezik-e, kísérletileg eldönthetetlen, mert a feltételezett hőmérsékleteken a víz már üveges állapotot vesz fel. Valójában az ötlet is a nagy és a kis sűrűségű üveges fázisok vizsgálatából indult ki.

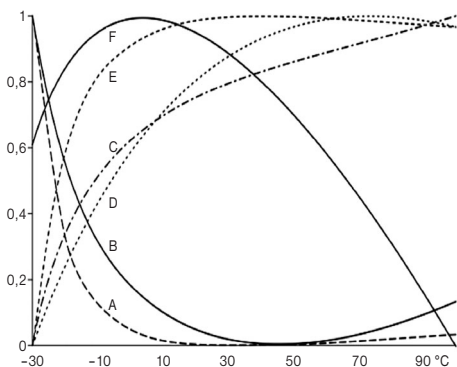
Fontosabb feladat azonban a víznek mint oldószernek a szerepe. A biológiai óriásmolekulák poláros és apoláros csoportot is tartalmaznak, ezért a hidratációban a vízmolekulának képesnek kell lenni mindenfajta környezetben a korrekt viselkedésre. Hasonlóan különféle, néha technológiai fontosságú felületi problémák esetében is fontos ez a képesség.

A víz kondenzált fázisban jelentős mértékben polarizálódik, töltések közelében ez a hatás még erősebb. A gázfázisú  $1,85 D$ -ről akár  $3,5 D$ -re is ( $D$ : debye, a dipólusmomentum egysége). Az utóbbi két évtizedben a számítógép-kapacitás növekedésével egyre több kísérlet történt arra, hogy polarizálható vízmodelleket fejlesszenek ki. A mi kutatásunknak is ez volt a célja. Az általunk kifejlesztett BK3 potenciál a jelenlegi legjobb klasszikus víz-potenciál az irodalomban. Ehhez számos számítást, szimulációt végeztünk már létező modellekkel, hogy kiválasszuk azokat a jellemzőket, amelyek lehetővé teszik, hogy a víz tulajdonságait széles állapotjelző-tartományban is pontosan becsüljük. Elengedhetetlen volt, hogy a modell továbblépjen az eddigi konvenciókon. Parciális ponttöltések helyett Gauss-töltéseloszlásokat, Lennar–Jones-potenciál helyett exponenciális taszítást és  $r^{-6}$ -os vonzást, a polarizációhoz pedig klasszikus rúgóra helyezett töltéseket alkalmaztunk. A modell továbbra is merev, mivel a rezgések kvantummechanikai beépítése két nagyságrenddel növelné a számításgépet, noha csak a hőkapacitás és a rezgési spektrum pontos becsléséhez elengedhetetlen a rezgések korrekt leírása.



#### IRODALOM

- [1] M. Chaplin, lásd <http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html>, kísérleti adatok és értékelésűk vízről.
- [2] Baranyai András, Magyar Tudomány (2011) 12. szám.
- [3] Kiss T. Péter, Baranyai András, J. Chem. Phys. (2013) 138, 204507.



**3. ábra. 1 és 0 közé normált szélsőérték-viselkedés néhány tulajdonságra a hőmérséklet függvényében**