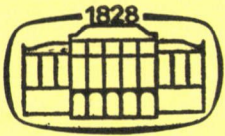


307.243

75  
1992



17.

# Kémiai Közlemények

**75**  
kötet  
**1-2**

Főszerkesztő  
Markó László

8

Akadémiai Kiadó, Budapest 1992

KEKOAS 75 (1-2) 1—258 (1992)

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

75. KÖTET 1–2. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY,  
PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 1669-888/1633.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 300 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215–11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218–10990) útján eszközölhetők.

A Kémiai Tudományok Osztálya a Magyar Tudományos Akadémia

1992. évi közgyűléséhez kapcsolódó

KÖRNYEZET és KÉMIA

tárgyú tudományos ülésének előadásai

(1992. május 5.)

MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖNYVTÁRA

KÖRNYEZETI KÉMIA — ÖKOKÉMIA — KÉMIAI KÖRNYEZETVÉDELEM\*

PAPP SÁNDOR

(Veszprémi Egyetem, Általános és Szervetlen Kémia Tanszék)

Földünkön ma — a civilizációs fejlődés eredményeként — két globális rendszer ékelődik egymásba, nevezetesen a technoszféra és bioszféra. Technoszférán mindazon objektumok összességét értjük, amelyek az emberi tevékenység révén jönnek létre, és a természetben soha nem keletkeznek. Bioszférának pedig — némi önkényességgel — a Föld biológiai és geológiai rendszereinek együttesét nevezzük (természeti környezet). A két rendszer közötti alapvető viszont egyszerűen jellemezhetjük: a technoszféra — működése során — a bioszférából nyersanyagokat és energiahordozókat termel ki, majd abba technológiai és fogyasztási hulladékokat juttat vissza.

A civilizációs fejlődés hosszú szakaszában a technoszféra mint rendszer méreteit tekintve nem volt összevethető a bioszférával, azaz a technikai fejlődés nyersanyag- és energiaigényének kielégíthetősége szinte korlátlanul látszott, másrészt a technoszférából származó hulladékot a bioszféra képes volt maradéktalanul befogadni. Az imént vázolt kapcsolat napjainkban kedvezőtlen irányú változást mutat, hiszen a nyersanyag- és energiaforrások végességét, továbbá a környezet hulladéktűrő képességét illetően bizonyos korlátok egyre határozottabban kirajzolódnak.

Kémiai ismereteink döntő többsége a technoszféra igényeiből kiindulva született meg, s művi laboratóriumokban főként olyan anyagok szintéziséhez és tulajdonságainak vizsgálatához kapcsolódik, amelyek természeti körülmények között nem jönnek létre. Az eddigiekben viszonylag kevesebb szó esett természeti környezetünk kémiai jellegéről, s arról is, hogy a nyersanyagok és energiahordozók kitermelésével, továbbá hulladékok visszajuttatásával an-

\*Az előadás alapjául Rolf Kümmel és Papp Sándor: *Umweltchemie* c. könyve (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988) szolgál.

nak spontán kémiai folyamatait, az elemek biogeokémiai körforgását — lokálisan vagy globálisan — milyen mértékben befolyásoljuk.

A környezeti kémia viszonylag fiatal tudománya ezekre a kérdésekre keresi a választ. Az a hihetetlen mértékű aktivitás, amely az emberiséget a 20. század második felében jellemzi, fejlődésének új dimenziókat adott.

Ennek megértéséhez szem előtt kell tartanunk, hogy a kutatások eredményeként eddig több mint ötmillió kémiai vegyületet állítottak elő és jellemeztek. A világ vegyipara pedig évenként mintegy 150 millió tonna vegyi anyagot termel. Ezek jó része ún. természetidegen vegyület. Az olaj-, szén- és ércbányászat, valamint más, természetátalakító munkák során lelőhelyeikről évente igen nagy mennyiségben mozdítunk el szerves és szervetlen anyagokat.

A nagyvárosokban — viszonylag kis és behatárolt területen — hatalmas mennyiségű hulladék keletkezik. Ily módon a civilizációs társadalmak az anyagi javak termelése, tárolása, szállítása, felhasználása és a hulladékok elhelyezése során igen nagy számban és mennyiségben juttatnak kémiai terméket a környezetbe. Ezek az anyagok azután a természeti környezet anyagforgalmába és kémiai reakcióiba bekapcsolódva, azokat jelentősen módosíthatják.

Előadásomban arra teszek kísérletet, hogy az ember és természeti környezete közötti viszony legfontosabb kémiai aspektusait felvázoljam, kiindulva a természeti környezet kémiai jellegéből és spontán kémiai folyamataiból, továbbá bemutassam ezen utóbbiak antropogén megzavarását. A nemzetközi gyakorlatban az utóbbival kapcsolatos ismeretköröket egyre gyakrabban ökokémia gyűjtőnévvel illetik. A rendelkezésre álló idő — természetesen — csupán vázlatos ismertetést enged meg, ily módon a szinte címszavakban történő bemutatás kapcsán néhány részletet egy-egy ábra vagy táblázat segítségével kívánok érzékeltetni:

#### 1. A természeti környezet evolúciója

- Az elemek szintézise
- Molekulák képződése a csillagközi térben
- A Föld keletkezése és geokémiai fejlődése (az elemek elsődleges és másodlagos differenciálódása; az elemek feldúsulása ércekben)
- A kémiai evolúció (a primordiális Föld atmoszférája és hidroszférája; a biopolimerek kialakulása; az atmoszféra fejlődésének második és harmadik periódusa)
- A földi élet keletkezésének hipotézise

## 2. A litoszféra kémiája

- A litoszféra felépítése
- Kőzetek és ásványok
- A mállási folyamatok kémiája (oldódás és kristályosodás; karbonizáció; hidrolízis; oxidáció és redukció)
- A talaj kémiája (a talaj szerves és szervetlen komponensei; talajvíz és talajatmosfera; a talaj tulajdonságai)

## 3. A hidroszféra kémiája

- A víz szerkezete és tulajdonságai (a vízmolekula; a víz állapot-diagramja; a víz tulajdonságai, anomális viselkedése; a folyékony víz szerkezete)
- A víz és a vizes oldatok kémiája (autoprotolízis, sav-bázis reakciók; a víz redoxi sajátosságai; a víz mint oldószer)
- A hidroszféra (a víz körforgása; az óceánok összetétele; kölcsönhatás a hidroszféra és a litoszféra, valamint az atmoszféra között; óceánmodellek; öntisztulási mechanizmusok az édesvizekben)

## 4. Az atmoszféra kémiája

- Az atmoszféra szerkezete
- Az atmoszféra összetétele és tulajdonságai
- A fotokémiai folyamatok alapelvei (kölcsönhatás a molekulák és a sugárzó energia között; fotofizikai folyamatok és fotokémiai reakciók; környezeti fotokémia)
- Kémiai reakciók az atmoszférában
- Az oxigén és az oxigénvegyületek reakciói (az alapállapotú és gerjesztett állapotú oxigén; az ózon képződése és bomlása; a vízmolekula reakciói)
- A nitrogénvegyületek reakciói
- A szénvegyületek reakciói

## 5. Az elemek környezeti kémiája

- Transzportfolyamatok és kémiai reakciók a környezetben (megoszlási, redoxi-, komplexképződési egyensúlyok; metileződés biológiai folyamatok során)
- Az elemek biogeokémiai körforgása (C, N, O, P, S; As, Sn, Pb, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Fe)

## 6. A természeti környezet antropogén terhelése

- Az emberi tevékenység hatása a biogeokémiai körfolyamatokra
- Antropogén szennyező anyagok az atmoszférában (porok és aeroszolok; gáz-halmazállapotú szennyező anyagok)
- Antropogén szennyező anyagok a hidroszférában (növényi tápanyagok; oxigénfogyasztó szennyezések; fémek; radionuklidok; savak, bázisok, sók, mérgek; a vizek állapotának jellemzése ún. összegparaméterek segítségével)
- Antropogén szennyező anyagok a pedoszférában

## 7. Az antropogén szennyező anyagok transzportfolyamatai és átalakulása az ökoszférában

- Kemodinamika (gőznyomás és párolgási sebesség; oldhatóság és diffúzió; adszorpció és deszorpció; transzportfolyamatok a biológiai rendszerekben)
- A szennyező anyagok kémiai és biokémiai átalakulása (fotokémiai és redoxireakciók; hidrolízis; a szennyező anyagok mikrobiológiai átalakulása)

Az elmondottakból is látható, hogy a környezeti kémia több kémiai diszciplína sajátos csomópontját képezi, és egy időben tükrözi a természet és társadalom korunkban megnyilvánuló viszonyának alapvető aspektusait. Az emberi aktivitás az elmúlt évtizedekben számos biogeokémiai körfolyamat jelentős meggyorsítását idézte elő, és új ökológiai kérdéseket fogalmazott meg. Ezen kérdések közül többre a kémia alapvető törvényszerűségeinek ismeretében választ adhatunk. Ám ennek kapcsán figyelemmel kell lennünk arra, hogy a természeti környezetben mint "globális laboratóriumban" lejátszódó kémiai folyamatok rendszerint sokkal összetettebbek és más dinamikájúak, mint a szokásos kémiai laboratóriumokban vagy a kémiai technológiákban célirányosan végrehajtott anyagátalakulással járó kémiai reakciók. A természeti környezetben ugyanis olyan reakciókról van szó, amelyek nyitott rendszerben mennek végbe, ahol többnyire nagyon sok reakciópartnerrel kell számolnunk, és amelyekben fizikai és biológiai folyamatok kapcsolódnak össze.

Az előadásban csupán megemlíteni kívánom, hogy a természeti környezetben lejátszódó kémiai folyamatok felderítése és nyomon követése teljesítőképessé és nagy érzékenységgel analitikai apparátus (környezeti analitika) nélkül nem lehetséges. Ugyanígy: a kémiai környezetvédelem módszereinek és eszközeinek bemutatása sem lehet ma feladatunk. A kérdéskör felemlítését az indokolja, hogy meggyőződésem szerint a vázolt környezeti kémia és ökokémia ugyanúgy képezi alapját a környezetvédelem kémiai módszereinek, miként a szervetlen vagy szerves kémia a szervetlen és szerves kémiai technológiáknak.



# A KÉMIA SZEREPE A LEVEGŐSZENNYEZÉS LEÍRÁSÁBAN ÉS CSÖKKENTÉSÉBEN

BÉRCES TIBOR és TURÁNYI TAMÁS

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete; H-1525 Budapest, Pf. 17)

## Bevezetés

Néhány évtizede a füstölgő gyárkémény még a viruló ipar jelképe volt, ma már inkább a környezetszennyezés szimbólumának tekinthető. Hasonlóképpen negatív irányba tolódott el a kémia tudományának megítélése is: korábban a jövő tudományának, a gazdasági kibontakozás egyik legfontosabb elemének tartották, ma pedig gyakran a környezetszennyezés egyik fő forrásaként jelölik meg. Közismert, hogy a vegyipar és általában a kémia veszélyes anyagokkal foglalkozik, amelyek helytelen vagy felelőtlen kezelés esetén a természeti környezetet súlyosan károsíthatják. Ezzel szemben sokkal kevésbé ismert, hogy a kémia és a rokon tudományok milyen jelentős szerepet tölthetnek be a környezetvédelemben /1/. Ebben az előadásban azt szeretnénk bemutatni, hogy a kémia eredményei miként járulnak hozzá a levegőminőség megóvásához, illetve javításához.

A kémia szerepe a megfelelő levegőminőség biztosításában igen sokrétű lehet. A műszeres analitikai kémia fejlett módszerei lehetővé teszik a kis mennyiségben jelen lévő, de gyakran igen mérgező nyomszennyezések kimutatását és mérését, a reakciókinetika újabb eredményei révén pedig felderíthetők a levegőszennyezők képződéséhez vezető reakcióutak, sőt a szennyezőanyag koncentrációk is előrejelezhetők. Végül ami a legfontosabb, a levegőszennyezés csökkentésének leghatékonyabb módjait is a korszerű kémiai ismeretek alapján lehet feltárni.

Egy erősen szennyezett környezet, mint például a nagyvárosok és környékük légtere egy óriási méretű fotokémiai reaktorhoz hasonlítható, amelyben az ún. elsődleges szennyezőanyagok, pl. szén-monoxid, szénhidrogének, nitrogén-oxidok, napfény hatására átalakulnak az ún. másodlagos légszennyezőkké, mint például az ózon, peroxi-acetil-nitrát, aeroszolok stb.

## Az elsődleges szennyezőanyagok forrásai

A légszennyezési jelenségben részt vevő ún. elsődleges légszennyezők részben természetes eredetűek, részben pedig az emberi tevékenység eredményeként kerülnek a levegőbe. A természetes és antropogén források pl. a szénhidrogének és szén-monoxid esetében összemérhetőek.

A legfontosabb természetes eredetű szénhidrogének az izoprének és a pinének, amelyek emisszióját csak nagy hibával lehet jelenleg megbecsülni. Ez jelentős bizonytalanságot eredményez a fotokémiai légszennyezés leírásában.

Az antropogén eredetű szénhidrogének, a szén-monoxid és a nitrogén-oxidok döntő része a közlekedés, a gépkocsiforgalom és a fosszilis tüzelőanyagokat felhasználó erőművek révén kerül a levegőbe. A közlekedési eredetű légszennyezők mennyisége és összetétele nagymértékben függ az alkalmazott motorok típusától és a felhasznált üzemanyag összetételétől. Az erőművek által okozott légszennyezés is jelentősen függ a felhasznált tüzelőanyagoktól és az égési folyamatoknál alkalmazott technológiáktól. Az ilyen folyamatok optimalizálása jórészt a kémia tevékenységi körébe tartozik.

Ma már elég jól ismertek például a nitrogén-oxidok képződésének folyamatai kazánokban /2/. A kazánokból kilépő  $\text{NO}_x$  a tüzelőanyagban levő nitrogéntartalmú vegyületeknek és a levegő nitrogénjének oxidációjával képződik; háromnegyed részben dinitrogén-oxidból ( $\text{N}_2\text{O}$ ), egynegyed részben nitrogén-monoxidból ( $\text{NO}$ ) áll. Mindkettő veszélyes környezetszennyező anyag: az előbbi a sztratoszférikus ózonpajzs pusztításához és az üvegházhatás kialakításához járul hozzá, míg az utóbbi a troposzférikus ózon képződésének és a savas esőnek fontos előidézője.

A dinitrogén-oxid a levegő nitrogénjének oxidációja során képződik a



reakcióban, míg a nitrogén-monoxid keletkezésének kétféle mechanizmusa ismeretes:

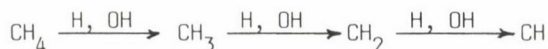
(a) A "termikus  $\text{NO}$  képződés", amely főleg 1800 K feletti hőmérsékleten játszódik le és a



reakciókkal reprezentálható. Ez az  $\text{NO}_x$  képződési út általában az erőművi  $\text{NO}_x$

kibocsátás 20-40%-áért felelős, és minden 40 K hőmérséklet-emelkedés hatására megduplázódik.

(b) A "prompt NO képződés", amely az előbbinél alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le. A



reakciósorban képződött CH gyökök hatására a



reakcióban, illetve a HCN és N ezt követő oxidációjával keletkezik a nitrogén-oxid:

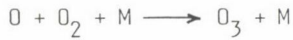


Részben az energiaválság, részben a környezetszennyezés egyre súlyosbodó problémái miatt az utóbbi évtizedben újra megéledtek és az érdeklődés előterébe kerültek az égéssel és oxidációval foglalkozó kémiai kutatások /3, 4/. A cél hatékonyabb energiatermelési eljárások kifejlesztése, amelyek emellett környezetkímélőek és kevesebb primer szennyezőanyagot juttatnak a levegőbe. Ilyen célkitűzéssel hozta létre például az Európai Közösség az ún. JOULE (Joint Opportunities for Unconventional and Long Term Energy Supply) tudományos kutatási és technológiai fejlesztési programot. Jelentős újabb kutatási eredmények születtek például az égésnél lejátszódó kémiai átalakulások modellezésében, valamint ezen folyamatok kinetikai paramétereinek meghatározásában.

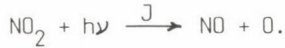
A közlekedés és energiatermelés mellett jelentős szennyezőforrásként kell megemlíteni az ipart és azon belül a vegyipart is. Az ipari környezet-szennyezés csökkentése terén kétségtelenül tapasztalható kezdeti eredmények ellenére a kutatásnak változatlanul sürgős feladata, hogy új környezetkímélő termékeket hozzon létre és környezetkímélő technológiákat fejlesszen ki.

### A légszennyezési jelenség leírása

A városi levegőszennyezés legsúlyosabb megnyilvánulása az ún. fotokémiai szmog, amelynek emberre és más élőlényekre kifejtett káros hatásai elsősorban a fotokémiai úton képződött ózontól származnak /5/. Az egyetlen kémiai reakció, amely számottevő mennyiségű ózont képes termelni az atmoszférában, az



reakció. Az oxigénatomok a troposzférában a nitrogén-dioxid fotolízisével képződnek 280-430 nm hullámhosszúságú fény hatására:



A reakcióban képződött NO gyorsan reagál ózonnal, visszaképezve az  $NO_2$ -t:

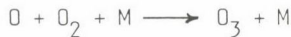


Az utóbbi három gyors reakció egy ún. fotostacionárius ózonszintet alakít ki, amely a  $[NO_2]/[NO]$  koncentráció hányadossal arányos:

$$[O_3] = \frac{J[NO_2]}{k[NO]}.$$

Ez az ózonszint Magyarországon, nyáron, lakott területtől távoli háttér körülmények között 20-50 ppb, míg szennyezett városok környezetében 100-200 ppb értéket is elérhet.

A bemutatott esetben az  $NO \longrightarrow NO_2$  átalakulást előidéző oxidáló ágens az ózon volt. Azonban az NO oxidációját egyéb anyagok is előidézhetik, ami ózonfelhalmozódáshoz vezet. Ilyen anyagok a szénhidrogénekből OH hatására képződő alkilperoxi ( $RO_2$ ) gyökök. Ilyenkor az ózonképződés útja a következő:



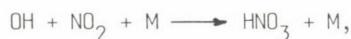
A nettó folyamat:  $RO_2 + O_2 + h\nu \longrightarrow RO + O_3$ .

Peroxi típusú gyökök játszanak szerepet a másik fontos fotokémiai oxidáns, a peroxiacetil-nitrát (PAN) képződésében is:



A PAN koncentrációk csúcértékei nyáron, nagyvárosok környékén, a késő délutáni órákban elérhetik a 10 ppb értéket is, ami jelentős egészségkárosodás forrása lehet.

Végezetül megemlítem a salétromsav képződését OH és  $NO_2$  kombinálódásával



amely reakció a légköri OH és NO<sub>2</sub> egyik legfőbb nyelője, fogyasztója, valamint a kénsav képződését



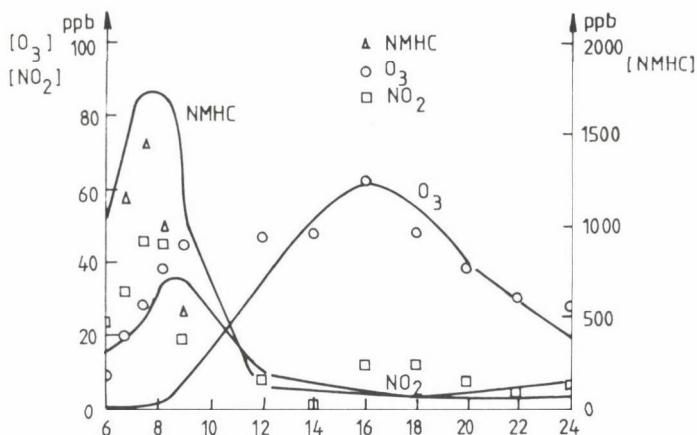
amelyben szintén szerepet játszik az OH gyök, a fotokémiai légszennyezési jelenség legfontosabb reaktív anyagfajtája.

A légköri folyamatokban képződött savak ülepedés útján kerülnek ki a troposzférából. Ennek egyik módja az, hogy a savak, valamint egyéb másodlagos légszennyezők beoldódnak a ködcspepecskékbe és azokkal kiülepednek. Mivel a köd és a légszennyezők képződésének helye megegyezik, ezért nem meglepő, hogy a szennyezőanyag koncentrációk (pl. savkoncentrációk) nagyságrendileg nagyobbak a ködben, mint másféle csapadékokban.

A légszennyezőknek a ködnél is fontosabb nyelője az aeroszol. A légköri aeroszol egy bonyolult összetételű anyagfajta, amely tartalmaz primer emissziós termékeket, mint pl. korom, szálló hamu, és szekunder légszennyezőket, mint pl. szulfátokat, nitrátokat, ammóniumsókat stb. Az ammóniumsulfát és ammóniumnitrát mellett a városi körülmények között képződött aeroszokok legjelentősebb alkotói a széntartalmú komponensek, amelyek a finom eloszlású szemcsés anyagok kb. 40%-át képezik. A széntartalmú aeroszokok a légköri folyamatokban is képződhetnek hét- vagy több-szénatomos szénhidrogének reakcióinak termékeiként, illetve primer szennyezőanyagokként juthatnak a levegőbe. A széntartalmú aeroszokoknak kb. fele benzin- és dízelüzemű járművekből, a fennmaradó rész pedig egyéb ipari és más forrásokból származik. Az aeroszokok toxikus és mutagén komponenseket tartalmaznak és a 2 μm alatti méretű részecskék felelősek nagyrészt a látótávolság nagyfokú csökkenéséért szmog-körülmények között.

A mutagén és toxikus légszennyezők nagy része policiklikus aromás szénhidrogén (PAH), és ezek alkil-, oxigén- és nitrogéntartalmú származéka. Ezek az anyagok kis illékonyaságúak, ezért főleg kondenzált fázisban, pl. aeroszokokban találhatóak. A kisebb, 2-4 gyűrűs vegyületek különösen melegebb környezeti hőmérsékleten gázfázisban fordulnak elő.

A légköri kémiai folyamatokkal kapcsolatos ismeretek a leghatékonyabban a levegőminőségi modellek segítségével használhatóak a légszennyezési jelenségek leírásában és a levegőminőség javításában. Ezek a modellek az elsődleges légszennyezők emissziójának, a légköri transzportnak és diffúzióknak, a kémiai átalakulásoknak és az anyagok kiülepedésének matematikai leírását tartalmazzák /1/. A levegőminőségi modell az az eszköz, amely megmutatja a kapcsolatot a légszennyezők emissziója és a szennyezőanyagok légköri



1. ábra. A nem-metán szénhidrogének (NMHC), a nitrogén-dioxid (NO<sub>2</sub>) és az ózon (O<sub>3</sub>) koncentrációjának számított (folytonos vonal) és mért (pontok) napi menete Budapesten 1988. július 6-án

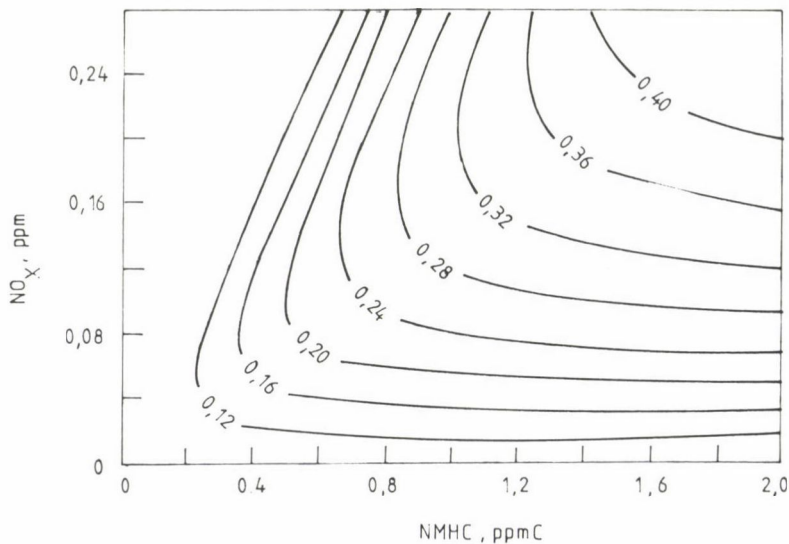
koncentrációja között. Egy ilyen modellel feltárhatók azok a várható szennyezőanyagkoncentráció-változások, amelyek például új emisszió korlátozó intézkedések eredményeként előállnak. Gyakran a modellszámításokon kívül nincs más lehetőség környezetvédelmi döntések várható eredményeinek előzetes felmérésére.

Az elmúlt években kifejlesztettünk egy "Budapest Levegőminőségi Modell"-t, amely a helyi domborzati viszonyok figyelembevételével, az aktuális meteorológiai és emissziós adatok felhasználásával alkalmas levegőminőségi eredmények nyeresére és emisszió korlátozó intézkedések várható hatásainak előrejelzésére /6/. Az 1. ábrán bemutatjuk a nem-metán szénhidrogének (NMHC), a nitrogén-dioxid (NO<sub>2</sub>) és az ózon (O<sub>3</sub>) koncentrációjának számított napi menetét, amelyeket az említett "Budapest Levegőminőségi Modellel" nyertünk, felhasználva az 1988. július 6-án Budapesten mért meteorológiai adatokat. Az ábrán feltüntettük ezen szennyezőanyagok mért koncentrációit is. Az egyezés a számított és mért eredmények között kielégítőnek tekinthető, ami azt mutatja, hogy a modell alapját képező kemizmus és kinetikai adatbázis alapján véve helyesen írja le a légköri fotokémiai átalakulásokat és a modell reálisan reprodukálja a légkörfizikai folyamatokat.

## Légszennyezőanyag-koncentrációk csökkentésének lehetőségei

Az ózon és egyéb másodlagos légszennyező anyagok koncentrációját a fotokémiai légszennyezési jelenség két fő komponensének, a szénhidrogének és/vagy a nitrogén-oxidok emissziójának korlátozásával lehet csökkenteni. A kérdés azonban ennél bonyolultabb, amit az is mutat, hogy az Egyesült Államokban a szénhidrogének és nitrogén-oxidok emissziójának csökkentése érdekében tett jelentős erőfeszítések ellenére az ózonkoncentráció a nyolcvanas években mindössze 10-15%-kal csökkent.

A 2. ábrán a kialakuló maximális ózonkoncentrációkat mutatjuk be modellszámítások /5/ eredményei alapján a szénhidrogén és  $\text{NO}_x$  koncentrációk függvényében. Az ábráról közvetlenül látható, hogy az ózon-maximum igen jelentősen függ a szénhidrogén és  $\text{NO}_x$  aránytól (a  $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$  viszonytól). Ha például nagy a  $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$  arány, akkor az ózonnépződés meghatározója az  $\text{NO}_x$  koncentráció, mivel nincs elég  $\text{NO}$  molekula a légkörben, amely  $\text{NO}_2$ -vé oxidálódva további ózonnépződést indíthatna. Ilyenkor az  $\text{NO}_x$  emisszió csökkentése hatékonyan csökkenti az ózonnépződést, míg a NMHC emisszió csökkentése gyakorlatilag hatástalan. Más a helyzet kis  $[\text{NMHC}]/[\text{NO}_x]$  arányoknál, ahol viszont a szénhidrogén koncentráció a meghatározó. Ilyenkor a szénhidrogén emisszió csökkentése vezet eredményre. Az  $\text{NO}_x$  emisszió csökkentése kezdetben



2. ábra. Az ózon koncentrációja a szénhidrogének és a nitrogén-oxidok koncentrációja függvényében

nemhogy csökkentené, hanem még növeli is a kialakuló maximális ózonkoncentrációkat. Ezek a példák is mutatják, hogy eredményes légszennyezés-csökkentést csak gondos kutatómunkán alapuló intézkedésektől lehet várni.

Az emisszió csökkentés általános kérdései mellett érdemes megvizsgálni egyes konkrét emittáló források korlátozásának lehetőségeit. Itt röviden két fő szennyező forrás befolyásolásának lehetőségeivel foglalkozunk: ezek a kazánok  $\text{NO}_x$  kibocsátásának és a gépjárművek emissziójának csökkentése.

Korábban foglalkoztunk az  $\text{NO}_x$  képződés mechanizmusával kazánokban, most vizsgáljuk meg az  $\text{NO}_x$  emisszió csökkentés lehetőségeit /2/. Az egyik módszer szerint az égési folyamatot optimalizálják égőfejek módosításával és így csökkentik a káros nitrogén-oxidok kibocsátását. A káros anyag kibocsátást csökkenteni lehet úgy is, hogy földgáz hozzáadásával redukív atmoszférát teremtenek a kazán egy részében, és így a nitrogén-monoxidot elemi nitrogénné redukálják.

Ilyenkor a következő reakciók játszódnak le:



A módszerek másik csoportja a füstgázok utókezelésén alapul. Ez történhet heterogén katalitikus úton, amivel a következő előadás foglalkozik, vagy homogén katalitikus eljárással. Az utóbbi csoportba tartozó ígéretes eljárást 1975-ben szabadalmaztatták: eszerint a füstgázokhoz ammóniát adnak, amely oxigén jelenlétében a nitrogén-monoxidot a következő reakcióssal távolítja el:



A bruttó folyamat:  $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{N}_2 + 4 \text{OH}$ .

Látható, hogy a folyamat autokatalitikus, emiatt a hatékonysága igen jó. A füstgáz  $\text{NO}$ -tartalmának kb. 95%-át távolíthatja el ez a módszer.



Gépkocsi emisszó csökkentésének egyik leghatékonyabb módja az új, alternatív üzemanyagok alkalmazása. Legrövidebb időn belül a dízelüzemű autóbuszok lecserélése várható gázüzemű járművekre. Becslések szerint a gázüzemű járművek kb. 30%-kal kevesebb  $\text{CO}_2$ -t, 40%-kal kevesebb  $\text{NO}_x$ -t és 93%-kal kevesebb  $\text{CO}$ -t emittálnak, mint a dízelüzemű járművek, és emellett nincs  $\text{SO}_2$  és ólom emissziójuk. Ezen előnyöknek köszönhetően ma már több mint 700 000 gázüzemű jármű van forgalomban a világ különféle országaiban.

Talán a legnagyobb várakozással a szakemberek a metanol üzemanyagként történő alkalmazása elé tekintenek: a metanolt gyakran a jövő üzemanyagának nevezik /7, 8/. Ezt környezetbarát sajátosságai indokolják. A metanol üzemű járművek csak néhány légszennyező anyagot, főleg elégetlen metanolt és a tökéletlen égésből származó formaldehidet emittálnak. Az organikus emisszió legalább 90%-át kitevő metanol kevésbé reaktív, mint a hagyományos üzemanyaggal működő motorok kipufogógázai, és így kevesebb fotokémiai oxidánst termel. Emellett a metanol nagy párolgáshője miatt kevesebb elpárolgó üzemanyag jut a levegőbe, másrészt alacsonyabb a motor hőmérséklete és ez csökkenti az  $\text{NO}_x$  képződést. A metanol üzemanyag használatának további előnyei a kénvegyület és ólom emisszó elmaradása, a korom és szemcsés anyagok hiánya és a szén-monoxid tartalom csökkenése a kipufogógázokban. A jövő feladata lesz, hogy a metanol üzemű járművek előnyeiről és hátrányairól meggyőződjünk. Az Amerikai Egyesült Államokban a gyakorlati tesztelés már megkezdődött. Metanol töltőállomásokat telepítettek és metanol üzemelésű autóbuszokat állítottak üzembe.

Eddig kizárólag a troposzférikus légszennyezők csökkentéséről volt szó. A kémia szerepe azonban korántsem korlátozódik az alsóbb légkör védelmére. Elég megemlíteni, hogy különféle anyagoknak a sztratoszféra ózonrétegére kifejtett romboló hatását elsősorban kémiai laboratóriumokban végzett mérések eredményei alapján tudjuk megbecsülni. A sztratoszférában végzett közvetlen mérések ugyanis nagyon költségesek, és ezért a szükséges információknak csak egy kis hányadát képesek szolgáltatni.

A sztratoszféra alján elhelyezkedő ózonréteg rombolásához talán leginkább a FREON-ok (klór-fluor-karbonok) járulnak hozzá, amelyek kis reakciókészségük miatt bomlás nélkül képesek eljutni a sztratoszféra alsó rétegeihez. Napjainkban számos kémiai laboratóriumban folyik intenzív kutatómunka a hajtóanyagként használt FREON-ok helyettesítésére. A megoldást talán olyan klór-fluor-karbonok bevezetése fogja jelenteni, amelyek legalább egy hidrogénatomot is tartalmaznak, és ezért reakcióképesebbek lesznek és még a troposzférában elreagálnak.

Az eddig szerzett ismeretek talán feljogosíthatnak bennünket annak feltételezésére, hogy a jövőben a kémiát nem a környezetszennyezés forrásának, hanem éppen ellenkezőleg, a környezeti károk csökkentésének és a környezeti katasztrófák elkerülésének eszközeként fogják tekinteni.

#### Irodalom

1. **J. S. Seinfeld**, Atmospheric Chemistry and Physics of Air pollution, Wiley, New York, 1986.
2. **J. A. Miller, C. T. Bowman**, Prog. Energ. Combust. Sci., 15 (1989) 287.
3. **W. C. Gardiner, Jr.** (ed.), Combustion Chemistry, Springer, New York, 1984.
4. **I. Glassman**, Combustion (2nd ed.), Academic, Orlando, 1987.
5. **J. H. Seinfeld**, Science, 243 (1989) 745.
6. **Bérces T., Haszpra L.** (szerk.): Lokális levegőtisztasági vizsgálatok; nagy légszennyezetséggű helyzetek kialakulásának meteorológiai és fizikai-kémiai feltételei városokban. Az MTA KKKI és az OMSZ KLFI kutatási jelentései az OKTH számára, 1987, 1988, 1989.
7. **A. G. Russell, D. St. Pierre, J. B. Milford**, Science, 247 (1990) 201.
8. **L. Morton, N. Hunter, H. Gesser**, Chem. & Ind. (1990) 457.

# NITROGÉN-OXIDOK ELTÁVOLÍTÁSA FÜSTGÁZOKBÓL

GUCZI LÁSZLÓ és SCHAY ZOLTÁN

(MTA Izotópkutató Intézete Felületkémiai és Katalízis Laboratórium;  
1525 Budapest, Pf. 77.)

Magyarországon 1990-ben egy OMFB tanulmány /1/ becslése alapján 260 000 t  $\text{NO}_x$  került a levegőbe. Ebből 60 000 t volt az erőművek kibocsátása. A Genfi Konvencióban foglalt nemzetközi kötelezettségek miatt 1994-től az  $\text{NO}_x$  kibocsátás legfeljebb 280 000 t/év lehet. Ennek betartásához szükséges a katalizátoros gépjárművek elterjesztésén kívül az erőművi  $\text{NO}_x$  kibocsátás csökkentése. Gépjárművek esetében az Otto-motorokhoz már vannak kiforrott katalizátorok, míg a dízelmotorok katalizátorai még fejlesztési stádiumban vannak. Az erőművi  $\text{NO}_x$  kibocsátás csökkentését a  $\text{SO}_x$  kibocsátás egyidejű csökkentése mellett kell elérni (a  $\text{SO}_x$  csökkentésre a széntüzelésű kazánokba adagolt mész a  $\text{NO}_x$  kibocsátást növeli). A követelményeknek, a tüzeléstechnikai változtatások mellett, katalizátorok beépítésével lehet a legjobban eleget tenni. Mind a dízelmotorok, mind az erőművi  $\text{NO}_x$  kibocsátás csökkentése esetében a levegő felesleg okoz nehézséget a katalitikus eljárások alkalmazásában.

Az előadásban a továbbiakban két, elvileg különböző katalitikus eljárással kapcsolatos kutatásaink főbb eredményeit ismertetjük. Az egyik a  $\text{NO}_x$  szelektív katalitikus redukciója  $\text{NH}_3$ -val, a másik a NO bontása  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ -re.

## $\text{NO}_x$ szelektív katalitikus redukciója

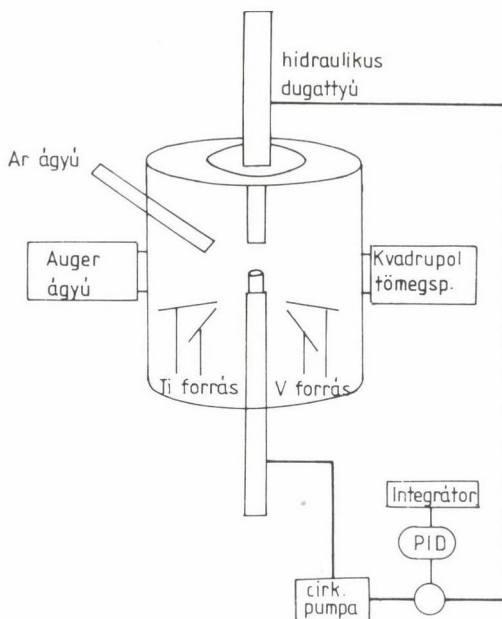
Oxigén jelenlétében a



míg oxigén nélkül a



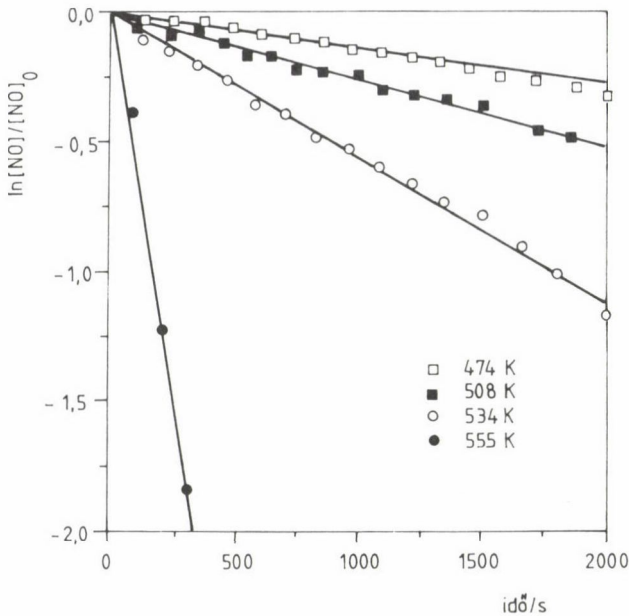
reakció szerint zajlik a szelektív katalitikus redukció. Nagy oxigén feleslegben az ammónia egy része  $\text{NO}_x$ -é oxidálódik. Az alkalmazott katalizátortól



1. ábra. Az ultra-nagyvákuum berendezés vázlata, közepén a fűthető Pt-fóliával

függően  $N_2O$  is keletkezik. Az ipari eljárás katalizátora /2, 3/ kerámia monolitra felvitt alumina hordozós  $V_2O_5+TiO_2$ . A katalizátor optimálisan 350-400 °C-on működik 20 000-50 000  $h^{-1}$  térsebességnél,  $NO:NH_3=1:0,6-0,9$  arányál. Az alkalmazás szempontjából kívánatos lenne nagy oxigénfeleslegben is jól működő és aktívabb katalizátorok kifejlesztése, részben a méretek csökkentése, részben a gázturbináknál történő alkalmazhatóság miatt. A fenti célra platinát tartalmazó katalizátorok fejlesztése kezdődött. A fejlesztéssel párhuzamosan alapkutatói szinten is elkezdtek a platinán lejátszódó reakciók vizsgálatát.

Mi Berkeley-ben modell kísérletekben vizsgáltuk a  $NO+NH_3$  reakció kinetikáját ultra-nagyvákuumban (UHV) tisztított 2  $cm^2$  felületű polikristályos Pt fólián. A kísérleti berendezést az 1. ábra mutatja. Az Ar ionágyúval történő bombázás és a felület tisztaságának ellenőrzése (AES spektroszkópia) után a mintát a hidraulikus dugattyú segítségével elválasztottuk az UHV kamrától és 1 torr nyomáson tanulmányoztuk 1%  $NO/He$  és 1%  $NH_3/He$  reakcióját zárt körkörös rendszerben. A termékeket quadrupol tömegspektrométerrel analizáltuk és az  $NO$  fogyását fotoionizációs detektorral külön követtük.

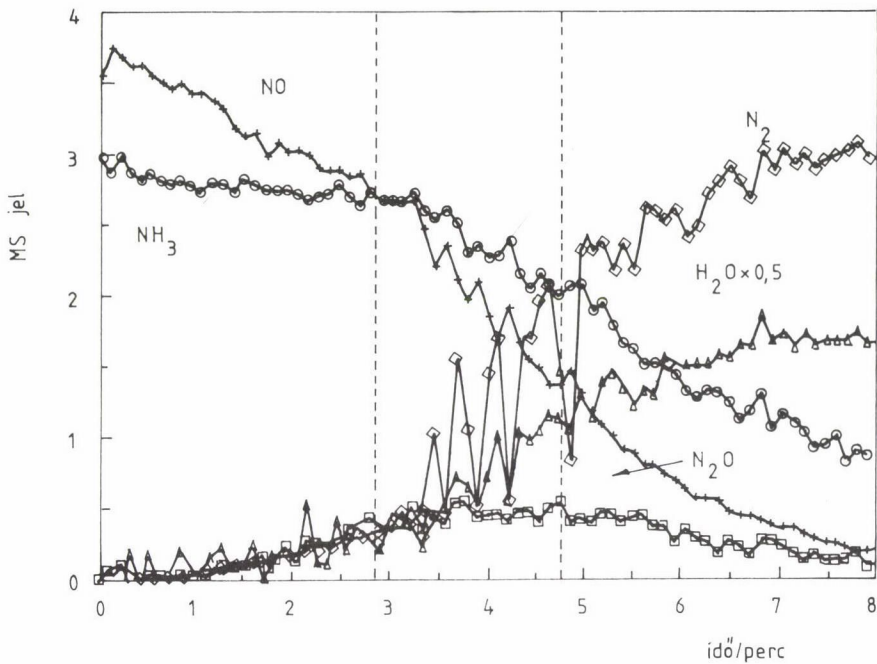


2. ábra. A NO + NH<sub>3</sub> reakcióban a NO fogyás időfüggése zárt cirkulációs reaktorban

Előzetes vizsgálatokban megállapítottuk, hogy a reakció közel nulladrendű ammóniára és elsőrendű NO-ra, vagyis az  $\ln([NO]/[NO]_0)$  az idő függvényében egyenest ad, melynek meredeksége a sebességi állandót adja meg. A 2. ábrán mutatjuk be az elsőrendű sebességi görbéket a 474 K–555 K hőmérséklet tartományban. Az egyenesek az

$$r_{NO} = 5 \cdot 10^7 [NO] \cdot e^{-113/RT} \quad (\text{mol/s cm}^2)$$

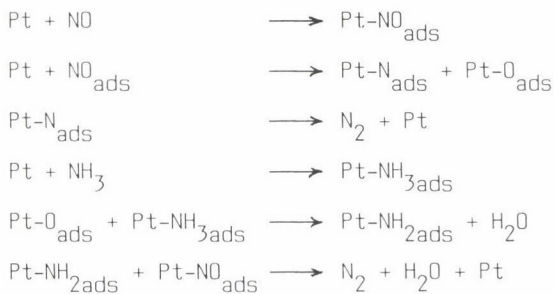
sebességi egyenlettel írhatók le a közepes konverzióig. Nagyobb konverzióknál a reakció ammóniára a nulladrend helyett enyhe negatív rendet mutat. Az ábrán feltűnő, hogy a mérési pontok az illesztett egyenes körül nem statikusan szóródnak, hanem egyes szakaszokon mintha periodicitást mutatnának. A jelenség részletesebb vizsgálatára a quadropol tömegspektrométerrel nagy időfelbontásban követtük a reakciót. Tipikus görbéket mutatunk a 3. ábrán. A NO és a N<sub>2</sub> jelek a reakció egy részén határozott oszcillációt mutattak, és ekkor N<sub>2</sub>O képződést is kimutattunk. Figyelemre méltó, hogy az oszcillációs szakaszban NO keletkezés és N<sub>2</sub> fogyás is jelentkezik. Ezek a kísérletek mutatták először /4/, hogy nemcsak a CO oxidáció, hanem az NO heterogén kata-



3. ábra. Oszcillációk a NO + NH<sub>3</sub> reakcióban zárt cirkulációs reaktorban 593 K-en

litikus reakciói is oszcillálhatnak. A későbbiekben más kutatócsoportok is találtak oszcillációt más NO redukációs reakciókban /5--9/.

A reakció leírására az alábbi vázlatos reakció mechanizmust javasoltuk:



mellékreakciók:

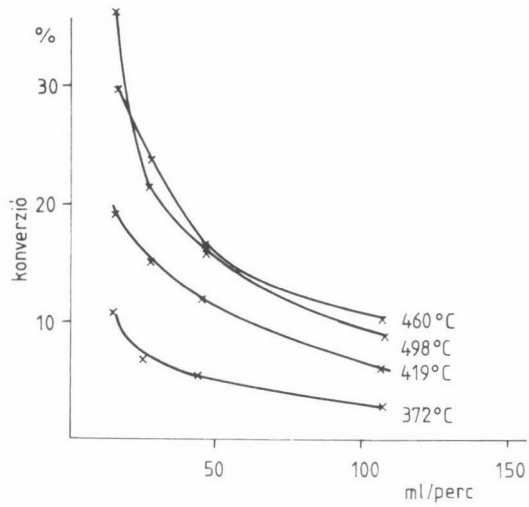


A reakció bevezető lépése az NO és az  $\text{NH}_3$  molekuláris adszorpciója. Az adszorbeált NO egy része disszociál és a kemisorbeált oxigénatomok reagálnak az adszorbeált ammóniával és  $\text{Pt-NH}_2$  ads keletkezik, ami a továbbiakban reagál az adszorbeált NO-val. Az oszcillációt a molekulárisan és a disszociatívén adszorbeált NO arányának változása okozza, ami a mellékreakciókon keresztül NO és  $\text{N}_2\text{O}$  képződéshez vezet. A megfigyelt  $\text{N}_2$  fogyást valószínűleg ammónia képződésével lehet magyarázni és feltehetőleg emiatt nincs oszcilláció az ammónia koncentrációjában.

### NO katalitikus bomlása

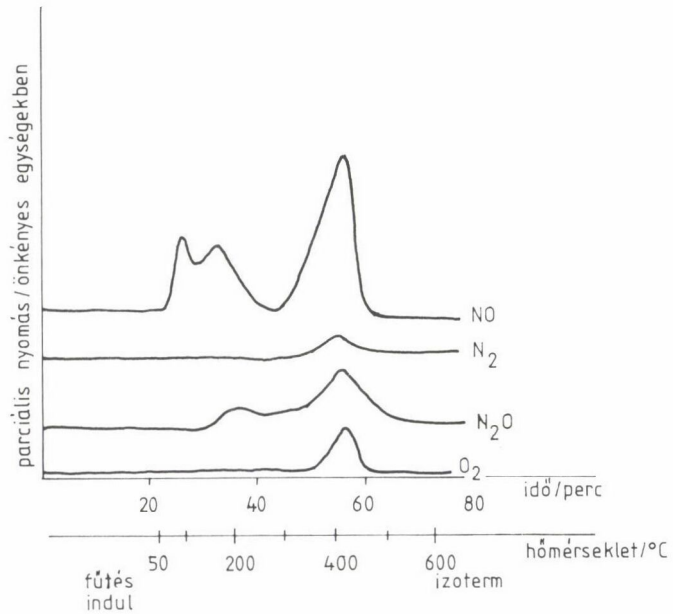
Az NO eltávolításának vonzó útja a NO heterogén katalitikus bontása  $\text{N}_2$ -re és  $\text{O}_2$ -re, hiszen az NO termodinamikailag instabilis 900 K alatt. Az előzőekben bemutattuk, hogy a NO platinán disszociatívén is kemisorbeálódik, és a keletkezett adszorbeált N-atomok rekombinálnak  $\text{N}_2$ -vé. A kemisorbeált O-atomok azonban erősen kötöttek és gátolják a NO további disszociációját. A fenti kép tipikus a fémkatalizátorokra. Ahhoz, hogy a NO bomlása folyamatos legyen, a kemisorbeált O-atomokat el kell távolítani a felületről. Ezt vagy redukálószerrel ( $\text{H}_2$ , telítetlen szénhidrogének, CO stb.) adagolásával lehet elérni, vagy az oxigén rekombinációját kell lehetővé tenni az oxigén kemisorpciókötés gyengítésével. Az utóbbira példák a réztartalmú zeolitok, perovszkitok és szupravezetők, melyek közül a réztartalmú zeolitok látszanak ígéretesnek /10--13/.

Kísérleteinkben Cu-ZSM-5 zeolitot vizsgáltunk átáramlásos cirkulációs reaktorban. A katalizátort az MTA KKKI-ban készítették szilárd fázisú ioncserével 800 K-en, H-ZSM-5 és  $\text{CuCl}_2$  keverékből. A zeolit ioncsere kapacitásának felét cserélték  $\text{CuCl}^+$  ionokra, és így 2 t% Cu/ZSM-5-öt kaptak. A fenti zeolitot 1:1 arányban magadiittal kevertük, préseltük, majd aprítás után a 0,5-0,2 mm szemcsefrakciót használtuk. A mérésekben 0,28 g zeolitot használtunk. A termékeket quadropol tömegspektrométerrel analizáltuk. A kinetikai mérésekben a berendezést átáramlásos cirkulációs reaktorként, a hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) és a tranziens kinetikai vizsgálatokban pedig cirkuláció nélküli átáramlásos csőreaktorként használtuk. A kísérletekben 2 tf% NO/Ar és Ar gázokat kevertünk áramlásszabályozók segítségével. A kinetikai mérésekben változtattuk a gáz áramlási sebességét, a NO koncentrációját és a hőmérsékletet. A TPD mérésekben Ar volt a vivógáz; a tranziens mérésekben Ar és 2 tf% NO/Ar gázt váltakozva vezetünk a katalizátorokon keresztül.



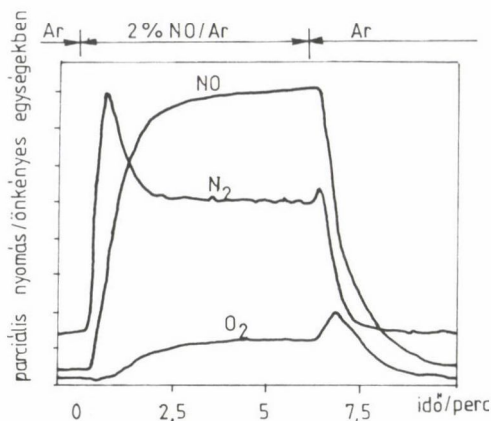
4. ábra. NO bomlása Cu-ZSM-5 zeoliton

A kinetikai méréseket a 4. ábrán foglaljuk össze. Az ábrán jól látszik, hogy a konverzió-áramlási sebesség görbéket nem elsőfokú hiperbola írja le még kis konverzió esetén sem. A hőmérsékletfüggésből 600 és 750 K között a



5. ábra. NO TPD CU-ZSM-5 katalizátorról





6. ábra. Tranziensek hosszú NO impulzusok alatt Cu-ZSM-5 katalizátoron 727 K-en; gáz áramlási sebesség 15 mL/perc

látszólagos aktiválási energiára 36 kJ/mol adódott. 800 K fölött a konverzió csökken, ami a reakció mechanizmus lényeges megváltozására utal. A konverzió gyakorlatilag független a NO koncentrációtól, vagyis a reakció elsőrendű NO-ra nézve.

Az 5. ábrán bemutatott NO TPD görbe két alacsony hőmérsékletű és egy magas hőmérsékletű NO deszorpciós csúcst mutat. A második alacsony hőmérsékletű csúccsal egyidejűleg  $N_2O$  is képződik, míg a magas hőmérsékletű NO csúcst  $N_2$ ,  $O_2$  és  $N_2O$  képződése kíséri. Az utóbbi csúcsok hőmérséklete gyakorlatilag egybeesik a NO csúcs hőmérsékletével és alig alacsonyabb, mint a maximális konverzió hőmérséklete. Ha a szobahőmérsékletű NO adszorpciót követően a mintán 10 órán át 100 kPa nyomáson Ar-t áramoltattunk át, csak a magas hőmérsékletű NO deszorpciós csúcs jelentkezett, ami egyértelműen mutatja, hogy az alacsony hőmérsékletű NO csúcsok fizikailag adszorbeált NO-hoz rendelkezhetők, és nem vesznek részt a bomlási reakcióban.

A 6. ábrán tipikus izoterm tranzienseket mutatunk, miközben Ar-ról 2 tf% NO/Ar-ra és vissza váltottunk. Az első váltásnál a  $N_2$  jel a térfogati késleltetést beszámítva rögtön megjelenik és élesen nő, a NO jel lassabban fut fel, de szintén rögtön megjelenik, az  $O_2$  jel viszont késleltetéssel indul, és lényegesen lassabban éri el a közel állandó értéket. A  $N_2$  jel minden esetben "túlló". A második váltásnál a NO jel csökkenése lassúbb, mint amit az egyszerű kiöblítés jelentene, a  $N_2$  jel valamivel gyorsabban csökken és már eléri az állandó értékét, amikor az NO és  $O_2$  jelek még tovább csökken-

nek. Az  $O_2$  jel kezdetben lényegesen megnő, majd a NO jellel közel egyformán csökken. Az NO jel alakja tipikus az adszorpciós-deszorpciós folyamatokra, amit az itt nem mutatott hőmérsékletfüggés is igazol.

A kísérletek azt mutatják, hogy a Cu-ZSM-5 zeolit a gyakorlati alkalmazásra megfelelő kezdeti aktivitással rendelkezik a NO bomlási reakcióban, de a NO inhibitoroként viselkedik és gátolja az oxigén deszorpcióját. Az állandósult állapotban a reakció sebességét az oxigén deszorpciója szabja meg. A  $N_2O$  melléktermék és nem köztitermék a NO bomlásban.

#### Irodalom

- /1/ A légköri környezetvédelemmel kapcsolatos nemzetközi kötelezettségek teljesítésének feltételrendszere c. elemző tanulmány. DMFB 9-8902-Et.
- /2/ Bosch, H., Janssen, F.: Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, in Catalysis Today 2, 369 (1988).
- /3/ Proceedings of the 20th Swedish Symposium on Catalysis, Lund, 13-14 October, 1987, edited by Odenbrand, C.U.I.; Catalysis Today 4, 139-265 (1989).
- /4/ Katona, T., Guczi, L., Somorjai, G. A.: J. Catalysis 132 (2), 440 (1991).
- /5/ Obuchi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno, K., Ohi, A., Ohichi, H.: J. Chem. S. Ch. (16), 1150 (1992)
- /6/ Cobden, P. D., Siera, J., Nieuwenhuys, B. E.: J. Vac. Sci. A 10 (4), 2487 (1992).
- /7/ van Tol, M. F. H., Siera, J., Cobden, P. D., Nieuwenhuys, B. E.: Surf. Sci. 274 (1), 63 (1992).
- /8/ Vesper, G., Esch, F., Imbihl, R.: Catal. Lett. 13 (4), 371 (1992).
- /9/ Lombardo, S. J., Esch, F., Imbihl, R.: Surf. Sci. 271 (3), L367 (1992).
- /10/ Iwamoto, M., Furukawa, H., Mine, Y., Uemura, F., Mikuriya, S., Kagawa, S.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1273.
- /11/ Iwamoto, M.: Catalytic Decomposition of Nitrogen Monoxide in Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology, edited by Misono, M., Morooka, Y., Kimura, S., Elsevier, 1990.
- /12/ Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanada, K., Mizuno, N., Mine, Y., Kagawa, S.: J. Phys. Chem. 95, 3727 (1991).
- /13/ Sato, S., Yu-u, Y., Mizuno, N., Iwamoto, M.: Appl. Cat. 70, L1 (1991).

## KÉMIAI EGYENSÚLYOK TERMÉSZETES VIZEKBEN

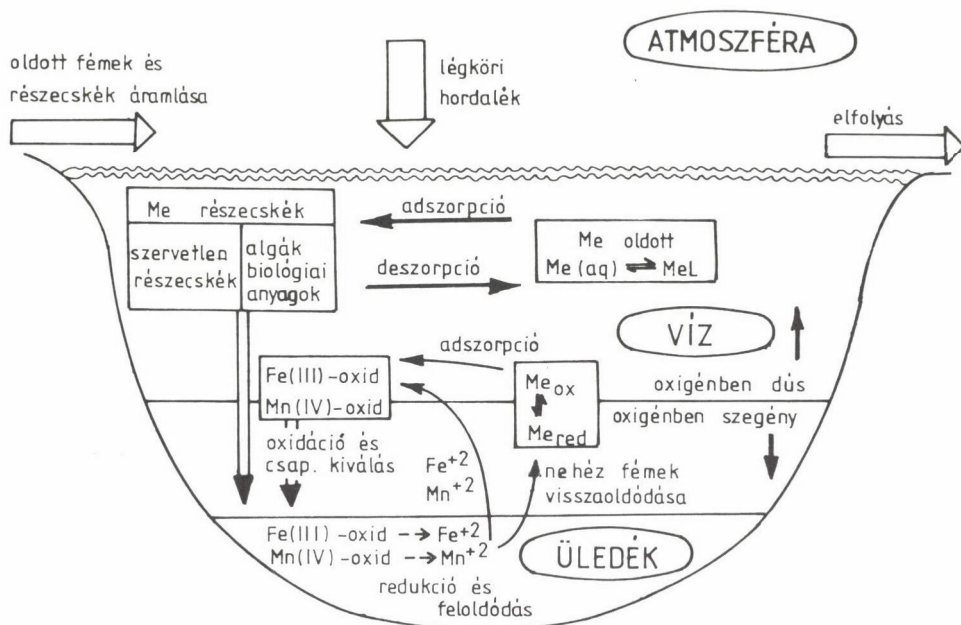
HLAVAY JÓZSEF

(Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék)

A természetes vizekben lejátszódó kémiai egyensúlyi folyamatok közül az előadásban elsősorban a fémek szerepével, körforgásával foglalkozunk. Ivóvizeinket gyakran nyerjük tavakból, folyókból és számos toxikus nehézfém okozhat nagyobb koncentrációban problémát a vízszolgáltatásban. A megengedett koncentráció feletti fémtartalmat el kell távolítani a nyersvízből. A víz-tisztítás egyik módszere lehet a kombinált ioncserés-adszorpciós eljárás. Kutatásaink során az volt a célunk, hogy a vízkezelésben alkalmazható ioncserés és adszorpciós eljárásokban természetes alapú anyagokat használjunk fel. A tisztítást végző anyag szorpciós határfoka jelentősen növelhető, ha természetes hordozó felületére in situ csapadékképzéssel vas- vagy mangán-hidroxid/oxid csapadékot választunk le. Az így előállított adszorbens vagy ioncserélő oszlopba töltve a tisztítási technológia egyik meghatározó anyagává válik. Ezek a csapadékok a természetes vizekben spontán keletkeznek, vándorolnak, alakulnak át stb., adszorpciós képességüket felületi tulajdonságaik határozzák meg. Így környezetbarát tisztítási technológiát alakíthatunk ki, amellyel hulladékmentesen vagy csekély mennyiségű hulladék keletkezése mellett egészséges ivóvízhez jutunk.

A nehézfémek koncentrációját a természetes vizekben szervesanyagok és különböző élőlények (baktériumok, mikroorganizmusok, algák) szabályozzák. Oxigénben dús környezetben Fe(III)- és Mn(IV)-hidroxidok/oxidok keletkeznek; ezek szorpciós tulajdonságait számos faktor befolyásolja: pH, redoxipotenciál, szerves és szervesanyagok komplexképző ligandumok, ásványos összetevők, áramlási viszonyok. Tavakban lejátszódó folyamatok modelljét az 1. ábra szemlélteti /1/.

A természetes vizekben lévő fémek lehetséges fizikai-kémiai formáit az 1. táblázatban foglaltuk össze /2/. Az oldott fémtartalmat a 0,45  $\mu\text{m}$  pórusméretű szűrőn átszűrt vízből határozzuk meg, a szűrőn összegyűlt szemcsékhez



1. ábra. Tavakban lejátszódó kémiai folyamatok modellje /1/

kötött fémtartalmat más analitikai eljárással kell megbecsülni. Az oldatban lévő fémionok az egyszerű szerves és szerves komplexeken keresztül a stabil komplexekig számos formában előfordulhatnak. A fémionok jelentős része

1. táblázat

Természetes vizekben a fémek lehetséges fizikai-kémiai formái /2/

Forma	Példák	Átmérő (nm)
szemcsés anyag	0,45 $\mu\text{m}$ -es szűrőn maradt	450
egyszerű hidratált fémion	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	0,8
egyszerű szerves komplex	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	1
egyszerű szerves komplexek	Cu-glicinát	1–2
stabil szerves komplexek	$\text{PbS}$ , $\text{ZnCO}_3$	1–2
stabil szerves komplexek	Cu-fulvát	2–4
szerves kolloidon adszorbeált	$\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{MnO}_2$	10–500
szerves kolloidon adszorbeált	$\text{Cu}^{2+}$ -huminsav	10–500
kevert szerves/szerves	$\text{Cu}^{2+}$ -huminsav/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	10–500

szervetlen ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), és/vagy szerves (huminsav) kolloidokon adszorbeálódik, és a csapadék vándorlásától függően bizonyos körülmények között feldúsul, illetve mennyisége csökken.

A kutatásainkban felhasznált  $\text{MnO}_2$  és  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kolloid csapadékok jelentős szerepet játszanak a természetes vizek nehézfém-tartalmának szabályozásában. A kidolgozott tisztítási technológia a vas- és mangán-oxidok ezen előnyös tulajdonságait használja fel.

Az 1. táblázatban látható, hogy a Cu-ionok különböző formában lehetnek jelen a vízben. Az analitikus feladata az, hogy ezeket az ionformákat külön-külön határozza meg. Ma már nem elegendő pl. a víz összes Cu-ion-tartalmát meghatározni, az egyes "species"-eket is ismerni kell. A "species" egy elem atomjainak molekuláris konfigurációja vagy különböző elemek atomjainak klasztere /3/. A speciestek meghatározására szolgáló módszer a "speciation", az elemek fizikai-kémiai formájának analitikai meghatározása.

A kémiai speciation célja lehet:

-- egy species analízise, amely azonosításra és mennyiségi meghatározásra szolgál egy adott térfogatban (mintában) vagy területen: "species analysis",

-- egy elem speciestei eloszlásának (pl. szám szerinti eloszlás) leírása egy térfogatban: "species distribution or abundance",

-- egy adott species reaktivitásának meghatározása: "species reactivity",

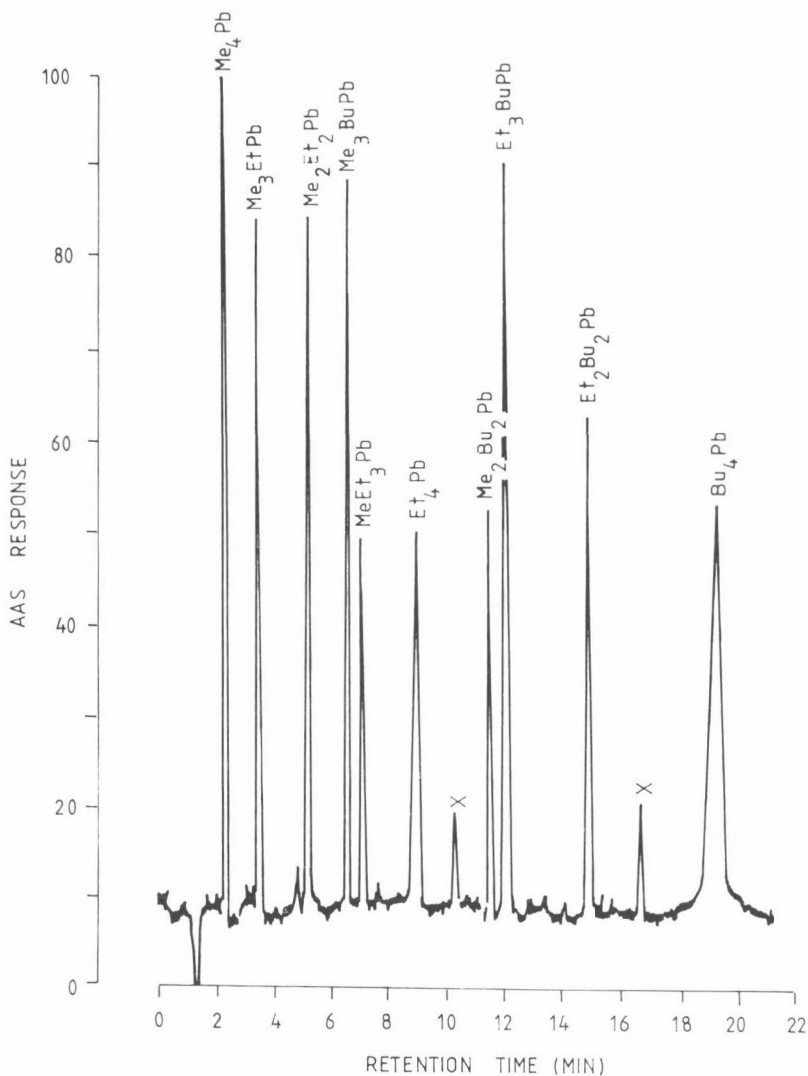
-- egy species transzformációjának vizsgálata egy másik molekulaformában: "species transformation".

Az analízis során gyakran előfordul, hogy a különböző mátrixban lévő molekulaformákat nem tudjuk megkülönböztetni. Erre utal a 2. táblázatban a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ionra összefoglalt eredeti, mátrix és analitikai molekulaforma példája. A különböző szférákban (atmoszféra, hidroszféra, litoszféra, bioszféra)

## 2. táblázat

Metil-higany kiindulási mátrix és leggyakoribb analitikai molekulaformái /3/

Kiindulási vegyületforma	Mátrix	Molekulaforma a mátrixban	Analitikai molekulaforma
$\text{CH}_3\text{Hg}^+$	levegő	$\text{CH}_3\text{HgL}$ (L = gyengén kötött ligandum)	$\xrightarrow{-\text{Cl}^-} \text{CH}_3\text{HgCl}$
	víz	$[\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})]^+$	
	biológiai szövet	$\text{CH}_3\text{Hg-S-protein}$	
	talaj	$\text{CH}_3\text{Hg-huminsav}$	



2. ábra. Öt R Pb (10 ng), négy R Pb<sup>2+</sup> butilszarmazék és R Pb<sup>+</sup> (8 ng), valamint Pb(II) (15 ng) GC-AAS kromatogramja Pb egyenértékben kifejezve (x: nem azonosított szennyezés) /3/

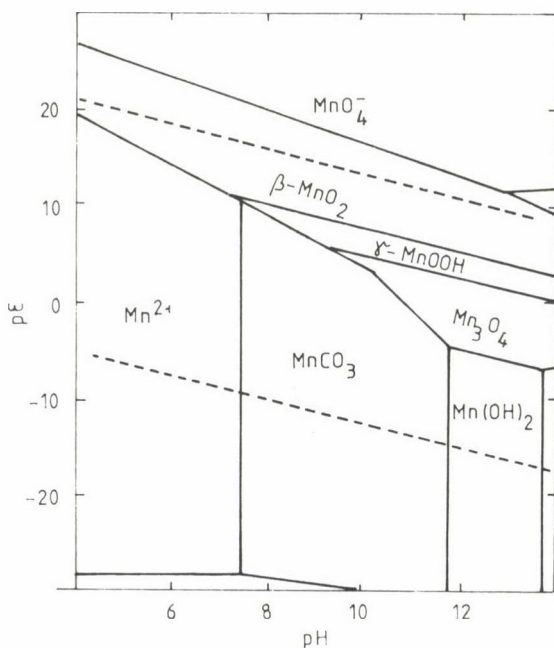
ra) előforduló fémorganikus komplexeket ha például CH<sub>3</sub>HgCl alakban határozzuk meg, akkor nem jutunk kémiai információhoz a ligandumot illetően.

Az illékony alkil-ólm és higany vegyületek elválasztására a GC-AAS (gázkromatográf-atomabszorpciós detektor) műszeregyüttes alkalmazható. Néhány alkil-ólm vegyület kromatográfiás elválasztását mutatja be a 2. ábra.

A természetes vizekben lévő fémek fizikai-kémiai formájának meghatározásához különleges mintavételi és mintaelőkészítési eljárásokat kell alkalmazni. Gyakran nyomnyi mennyiségű,  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -nél kisebb koncentrációjú toxikus nehézfém koncentrációjának meghatározása a cél. A gondosan összegyűjtött mintát nem savazhatjuk és nem tárolhatjuk mélyhűtőben, hiszen a keletkező jégkockák adszorbeálhatják, illetve magukba zárhatják a nyomnyi mennyiségű fémionokat. A tárolás  $4^\circ\text{C}$ -on ajánlott és az elemzést minél előbb célszerű elkezdeni. Az analitikai módszerek közül az anódos sztripping voltametria, atomabszorpció és ICP-OES nyert leginkább teret. A módszerek részletes leírása elsősorban Florance közleményeiben található meg /4--5/.

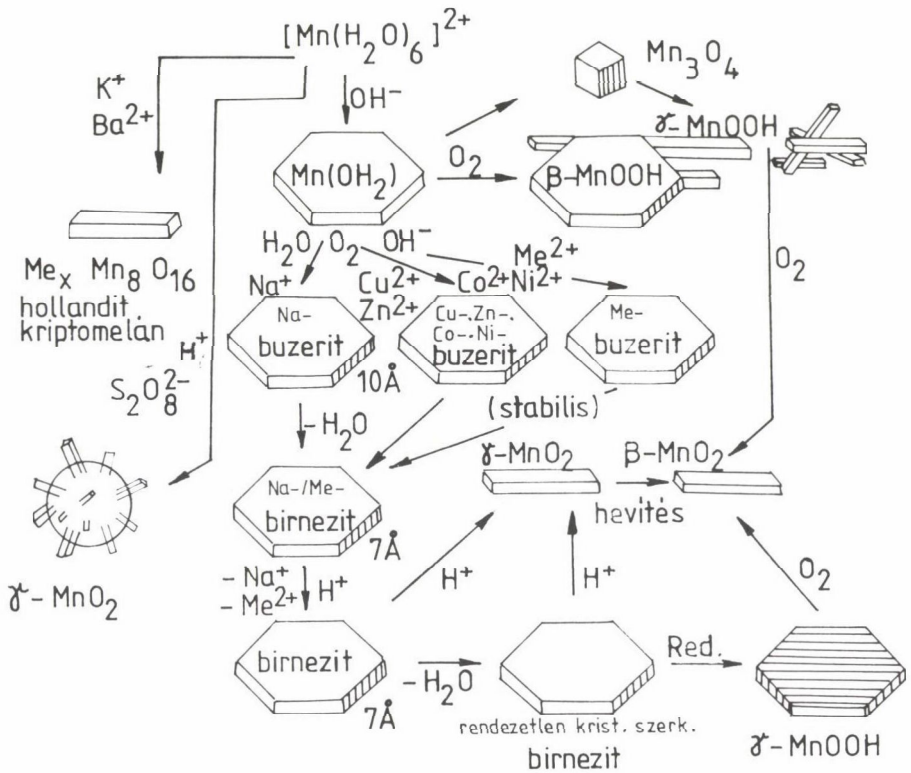
Természetes zeolit hordozó felületén kialakított  $\text{MnO}_2$  szorpciós tulajdonságai:

A természetes vizekben a mangán nyomnyi mennyiségben ( $< 10^{-5} \text{ M}$ ) fordul elő, ennek ellenére jelentős szerepet játszik a kémiai egyensúlyi folyamatokban. A mangán vegyületek kialakulását, a  $\text{Mn(II)}$ -ionok oxidációs folyamatait a vizek pH-ja, redoxipotenciálja, különböző ligandumok jelenléte, a vízben oldott  $\text{O}_2$  és  $\text{CO}_2$  koncentrációja befolyásolja (3. ábra).



3. ábra. Különböző mangán ionformák egyensúlyi viszonyai a vizek pH-jától és redoxipotenciáljától függően.

$\text{MnCO}_3$ : rodokrozit,  $\gamma\text{-MnO}_2$ : manganit,  $\text{Mn(OH)}_2$ : pirokroit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ : hausmannit,  $\beta\text{-MnO}_2$ : piroluzis



4. ábra. Szilárd Mn-oxidok oxidációs, reduktív és átalakulási folyamatai.

$\delta$ : hexagonális,  $\gamma$ : ortorombos,  $\beta$ : tetragonális (rutil típusú)

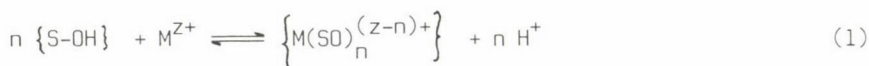
A természetes vizek felső, oxigéndús rétegében a  $Mn(IV)$ -ionok kémiai úton vagy baktériumok által katalizált folyamatokban keletkeznek. Az így kialakuló túlkristályos  $\gamma$ - $MnOOH$  (manganit, ill. amorf szerkezetű  $\delta$ - $MnO_2$  lassan a mélyebb vízrétegekbe ülepedve fémionokat adszorbeálnak, és a redukáló tulajdonságú üledék/víz határfelületen újra  $Mn(II)$ -ionokká alakulnak át /6/. A természetes vizekben egyéb mangán-oxidok jelenlétét is kimutatták; a Mn-oxidok oxidációs, reduktív és átalakulási folyamatai a 4. ábrán láthatók.

A kísérleteink során előállított mangán-oxid  $MnO_{1,93}$  volt /7/. A klinoptilolit hordozóra felvitt összes mangántartalom  $0,174 \pm 0,02$  mmol/g-nak adódott. Az adszorbens adszorpciós kapacitását  $1,7 \pm 0,02$  mmol/mmol  $MnO_2$ -nek találtuk. A felületi nulla töltéshez tartozó pH-t sav-bázis titrálással határoztuk meg és a  $pH_{zpc}$  1,56-nak bizonyult.



A fémoxid—víz határfelületen lejátszódó szorpciós folyamatok leírására számos modellt dolgoztak ki, amelyek különböző peremfeltétel-rendszereket tartalmazva veszik figyelembe a kialakuló kettősréteget, illetve a felületi komplexképződést. A Kurbatov-módszer /8/ segítségével az egyensúlyi reakciók során felszabaduló protonok száma, valamint a szilárd fázis és a fémionok között lejátszódó reakciók bruttó egyensúlyi állandói meghatározhatók.

A tömeghatás törvénye alapján egy  $M^{Z+}$  kationra a bruttó reakció /8/:



A bruttó egyensúlyi állandó:

$$\beta_e = \frac{\left\{ M(SO)_n^{(Z-n)+} \right\} [H^+]^n}{\{S-OH\}^n [M^{Z+}]} \quad (2)$$

Az egyenlet rendezésével egy lineáris összefüggéshez jutunk, melyet Kurbatov-egyenesnek /9/ neveznek:

$$\lg \frac{\{M^{Z+}\}}{[M^{Z+}]} = Z + n \text{ pH}, \quad (3)$$

ahol  $Z = \lg \beta_e + n \lg \{SOH\}$

$[M^{Z+}]$ : a fémion koncentrációja az egyensúlyi oldatban, mol/dm<sup>3</sup>,

$\{M^{Z+}\}$ : a megkötött fémion koncentrációja a szilárd fázisban, mol/kg MnO<sub>2</sub>,

pH : az egyensúlyi oldat pH-ja,

$\{SOH\}$ : a szilárd fázis mennyisége, kg MnO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>,

n : az adszorpció során felszabaduló protonok száma,

$\{M^{Z+}\}/[M^{Z+}]$ : a fémion megoszlási hányadosa,  $D_M^{Z+}$ .

A  $\lg D_M^{Z+}$  vs. pH összefüggést ábrázolva az egyenes meredeksége n értékét adja meg, míg a tengelymetszetből  $\beta_e$  határozható meg.

A 3. táblázatban összefoglaltuk a Kurbatov-egyenes meredeksége alapján meghatározott protonok számát és a bruttó egyensúlyi állandók értékeit.

A 3. táblázatban összefoglalt eredményekből megállapítható, hogy az adszorpciós folyamat során felszabaduló protonok száma az adszorbens mennyiségétől és a fémion koncentrációjától függően jelentősen eltér az elméleti értékektől. Kétértékű fémionok esetén az n értéke közel 2, amely azt mutatja, hogy a felületen elsősorban ioncserés folyamatok játszódnak le. A Mn<sup>2+</sup>-ionok szorpciójakor mangano-manganit mellett két proton is keletkezhet.

3. táblázat

A fémionok adszorpciójakor felszabaduló protonok száma ( $n$ ), a reakció egyensúlyi állandói ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_e$ ) és a Kurbatov-egyenes regressziós koefficiense ( $r$ ) 0,174 mmol  $\text{MnO}_2/100 \text{ cm}^3$  adszorbens esetén

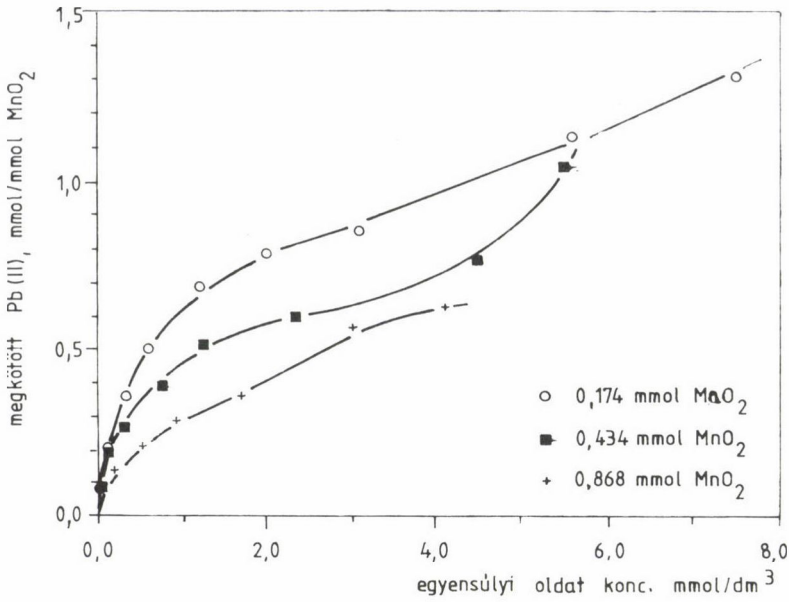
Fém-ion	Protonok száma Regressziós koefficiens						Egyensúlyi állandó		
	$n_I$	$(r)$	$n_{II}$	$(r)$	$n$	$(r)$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_e$
$\text{Mn}^{2+}$	—	—	—	—	1,71	0,993	—	—	0,94
$\text{Cu}^{2+}$	—	—	—	—	2,13	0,992	—	—	1,40
$\text{Pb}^{2+}$	0,82	0,998	2,78	0,988	—	—	1,65	2,91	—
$\text{Cd}^{2+}$	1,83	0,995	4,67	0,999	—	—	1,32	2,88	—
$\text{Zn}^{2+}$	2,63	0,998	6,03	0,995	—	—	1,46	2,77	—

A protonvándorlás során a fémionok a felületi  $\text{OH}^-$  csoportokkal tartanak egyensúlyt, és ekkor a kétértékű fémionok esetén a protonok száma elméletileg 1. Az ólomionok szorpciójakor feltételezhetően ez a folyamat megy végbe, hiszen az  $n$  értéke kisebb mint 1.

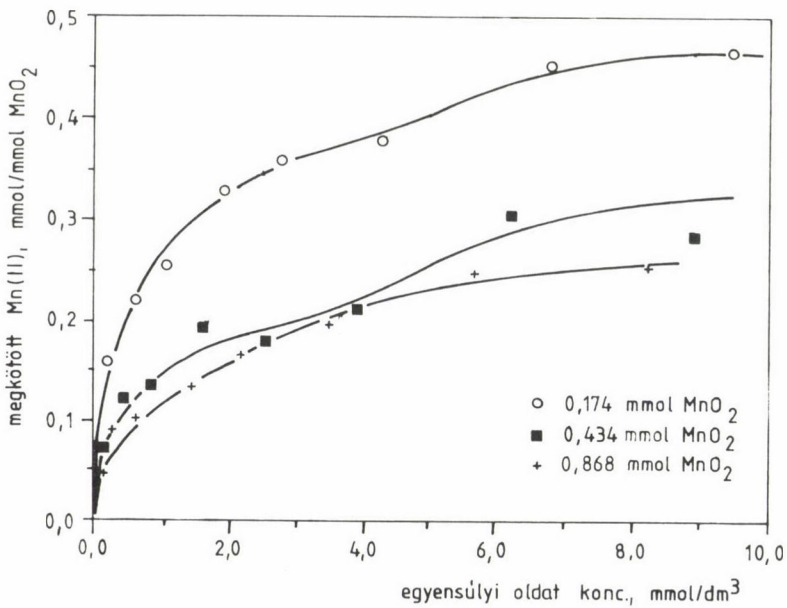
Kevés  $\text{MnO}_2$  (0,174 mmol/100  $\text{cm}^3$ ) és nagy fémiontartalmú ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) oldatokban, vagyis 2,5 fémion/adszorbens arány esetén  $n$  értéke nagyobb 2-nél. Ez a jelenség arra utal, hogy növekvő fémion/adszorbens arány esetén a felület és az oldatfázis között az egyre nagyobb koncentráció gradiens miatt nemcsak protonvándorlás és  $\text{M}^{2+}/\text{H}^+$  ioncsere játszódik le, hanem a folyamat során a szilárd fázis aktivitása nem állandó, mint azt Kurbatov feltételezte [9]. Hasonlót tapasztaltunk a  $\text{Zn}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ - és  $\text{Pb}^{2+}$ -ionok  $\text{pH}_{\text{iep}}$  meghatározásakor is, mert ezek az ionok már 1 mmol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatokban a felület töltését savas irányba tölték el.

A protonvándorlás és az  $\text{M}^{2+}/\text{H}^+$  ioncsere mellett adszorpciós folyamatok is lejátszódnak. Az adszorpció jellemzésére adszorpciós izotermákat készítettünk: az egyensúlyi oldatok fémion-koncentrációjának függvényében ábrázoltuk a megkötött fémionok mennyiségét. Az 5. ábrán az  $\text{Mn}^{2+}$ - és  $\text{Pb}^{2+}$ -ionok adszorpciós izotermái láthatók. Hasonló lefutású görbéket kaptunk a  $\text{Zn}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ - és  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok adszorpciója esetén is. Az izotermák kezdeti szakaszára (0,1–2 mmol  $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ) a Langmuir izoterma egyenlet linearizált alakját illesztettük. Az eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

A telítési értékek alapján különböző mennyiségű  $\text{MnO}_2/\text{CLI}$  esetén az adszorpció sorrendjét az 5. táblázatban foglaltuk össze.



5/a. ábra.  $\text{Mn}^{2+}$ -ionok adszorpciós izotermái.  
 $C_{\text{ki, Mn(II)}} = 0,5-10 \text{ mmol/dm}^3$



5/b. ábra.  $\text{Pb}^{2+}$ -ionok adszorpciós izotermái.  
 $C_{\text{ki, Pb(II)}} = 0,5-10 \text{ mmol/dm}^3$

#### 4. táblázat

Langmuir izoterma egyenlet paramétereit.  
 r: regressziós koefficiens,  $\Gamma$ : monomolekuláris rétegben megkö-  
 tött adszorbeátum, b: anyagi minőségre jellemző állandó

Fémion	Adszorbens mennyisége mmol MnO <sub>2</sub>	r	$\Gamma$ mmol M <sup>2+</sup> /mmol MnO <sub>2</sub>	b
Mn <sup>2+</sup>	0,174	0,998	0,508	0,042
	0,434	0,993	0,212	0,022
	0,868	0,987	0,178	0,011
Cd <sup>2+</sup>	0,174	0,984	0,462	0,170
	0,434	0,999	0,375	0,077
	0,868	0,999	0,218	0,031
Zn <sup>2+</sup>	0,174	0,985	0,355	0,230
	0,434	0,962	0,236	0,068
	0,868	0,999	0,131	0,021
Cu <sup>2+</sup>	0,174	0,999	0,409	0,101
	0,434	0,998	0,243	0,060
	0,868	0,999	0,144	0,015
Pb <sup>2+</sup>	0,174	0,995	0,851	0,298
	0,434	0,995	0,652	0,192
	0,868	0,998	0,301	0,058

A Langmuir izoterma egyenlettel leírható adszorpciónál az adszorbeált molekulák a felület síkjában helyezkednek el. Ritkább esetben a felületre merőleges irányba koordinálódnak a vegyületek, amelyek különösen erős intermolekuláris kölcsönhatásban vannak a felülettel és az oldószer-molekulákkal (pl. a víz molekuláival) versenyeznek az adszorpcióra alkalmas helyekért. Előfordul az is, hogy az adszorbeálódó ionok nagyobb csoportba tömörülnek és utána adszorbeálódnak. Az oldószer és az adszorbeálódó ion versengése a

#### 5. táblázat

A fémionok adszorpciós sorrendje különböző mennyiségű adszorbensnél

Adszorbens mennyisége mmol MnO <sub>2</sub>	Adszorpció sorrendje
0,174	Pb > Mn > Cd > Cu > Zn
0,434	Pb > Cd > Cu > Zn > Mn
0,868	Pb > Cd > Mn > Cu > Zn

hidratált oxidokon/hidroxidokon lejátszódó adszorpciós folyamatok alapvető jellemzője, hiszen a felületi viszonyokat a pH határozza meg.

Az izotermák alakjai a Giles /10/ által elkészített izoterma alcsoportok jellemzői szerint tárgyalhatók. A  $Mn^{2+}$ -,  $Cu^{2+}$ -,  $Cd^{2+}$ -,  $Zn^{2+}$ - és  $Pb^{2+}$ -ionok izotermáinál jól megfigyelhető, hogy a kezdeti Langmuir-típusú szakasz után rövidebb-hosszabb plató, majd egy újabb emelkedő szakasz következik. Ezek a Giles-féle csoportosítás szerint L főcsoport 3 és 4 alcsoportjába tartozó izotermáknak felelnek meg.

Az L3 és L4 csoport izotermáira jellemző:

-- A monomolekuláris réteg kialakulásának befejeződését egy rövid plató meredekség változás vagy könyök megjelenése jelez. A kialakult réteg az adszorbeált molekulán kívül tartalmaz oldószer molekulákat is (pl. víz, amely hatással van a felületi csoportokra).

-- Az adszorbeált molekulák nagyon aktív csoportokhoz kapcsolódnak és izoláltan helyezkednek el (pl. kémiai reakció játszódik le a felületi csoportok és az adszorbeálódó molekula között).

-- Olyan molekulák, molekulaionok is adszorbeálódnak a felületen, amelyek előzetesen az oldatban már összekapcsolódtak.

Az adszorbens kapacitását a monomolekuláris rétegben megkötött adszorbeátum adja meg. A  $Mn^{2+}$ -,  $Cu^{2+}$ -,  $Zn^{2+}$ -,  $Cd^{2+}$ - és  $Pb^{2+}$ -ionok adszorbensen mért izotermái azonban rövid vízszintes szakasz után ismét emelkednek. Erre az izoterma formára jellemző, hogy az adszorpció  $O^-$ - és  $OH^-$ -csoporton keresztül jön létre, megkezdődik a már kialakult réteg átrendeződése, új réteg képződik. Adszorpciós centrumok szabadulnak fel azáltal, hogy korábban a felület síkjában elhelyezkedő vegyületek átrendeződnek, felületre merőleges irányba kerülnek. Növekszik az adszorbeált mennyiség azért is, mert a nagyobb koncentrációjú egyensúlyi oldatban az adszorbens belső rétegei is részt vesznek az adszorpcióban. Azokban az esetekben, amikor az izotermákon telítési szakasz nincs, hanem a görbe meredekségének változása inflexiós ponton keresztül történik, akkor az adszorbeálódó ionok egymáshoz nagyobb affinitást mutatnak, mint a felülethez.

Arzenát- és arzenitionok eltávolítása ivóvízből  $Fe(OH)_3$ -mal bevont  $Al_2O_3$  adszorbenssel:

A természetes vizekben lévő  $MnO_2$  adszorpciós tulajdonságait úgy használtuk ki, hogy a kolloid állapotú csapadékot szilárd hordozón alakítottuk ki. Hasonlóan állítottunk elő az arzenát- és arzenitionok eltávolítására alkalmas új típusú adszorbent is; nevezetesen egy hordozó felületét in situ csapadékképzéssel  $Fe(OH)_3$ -mal borítottuk be. A laboratóriumi kísérletek során

33 különböző, természetes eredetű hordozót próbáltunk ki. Ezek közül a  $\text{TiO}_2$  és az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , valamint ezek keverékei bizonyultak a leghatékonyabbaknak. A statikus egyensúlyi kísérletekben az adszorbensekből 1 g-ot mértünk be  $100 \text{ cm}^3$   $10\text{--}1300 \mu\text{mol/dm}^3$  arzén(III)- és (V)-iontartalmú oldatokhoz, majd a szuszpenziót  $25\pm 0,5$  °C-on 48 órán át rázattuk. A dinamikus oszlopkísérletek során  $40, 80 \text{ cm}^3$  ágytérfogatú (ÁT) ioncserélő oszlopokba töltöttük az adszorbenseket, és  $0,1\text{--}3,9 \text{ mg As/dm}^3$   $\text{pH} = 7,2\text{--}7,7$  oldatokat vezettünk át rajtuk  $5\text{--}15$  ÁT/h áramlási sebességgel.

A szabadtéri kísérleteket közvetlenül a vízkinyerés helyszínén végeztük  $4\text{--}8 \text{ dm}^3$  ÁT-ú adszorbensekkel  $0,1\text{--}0,25 \text{ mg As/dm}^3$  ivóvízzel. A tisztítandó víz a megengedett koncentrációnál nagyobb mértékben tartalmazott ammónium-, vas- és mangánionokat, valamint huminsavat és oldott gázt. A félüzemi kísérleteket hasonló körülmények között,  $50 \text{ m}^3/\text{d}$  kapacitású berendezéssel folytattuk le.

Az adszorpciós izotermák elkészítésénél az oldatban lévő As-ionok egyensúlyi koncentrációjának függvényében az adszorbeált anyagmennyiséget ábrázoltuk. Az izotermák egyenleteinek meghatározásához az alábbi összefüggést használtuk:

$$y = \left[ 1 - e^{-\frac{C_A}{K}} \right] \cdot D, \quad (4)$$

ahol  $y$  = adszorbeált anyagmennyiség ( $\mu\text{mol/g}$ ),

$C_A$  = egyensúlyi koncentráció ( $\text{mmol/dm}^3$ ),

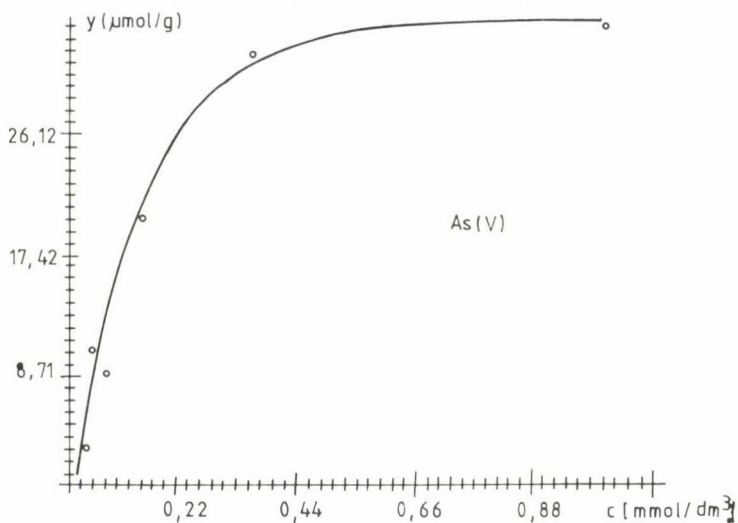
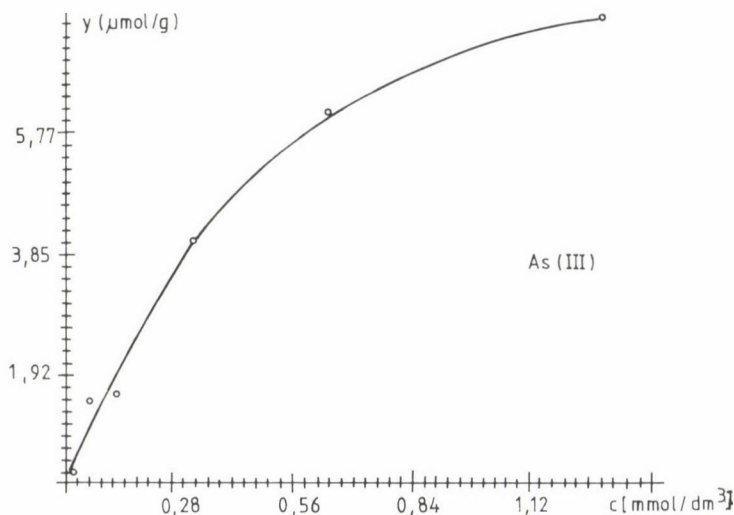
$K$  = állandó,

$D$  = a kísérleti pontokra illesztett görbe telítési értéke.

Tipikus adszorpciós izotermákat mutat be a 6. ábra.

A 4. egyenlet  $D$  állandójának értékét a kísérleti pontokra illesztett görbék telítésének jellemzésére használtuk. Az eredmények közül az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és az  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe(OH)}_3$  adszorbensekkel végzett egyensúlyi kísérletek adatait foglaltuk össze a 6. táblázatban.

A  $D$  telítési értékek alapján megállapítható, hogy a vas(III)-hidroxiddal kezelt adszorbensek hatékonyabban adszorbeálták az arsenát- és arsenitionokat még az  $\text{NH}_4^+$ -ionokat tartalmazó mátrixból is. A huminsavat tartalmazó modell oldatból az As(III)- és As(V)-ionok megkötése visszaszorult; a nagyobb tömegű huminsav molekulák elfoglalták a vas(III)-hidroxid aktív centrumait. Ezért az üzemi technológia megvalósításánál az As(III)- és As(V)-ionok ad-



6. ábra. As(III)- és As(V)-ionok izotermái 80% TiO<sub>2</sub>-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adszorbensen  
As(III)+As(V)+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> tartalmú oldatból

szorpcióját megelőzően gondoskodni kell a huminsavak eltávolításáról. A gyakorlatban ezt aktívszemes adszorpcióval valósítjuk meg.

A dinamikus egyensúlyi kísérletek során számos kísérleti paramétert vizsgáltunk. Az adszorbensek optimális szemcseméretét 0,5-1,0 mm-nek találtuk, az átlagos áramlási térfogatot 10 ÁT/h-ra állítottuk be. Az adszorbensek ágytérfogatát 80 cm<sup>3</sup>-nek választottuk, és a kiindulási oldatok As(III)-

6. táblázat

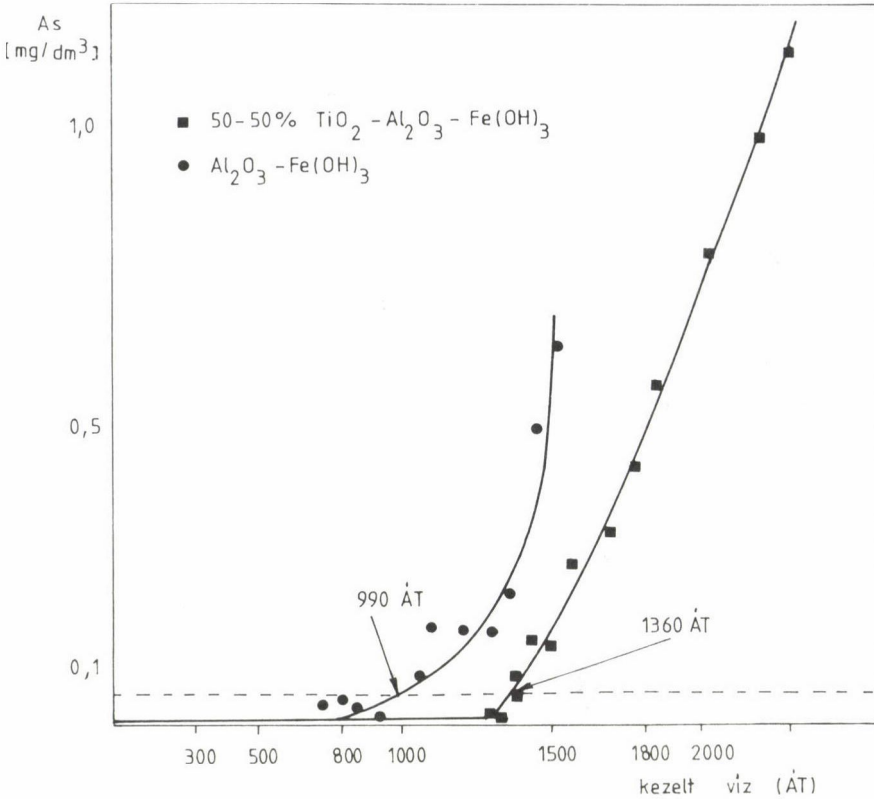
As(III)- és As(V)-ionok adszorpciója  $Al_2O_3$  (1) és  $Al_2O_3+Fe(OH)_3$  (2) adszorbenseken a pH = 6,9–7,3 kezdeti pH-tartományban

Adszorbens	Adszorbeátum	Kezdeti $c_A$ ( $\mu\text{mol}$ )	D ( $\mu\text{mol/g}$ )
1	As(III)	14–1310	112,8
2	As(III)	11–1326	114,6
1	As(V)	15–1350	57,7
2	As(V)	14–1336	114,9
1	<u>As(III)</u> +As(V)	29–1399	85,3
2	<u>As(III)</u> +As(V)	1–1326	118,3
1	As(III)+ <u>As(V)</u>	29–1298	40,7
2	As(III)+ <u>As(V)</u>	2–1382	122,7
1	<u>As(III)</u> +As(V)+ $NH_4NO_3$	29–1365	76,7
2	<u>As(III)</u> +As(V)+ $NH_4NO_3$	15–1310	93,0
1	As(III)+ <u>As(V)</u> + $NH_4NO_3$	27–1298	87,5
2	As(III)+ <u>As(V)</u> + $NH_4NO_3$	11–1356	94,6
1	<u>As(III)</u> +As(V)+ $NH_4Cl$	15–1350	85,2
2	<u>As(III)</u> +As(V)+ $NH_4Cl$	14–1330	87,3
1	As(III)+ <u>As(V)</u> + $NH_4Cl$	14–1324	101,6
2	As(III)+ <u>As(V)</u> + $NH_4Cl$	15–1339	89,6
1	<u>As(III)</u> +As(V)+huminsav	16–1329	103,7
2	<u>As(III)</u> +As(V)+huminsav	16–1329	76,1
1	As(III)+ <u>As(V)</u> +huminsav	14–1374	184,1
2	As(III)+ <u>As(V)</u> +huminsav	14–1374	91,2

és/vagy As(V)-ion koncentrációját a szennyezett ivóvízben lévő kb. 0,15–0,25 mg As/dm<sup>3</sup>-hez képest többszörösére, mintegy 3,5–3,9 mg As/dm<sup>3</sup>-re mértük be. Azért választottunk ilyen kiugróan nagy arzénion-koncentrációkat, hogy a laboratóriumi kísérleteket rövidebb idő, néhány hét alatt elvégezhesük.

Egy jellemző kimerítési kísérletsorozat eredményeit mutatjuk be a 7. ábrán. Az áttörési kapacitást 0,05 mg As/dm<sup>3</sup> koncentrációig számítottuk ki, és 4,2, ill. 3,5 mg As/g adszorbensnek találtuk. Ezek az értékek lényegesen magasabbak, mint amelyeket a valódi, tisztítandó ivóvíz esetében találtunk, mivel a mátrixban lévő egyéb ionok adszorpció révén csökkentik az adszorbens hatékonyságát.





7. ábra. Kimerítési kísérletek.

Kiindulási As(III) koncentráció: 3,9 mg As/dm<sup>3</sup> 50% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe(OH)<sub>3</sub>  
 3,5 mg As/dm<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe(OH)<sub>3</sub>

Áramlási sebesség: 10 ÁT/h pH = 7,2

Áttörési kapacitás: 4,2 mg As/g TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe(OH)<sub>3</sub>; 3,5 mg As/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe(OH)<sub>3</sub>

Szabadtéri és félüzemi kísérleteket Békéscsabán (Makkosháti Vízmű), Karcagon (Nagyvénkertű Vízmű) és Jugoszláviában (Bácsszőlős) végeztünk. A bácsszőlősi kutatás eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze:

kísérleti idő: 70 d

kezelt víz térfogata: 23,2 m<sup>3</sup>

átlagos áramlási sebesség: 13,8 dm<sup>3</sup>/h → 4 ÁT/h

As-ionkoncentráció (átlag) (mg/dm<sup>3</sup>):

nyers víz: 0,173

tisztított víz: 0,036

0,05 mg As/dm<sup>3</sup>-ig kezelt térfogat: 16,2 m<sup>3</sup>  
üzemelési idő áttörésig: 56 d  
regenerálás: 2  
adszorpciós kapacitás áttörésig: 0,3 mg As/g adszorbens.

Az As(III)- és As(V)-ionok eltávolítása szelektíven történt, a vízben lévő egyéb komponensek koncentrációja nem változott meg lényegesen. "Ivóvíz" minőségű vizet állítottunk elő.

A víztisztítási technológia tervezéséhez, megvalósításához és üzemeléséhez szükséges kémiai paramétereket a laboratóriumi, szabadtéri és félüzemi kísérletek során meghatároztuk.

A kutatás az OTKA 2561 számú téma támogatásával készült. A támogatást ezúton is köszönjük.

#### Irodalom

- /1/ **B. Müller**, Dissertation ETH Nr. 8999, Zürich (1989).
- /2/ **M. T. Florence**, *Talanta* 29 (1982) 345–364.
- /3/ **M. Bernard**, **F. E. Brinckman**, **K. J. Irgolic**, The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes. Eds: M. Bernhard, F. E. Brinkman, P. J. Sadler, pp. 7–14, Dahlem Konferenzen 1986. Springer-Verlag, Berlin.
- /4/ **M. T. Florence**, **G. E. Bartley**, *CRC Crit. Rev.* 2 (1980) 219–296.
- /5/ **T. W. Hamilton**, **J. Ellis**, **M. T. Florence**, *Analytica Chimica Acta* 119 (1980) 225–233.
- /6/ **D. Diem**, Dissertation ETH Nr. 7359, Zürich (1983).
- /7/ **J. Maixner**, Egyetemi doktori értekezés, Veszprém (1991).
- /8/ **P. W. Schindler**, Adsorption of Inorganics at the Solid-Liquid Interface. Eds: Anderson, M. A., Rubin, A. Ann Arbor Sci. Publ. Inc. Ann Arbor, Michigan (1980).
- /9/ **M. H. Kurbatov**, **W. B. Gwendolyn**, **J. D. Kurbatov**, *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 1170.
- /10/ **C. H. Giles**, **T. H. Nakhwa**, **D. Smith**, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973–93.

# KÖRNYEZETSZENNYEZŐ ANYAGOK GEOLÓGIAI KÖZEGBEN VALÓ TERJEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSTECHNIKA ALKALMAZÁSÁVAL

BARANYAI LAJOS

(MTA Izotópkutató Intézete)

## Bevezetés

A veszélyes ipari hulladékok kezelése, átmeneti és tartós tárolása során számolni kell azzal, hogy szennyező anyagok, például nehézfémek kerülhetnek a talajba. Mind a tároló helyének szakszerű, biztonságos kiválasztásához, mind egy esetleges talajszennyezés veszélyének megítéléséhez ismerni kell a szennyező anyagok talajban történő terjedésének (migrációjának) törvényszerűségeit.

A különböző minőségű talajokban a szennyező anyagok terjedését több részfolyamat befolyásolja. A terjedést a csapadékvíz és a talajvíz mozgása, valamint a molekuláris diffúzió segíti elő, míg a szennyezőanyagok és a talaj közötti kölcsönhatások gátolják. Ilyen gátló tényezők az adszorpció, ioncsere, ko-precipitáció, komplexképződés, kolloidképződés stb. E természetes gátló tényezők hatása olyan mértékű is lehet, hogy bizonyos talajtípusok önmaguk is képesek a szennyező anyagok terjedésének megakadályozására.

## Vizsgálati módszer

A veszélyes környezetszennyező anyagok többségének létezik jól detektálható radioaktív izotópja, ezért a radioizotópos nyomjelzéstechnika módszere jól felhasználható a terjedésvizsgálatoknál. Laboratóriumi méretekben ún. migrációs oszlopkísérletek végezhetők, ahol a szóban forgó talajminta egy kromatográfiás oszlopot képez. Az oszlop felső rétege a radioaktív nyomjelzett szennyező anyaggal van feltöltve, avagy az oszlopon átáramoltatott eluens pillanatszerűen nyomjelezhető a radioaktív komponenssel. A migrációs oszlop kívülről, kollimált mérődetektorral időről időre végigpásztázható és a kialakult jelzőanyag koncentráció-eloszlása közvetlenül mérhető, illetve

értékelhető. A radioizotópos nyomjelzés roncsolásmentes mérési lehetőséget biztosít, azaz nem kell a mintaoszlopot szeletelni és szeletenként analizálni. A gyorsaságon túl további nagy előnye, hogy ugyanazon mintaoszlopok különböző terjedési szakaszokban mérhetők, ezáltal a migrációs folyamat időbeni változása is tanulmányozható.

A szennyező anyagok talajokban való terjedése radioizotópos nyomjelzés-technikai módszerrel terepi körülmények között, ún. kísérleti kazettákon is vizsgálható, és a terjedési sebességek három dimenzióban határozhatók meg. A mérés elve azonos a fent említett módszerével, azzal a különbséggel, hogy a kollimált detektort a felületén nyomjelzett talajrétegbe fúrt lyukakban kell fel-alá mozgatni.

Valamennyi környezetszennyező anyag és mérésre alkalmas radioizotóp felsorolása helyett itt csak a legveszélyesebb nehézfémeket és gamma-sugárzó izotópjaikat (Hg-203, Cd-109, Ag-110m, Zn-65, Sb-124) említjük mint a migrációs vizsgálatok célanyagait.

### Vizsgálati körülmények

Ahhoz, hogy általános képet kapjunk a terjedési viszonyokról és hosszú távú következtetéseket vonhassunk le a vizsgálati adatokból, a szennyező anyagok mind szélesebb körét és a legjellemzőbb talajtípusokat kell bevonni egy szisztematikus vizsgálatba. A migrációt az anyagtípusokon felül a szennyező anyag kémiai formája, koncentrációja, a vizsgált közeg pH-ja és az eluáló oldat összetétele befolyásolja. Eluáló oldatként a természetes csapadékösszetételnek, illetve talajvíz-összetételnek megfelelő oldatokat szokás használni. Az eluáló oldatok áramlási (szivárgási) sebességét általában a természetes csapadék mennyisége és gyakorisága szerint szokás beállítani, de elterjedtek nagyobb áramlási sebességekkel, sőt egyéb folyamat-gyorsító módszerekkel (centrifugálás) végzett migrációvizsgálatok is.

### Értékelési módszerek

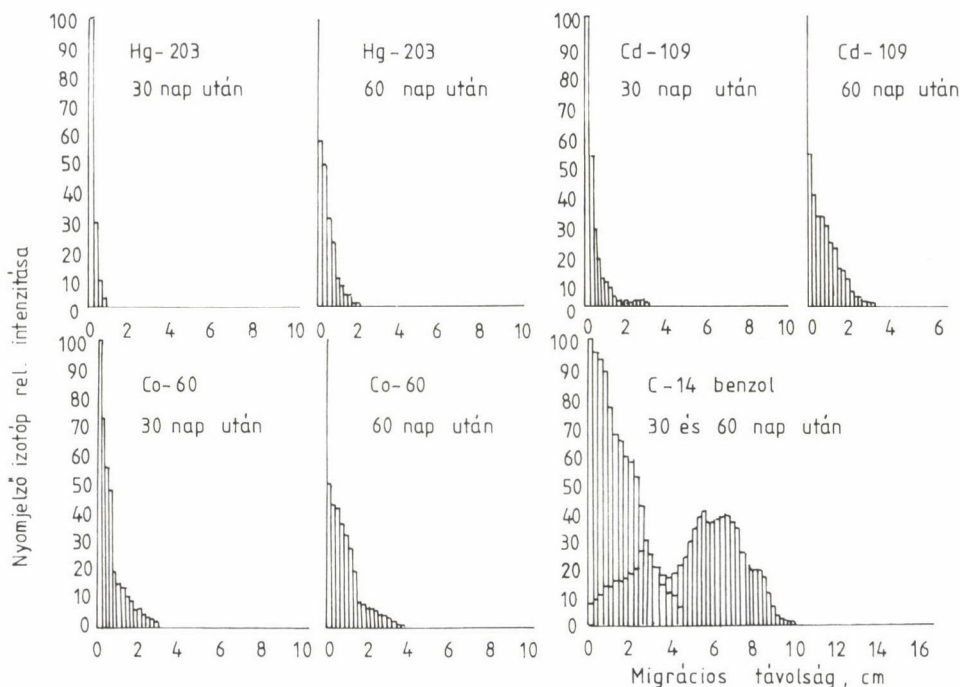
A szennyező anyag koncentráció-eloszlását képviselő ún. migrációs hisztogramok kétféle módon értékelhetők. A hisztogramok súlyvonalai és a hozzá tartozó távolságok értékeiből közvetlenül lineáris migrációs sebességek származtathatók. A talajminta keresztmetszetén áthaladó szennyező anyag fluens ugyanakkor különféle diszperziós modellek illesztésével határozható meg. Az így kapott diszperziós állandók értéke kevésbé függ a kísérleti

körülményektől, így az irodalmi adatokkal való összehasonlítás lehetősége közvetlenebb.

### Vizsgálati eredmények

Vizsgálataink egyelőre többféle kémiai formában jelen lévő higany, kadmium, kobalt, cézium, jód és stroncium, valamint a szerves oldószerek képviselőjeként választott benzol migrációjának tanulmányozására vonatkoznak.

A migrációs sebességeket a vizsgált szennyező anyagok és jó vízzáró képességű, magas agyagásvány-tartalmú talajok esetében  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  cm.s<sup>-1</sup> értékűnek, a diszperziós koefficienseket 4000 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> értéknek találtuk. A mérési hisztogramokat az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra. A szennyező anyag eloszlása laboratóriumi modell migrációs oszlopokon

### A vizsgálati eredmények értékelése

A migrációs sebességeket célszerűen a hidrosztatikai mérésekkel meghatározható ún. vízáteresztőképesség-értékekhez hasonlíthatjuk. A hazai gyakorlatban ugyanis kizárólag ezt a tényezőt használják egy-egy talajtípus szeny-

nyező anyagokkal szembeni visszatartásának megítélésére. A fent említett talajtípusra  $10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  nagyságrendű K-tényező adódott, ami arra utal, hogy a víz szivárgásához képest a vízben oldott szennyező anyagok nagymértékben visszamaradnak. Ez a különbség alkalmas lehet arra, hogy az ilyen talajtípusok önálló védelmet biztosítsanak a szennyező anyagok terjedése ellen azokban az esetekben, amikor a mesterséges gátak megsérülhetnek (pl. természeti katasztrófák esetén). De a migrációval szembeni visszatartóképesség megfelelően választott adszorbens anyagokkal még tovább fokozható, és a már meglévő hulladéktárolók köré ún. résfal formájában védőréteg telepíthető.

Amennyiben a szennyező anyagok elérnék a talajvizet, további mozgásukat a lényegesen nagyobb sebességű talajvíz áramlása határozza meg. Ennek felde-  
rítésére a radioizotópos nyomjelzéstechika szakirodalmából ismert ún. egy-  
kutas mérési módszer alkalmazható. A migrációs sebességek és a talajvízmoz-  
gás adatai lehetőséget adnak a lakott települések veszélyeztettségének bec-  
sítésére.

#### Irodalom

- Sheppard, M. I., Sheppard, S. C.: Soil Chemical Exchange and Migration of Radionuclides and Plant Transfer Factors in Northern Environments, IAEA-TECDOC-579, 1990, Vienna.
- Ogawa, H.: Migration of Cs-137 Adsorbed on Fine Soil Particles through Soil Layer, J. of Nuclear Sci. and Technology, 25 (1988) 28.
- Eriksen, T. E., Jacobson, A.: Ion Diffusion in Compacted Sodium and Calcium Bentonites, Teknisk Rapport No. 81-82. of the Royal Institute of Technology, Stockholm, 1982.

# A KÖRNYEZET RADIOAKTÍV SZENNYEZETTSÉGÉNEK ELLENŐRZÉSE HAZÁNKBAN

FEHÉR ISTVÁN

(KFKI Atomenergia Kutató Intézet)

## Bevezetés

A légköri atomfegyver kísérletek által okozott környezeti radioaktív szennyeződést hazánkban először Szalay Sándor és Berényi Dénes tanulmányozta Debrecenben. 1952 áprilisától folyamatosan mérték az esővíz mesterséges radioaktivitását. Az ötvenes évek végétől különböző intézmények kapcsolódtak a munkába, melynek fő célkitűzése a légköri atomfegyver kísérletek által okozott radioaktív szennyezettség meghatározása a légkörben, a természetes vizekben, az élelmiszerekben és az emberben. Az 1963-as évben életbe lépett atomcsend egyezmény után a környezet radioaktív szennyezettsége jelentős mértékben csökkent, és a figyelem egyre inkább a nukleáris létesítmények által okozott radioaktív környezetszennyeződés vizsgálatára irányult. A KFKI-ban üzembe helyezett kutató reaktor környezetében a rendszeres ellenőrzés 1962 óta folyik. A paksi atomerőmű környezetellenőrző rendszere az 1982. évi üzembe helyezés óta szolgáltat adatokat a környezet sugárterhelésére.

A közlemény összefoglalja a jelenlegi környezeti radioaktív szennyeződés ellenőrző hálózatok tevékenységét, a hazai nukleáris létesítmények közül a KFKI és a Paksi Atomerőmű környezetellenőrző rendszerének munkáját. Néhány eredmény bemutatása igazolni kívánja, hogy a hazai lakosságnak az atomenergia békés alkalmazásából eredő sugárterhelése, beleértve a csernobili atomerőmű hazai sugárzási hatását, jelentéktelenül kicsi, az átlagosan 2400  $\mu\text{Sv}/\text{év}$  természetes sugárterheléséhez képest.

## Országos környezeti sugárásmérő hálózatok

### 1. A légköri radioaktív szennyeződés ellenőrzése

Az Országos Meteorológiai Szolgálat 24 mérőállomásán — lásd 1. ábra — mérik a környezeti gamma-sugárzás dózisteljesítményét. A helyszínen leolvasott dózisteljesítmény értékeket naponta többször közlik a meteorológiai adatgyűjtő központtal. Az állomások mintegy fele méri folyamatos mintavétel-lel a radioaeroszol összbeta-koncentrációt és a radioaktív izotópok kihullását is.

A vizsgálatokért felelős személyek: Práger Tamás, Simon Antal, Haszpra László és Bozó László.

### 2. A vizek radioaktív koncentrációjának ellenőrzése

A Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium (KTM) Környezetvédelmi Felügyelőségei a 2. ábrán látható pontokon vizsgálják a felületi vizek, az ivóvizek, a karsztvizek radioaktív szennyezettségét. Mérik az üledék, az algák és a halak radioaktív koncentrációját is. A mintavétel gyakorisága 2 minta/hét—4 minta/év között változik. Az összbeta-koncentráció mellett egyes minták gamma-spektrometriai, valamint a  $^{90}\text{Sr}$  és trícium elemzését is elvégzik. Néhány ponton mérik a gamma-dózisteljesítményt is.

A vizsgálatokért felelős személyek: Ivó Mária és Ventilla Gábor.

### 3. Élelmiszerek radioaktív szennyezettségének ellenőrzése

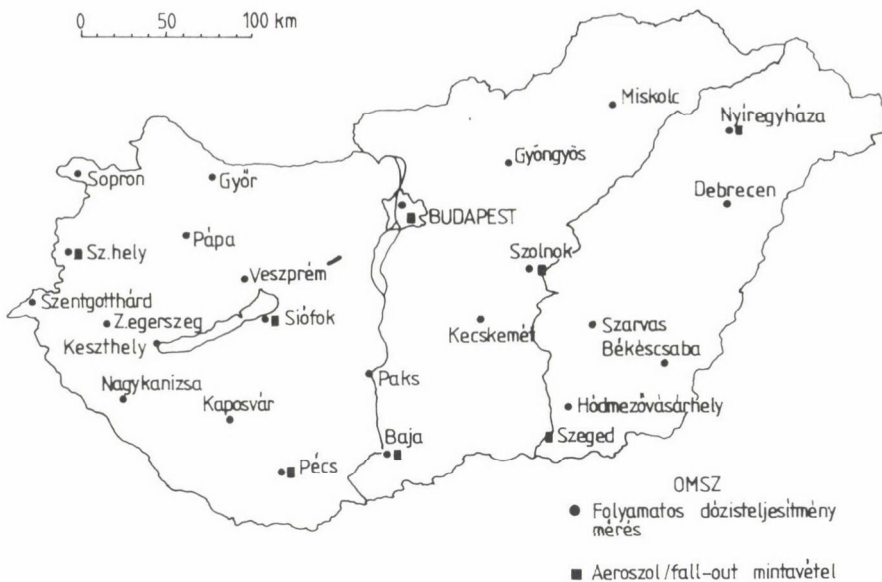
A Földművelésügyi Minisztérium (FM) hatósági ellenőrző hálózatot üzemeltet, amit az egyes ipari laboratóriumok mérése kibővíti. A laboratóriumok elhelyezkedését, a vizsgálati anyagokat és módszereket a 3. ábra szemlélteti. Az évi 3000 minta 60%-át nuklidspecifikus gamma-spektrometriai módszerrel vizsgálják, 20%-át  $^{90}\text{Sr}$  és 20%-át összbeta-aktivitás-koncentrációra elemzik.

A vizsgálatokért felelős személyek: Tarján Sándor, Szabó László és Gelencsér Imre.

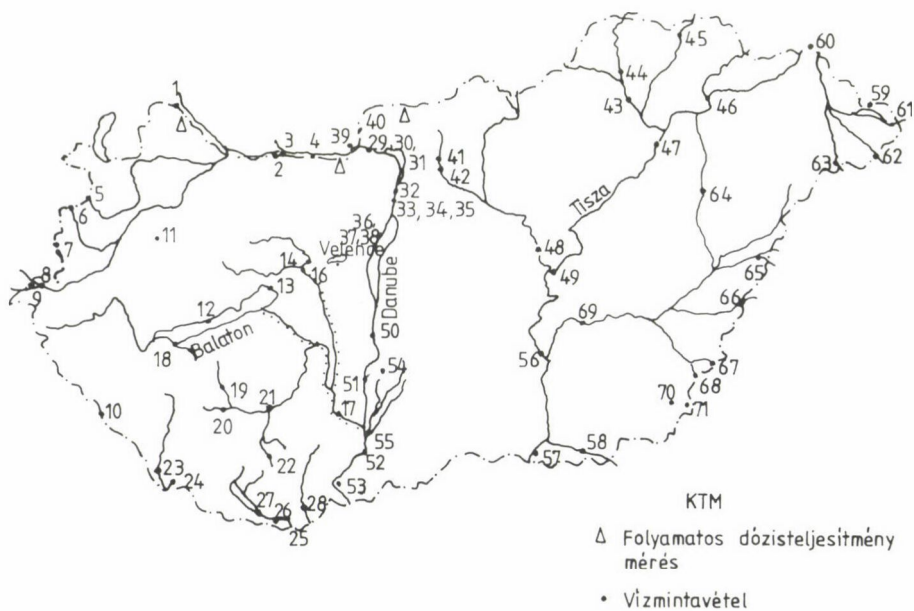
### 4. Környezeti radiohigiénés vizsgálatok

A Népjóléti Minisztérium (NM) az Állami Népegészségügyi és Tisztiorvosi Szolgálat (ANTSZ) Fővárosi Intézete és egyes vidéki intézetei révén (4. áb-





1. ábra. Az Országos Meteorológiai Szolgálat mérőállomásai

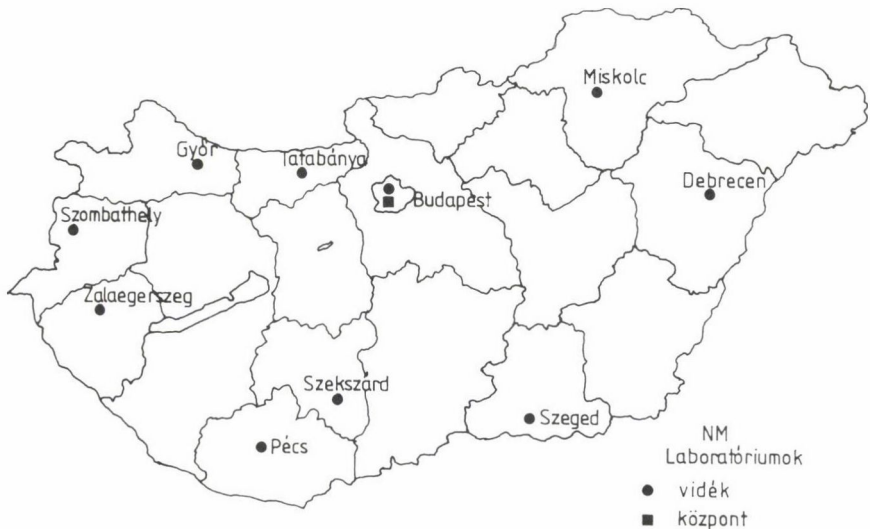


2. ábra. A Környezetvédelmi Felügyelőségek vízintavételi pontjainak és a dózisteljesítmény-mérő szondáinak elhelyezkedése



3. ábra. Az élelmiszervizsgáló laboratóriumok országos hálózata

ra) mintegy 9000 mintát vizsgál évente. A mérések 30%-a a légtér, 15%-a a vizek, 15%-a a talajok és 40%-a az élelmiszerek radioaktív szennyeződésének meghatározására irányul. A vidéki laboratóriumok munkáját az Országos



4. ábra. Az ÁNTSZ laboratóriumok országos hálózata

Frédéric Joliot Curie Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet (OSSKI) fogja össze, mely radiokémiai laboratóriummal, nuklidspecifikus mérésre alkalmas gamma- és alfa-spektrometriai mérőeszközökkel, kisháttérű számlálókkal, termolumineszcens doziméterekkel és az adatok feldolgozására korszerű számítógépekkel rendelkezik.

A vizsgálatokért felelős személyek: Sztanyik B. László, Kanyár Béla, Kerekes Andor, Nikl István és Stur Dénes.

Az országos hálózatok mérési adatait 1986-ig a Polgári Védelem Országos Parancsnoksága (PVOP) összegyűjtötte, és azokból a légköri atomfegyver kísérletekre vont le következtetéseket. A hazai lakosság sugárterhelésének becslésére csak részeredmények — így például a Paksi Atomerőmű körüli 30 km sugarú körben az egyes országos hálózatok koordinált hatósági ellenőrzéseinek az OSSKI által végzett egységes feldolgozása — születtek, átfogó értékelésre nem került sor.

## Üzemi nukleáris környezetellenőrző rendszerek

### 1. A KFKI környezetellenőrző rendszere

A KFKI-ban a kutatóreaktor üzembe helyezése és az izotópgyártás beindulásával megkezdődött a telephely környezetellenőrzése. A jelenleg működő rendszer az 5. ábrán látható.

A gamma-dózteljesítmény mérésére szolgáló 15 GM szonda, az eltávozó szennyvíz radioaktív koncentrációját folyamatosan mérő egység, a  $^{131}\text{I}$  monitor, valamint a meteorológiai mérőeszköz a sugárvédelmi (SV) központba kábellel csatlakozik. Ide fut be a reaktor légköri radioizotóp kibocsátását mérő eszközök jelzése is. Az on line távmérő rendszer központja egy adatgyűjtő és feldolgozó számítógép, mely folyamatosan működik. Az adatok értékelésére külön számítógépes program szolgál. A rendszer szerves részei a folyamatosan működő aeroszol és fall-out gyűjtőállomások, valamint a havi gamma-dózis mérésére szolgáló termolumineszcens detektorok, melyek a GM szondák közelében vannak elhelyezve. Baleseti helyzet értékelésére, in situ mérésekre és adatfeldolgozásra berendezett mozgó laboratórium áll rendelkezésre.

A vizsgálatok azt mutatják, hogy a környezetben a kutató reaktor  $^{41}\text{Ar}$  izotóp kibocsátásából származó külső sugárterhelés  $0,1 \mu\text{Sv}/\text{év}$ , a  $^{131}\text{I}$  kibo-

—————>

5. ábra. A KFKI környezetellenőrző rendszerének vázlata

 Aeroszol / fall - out

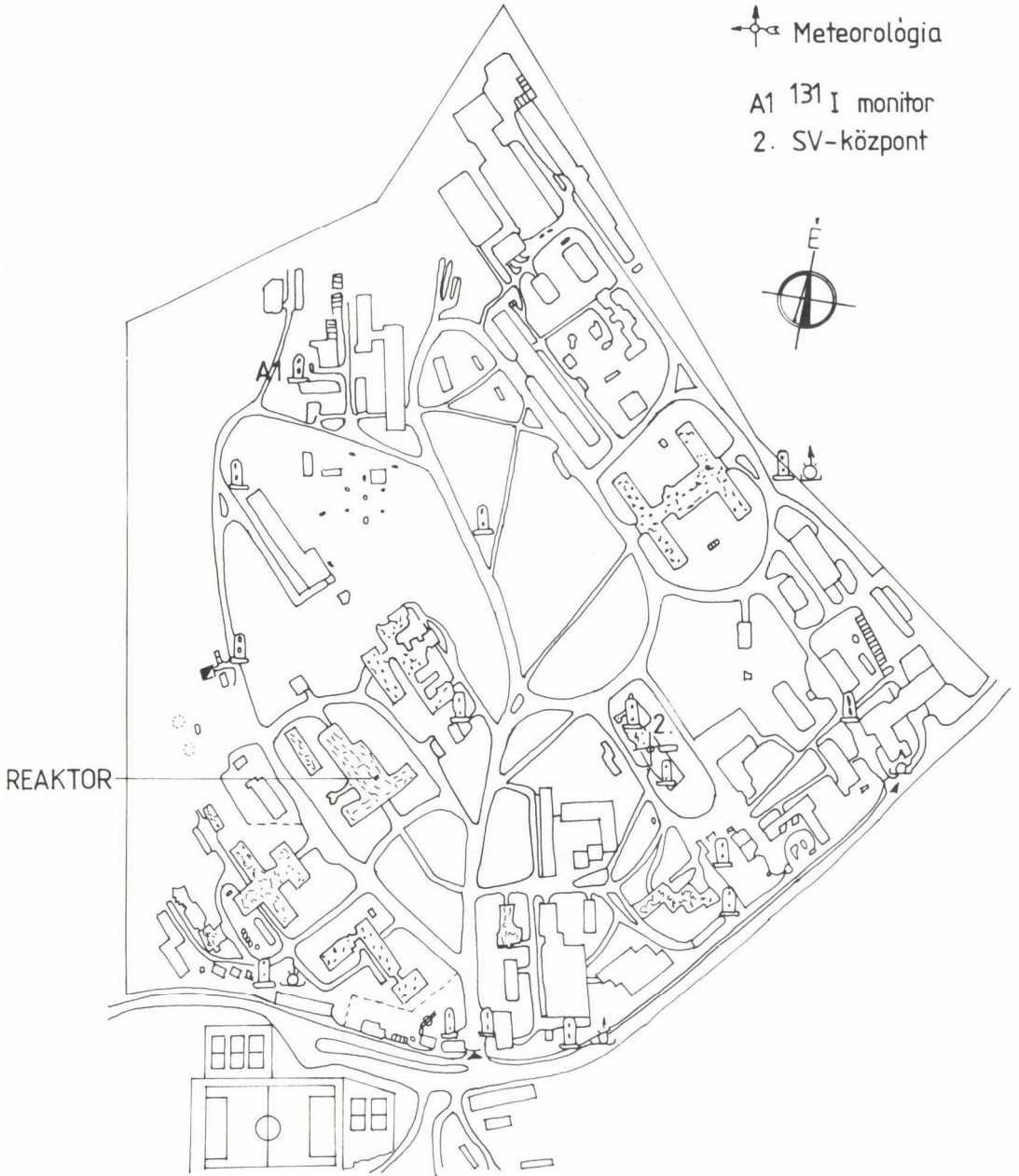
 GM

 Vízmérő

 Meteorológia

A1  $^{131}\text{I}$  monitor

2. SV-központ



csátásból eredő pajzsmirigy inhalációs dózis  $1 \mu\text{Sv}/\text{év}$  nagyságrendbe esik. Ezen értékeket a radioaktív izotóp kibocsátás mérésekből a meteorológiai adatokat felhasználva, légköri terjedési modell segítségével lehetett számítani. Mivel a számított, várható érték mintegy 10 000-ed része a természetes háttérsugárzásnak, a környezetbe telepített dózismérőkkel nem lehetett kimutatni, csupán a nagy érzékenyséű és nuklidspecifikus mérő berendezéssel sikerült időnként a levegőben  $\text{mBq}/\text{m}^3$  nagyságrendű  $^{131}\text{I}$  koncentrációt kimutatni.

A környezetellenőrző rendszer tervezésében és megvalósításában közreműködött: Deme Sándor, Fehér István, Andrási Andor és Rövid Márton, az üzemeltetését Lancsarics György, Sági László, Zombori Péter, Németh István és Urbán János végzi.

## 2. A Paksi Atomerőmű üzemi környezetellenőrző rendszere

A környezetellenőrző rendszer feladata kettős:

-- Normálüzemi körülmények között a lakosság felé bizonyítania kell, hogy a környezetben élők sugárterhelése nem lépi túl a hatóság által előírt dóziskorlátot.

-- Baleseti helyzetben gyors tájékoztatást kell nyújtania a környezetben várható sugárterhelésről, hogy a szükséges óvintézkedéseket idejében meg lehessen tenni.

Ezen feladat ellátására két alapvető módszert lehet párhuzamosan használni:

-- Mélni kell a légköri és vízi radioizotóp kibocsátásokat, valamint a terjedés számításához szükséges meteorológiai adatokat, és ezekből alkalmas modellekkel meghatározni a környezetben várható sugárterhelést.

-- Telepített sugárzás távmérőhálózattal, különböző környezeti minták radioaktív koncentrációjának laboratóriumi mérésével, valamint mozgó laboratóriummal végzett helyszíni mérésekkel meghatározni a környezeti sugárzás és a radioaktív szennyeződés mértékét.

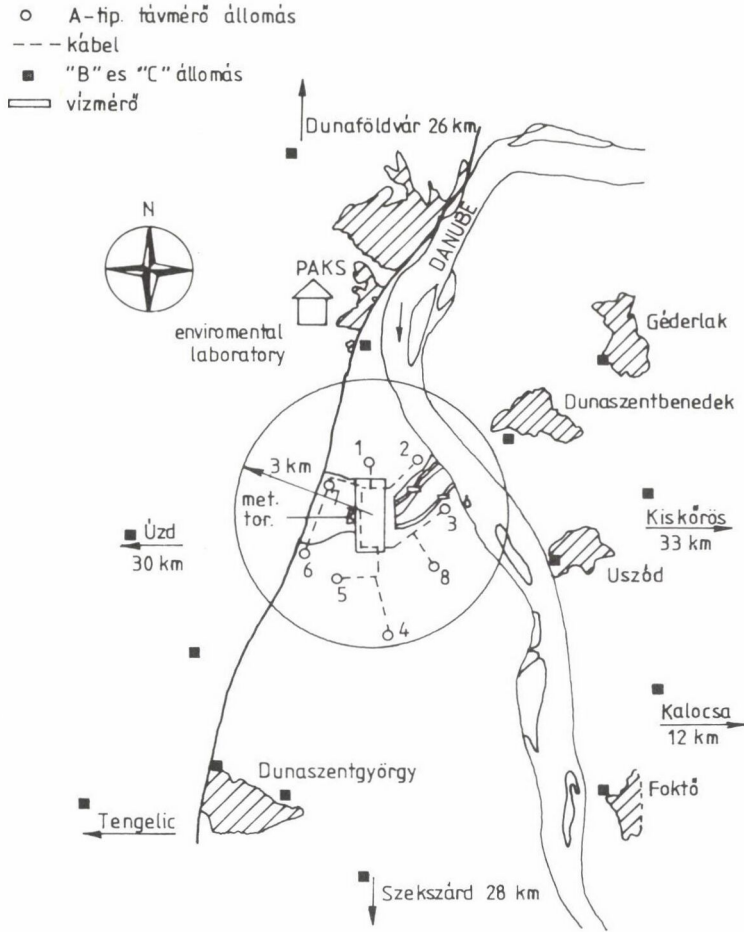
Az üzemi környezetellenőrző rendszer ennek megfelelően a következő fő egységekből áll:

a) Radioaktív nemesgáz, jód, aeroszol légköri kibocsátás mérő berendezések, valamint a Dunába történő víz aktivitás kibocsátást mérő egység.

b) Meteorológiai adatok mérése (szélsebesség, -irány, hőmérséklet stb.).

c) Terjedési modellek normálüzemi és baleseti viszonyokra.

d) Távmérő, ún. A-típusú állomások (8 darab) a gamma-dózisteljesítmény és a radiojód koncentráció időintegrál mérésére. Az állomásokon folyamatos



6. ábra. A Paksi Atomerőmű üzemi környezetellenőrző rendszerének felépítése

aeroszol- és jódmintavevő is működik nagy érzékenységgű mérésre. Passzív detektorok: fall-out mintavevő, tapadóháló és termolumineszcens gamma-dózismérő is található ezen állomásokon.

e) Mintavevő, ún. B, illetve C típusú állomások (14 darab), melyek csak az előbbi passzív detektorokkal vannak felszerelve.

Az állomások elhelyezkedése a 6. ábrán látható.

A Paksi Atomerőmű 10 éves működése során a környezetben élők sugárterhelését csak a kibocsátásból a terjedési modellek felhasználásával lehetett meghatározni. Ez alól kivétel az  $^{110m}\text{Ag}$ , melyet a nagyérzékenységgű aeroszol mérés és a tapadóháló is időnként kimutatott, dóziszjáruléka azonban nSv

1. táblázat

A Paksi Atomerőmű légköri és vízi kibocsátásából eredő maximális lakossági sugárterhelése 1990-ben

Besugárzási útvonal	Effektív dózis ( $\mu\text{Sv}$ )	Hatósági korlát
Légköri kibocsátás		
külső dózis		
nemesgázok	0,37	
mások	0,015	
belső dózis		290
inhaláció	0,0012	
lenyelés	0,015	
Vízi kibocsátás		
külső dózis	0,0005	
belső dózis		150
trícium	0,0022	
mások	0,0003	
Teljes	0,40	440

nagyságrendű. A hatósági környezetellenőrző hálózatok, valamint az üzemi környezetellenőrzés mérési és számítási adatai alapján a különböző besugárzási útvonalakra, az egyes komponensek maximális dóziszjáruléka a környezetben élőkre az 1. táblázatban található. A dózis a hatósági dóziskorlát 1000-ed része, illetve az átlagos természetes sugárterhelés mintegy 5000-ed része.

Az üzemi környezetellenőrző rendszer tervezői: Fehér István, Deme Sándor, András Andor, Koblinger László és Rövid Márton (KFKI), az üzemeltetéséért felelős személyek: Virágh Elemér, Germán Endre és Barnabás István.

Az előbbi két nukleáris létesítmény mellett rendszeres sugárvédelmi környezetellenőrzést végeznek az MTA Izotópkutató Intézetben, a BME Nukleáris Technikai Intézetben, a Mecseki Ércbánya Vállalatnál és a Debreceni Atommagkutató Intézetnél.

**A csernobili atomerőmű baleset hazai környezeti sugárzási következményei — a jövő fejlesztés iránya**

A csernobili atomerőműből származó légköri szennyeződés hazánkba érkezését a folyamatosan üzemelő KFKI és a paksi környezetellenőrző rendszer észlelte. Ezután nagy erővel megindult a környezet radioaktív szennyeződésének

vizsgálata, melyet a PVOP fogott össze. A csernobili atomerőmű baleset hazai hatásainak értékelése volt az országos hálózatok működésének első komoly próbája. A mérésekben tevékenyen részt vett a KFKI és a Paksi Atomerőmű üzemi környezetellenőrző hálózata, valamint számos hazai kutatóintézet és egyetemi tanszék is.

A vizsgálatok végeredménye: a lakosság sugárterhelése az ország különböző pontjain tízes tényezővel változott, de sehol sem lépte túl az 50 év alatt várható dózis az 1000  $\mu\text{Sv}$ -t. Ez a dózis a 2400  $\mu\text{Sv}/\text{év}$  átlag háttérszintnek elhanyagolható része, azonban több nagyságrenddel nagyobb volt, mint a hazai nukleáris létesítmények okozta lakossági sugárterhelés.

A csernobili atomerőmű baleset hazai sugárzási következményeinek felmérése során felmerült nehézségek: így az ország területén fellépő radioaktív szennyeződés eloszlásáról való gyors információ hiánya, az országos hálózatok és a többi közreműködő intézmények tevékenységének összehangolatlansága kijelölte a jövő fejlesztés irányát.

Megkezdődött egy országos sugárzás távmérő hálózat kiépítése a korai riasztás megalapozására, valamint az országos nukleáris környezetellenőrző hálózatok tevékenységének összefogása egy országos rendszerbe, a normál és a baleseti sugárzási viszonyokra.

A munkát az Országos Atomenergia Bizottság és az időközben alakult új szervezet, a Nukleárisbaleset-elhárítási Kormánybizottság irányítja.



## ÚJ BIOTECHNOLÓGIAI KÖRNYEZETVÉDELMI ELJÁRÁSAINK ÉS IPARI TAPASZTALATOK

MIHÁLTZ PÁL, CZAKÓ LAJOS, TÓTH JENŐ

(Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyészmérnöki Kar)

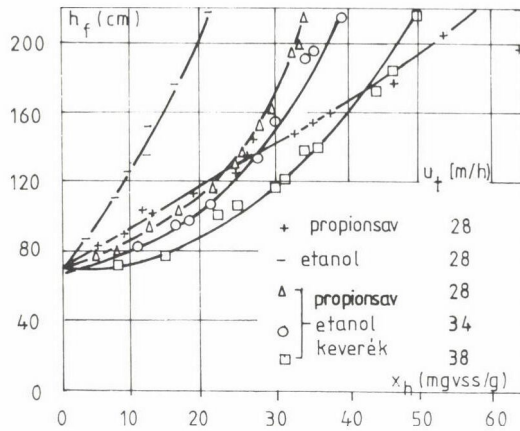
A környezetvédelem biotechnológiai eljárásainál legtöbb esetben kevert mikroorganizmus kultúrákból indulunk ki. Nyilvánvaló, hogy általában lehetetlen a steril rendszer fönntartása, ill. a tápközeg megválasztása. Ilyen körülmények között a másodlagos környezeti tényezők szűk körén keresztül alakítható ki a kívánt tulajdonságú tenyészet. Egyik oldalon áll tehát a fenti igényeket kielégítő mikrobiális szelekció irányítására szolgáló eszköztár szabadsági fokainak korlátozottsága. Másfelől viszont egyre inkább adóttak azok az alapfolyamatok, melyek technikailag megvalósíthatóak, és általában új lehetőséget, vagy gazdaságosabb alternatívát nyújtanak bizonyos feladatok megoldására a nem biológiai módszerekkel szemben. Tipikus példaként említhetők a biológiai foszforeltávolítás, ill. egyes toxikus vagy eddig bonthatatlanok tartott szennyezések eltávolítása.

Egy másik alapvető fontosságú fejlődési irány a folyamat intenzifikálásánál a különféle immobilizált sejtes bioreaktor konfigurációk kialakulása. Ezeknél az iszap tartózkodási ideje lényegesen, esetleg nagyságrendekkel több a szennyvízénél, mely elvileg arányosan megnövelt sejtkoncentrációt, ill. biokonverziós sebességet eredményez.

A víz- és szennyvízbontás tekintetében kutatócsoportunk három súlyponti tevékenységi területén elért eredményeit ismertetjük.

### A fluidágyas denitrifikálás-nitrifikálás

Mint ígéretes, különösen intenzív bioreaktor típusról és ivóvíz denitrifikálási alkalmazásáról rendkívül gazdag szakirodalmi tevékenység bontakozott ki. Érdekes módon ipari léptékű megvalósításra viszont csak állóágyas reaktorok kerültek, ami sokkal szerényebb,  $10 \text{ kg NO}_3/\text{m}^3$  körüli fajlagos teljesítményt tesz lehetővé.



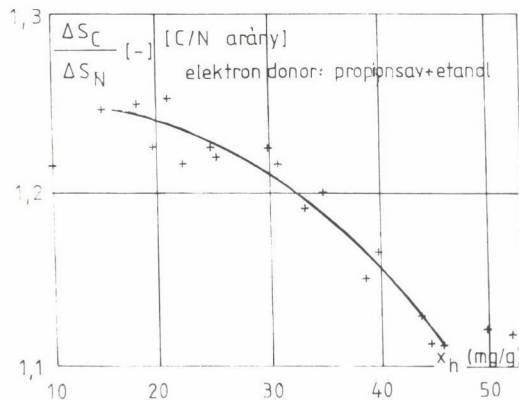
1. ábra. Az ágykiterjedés sejtkoncentráció függése különböző C forrásoknál

A fentiek okának elemzésekor kiderült, hogy biztonságos ipari alkalmazáshoz szükséges megoldani:

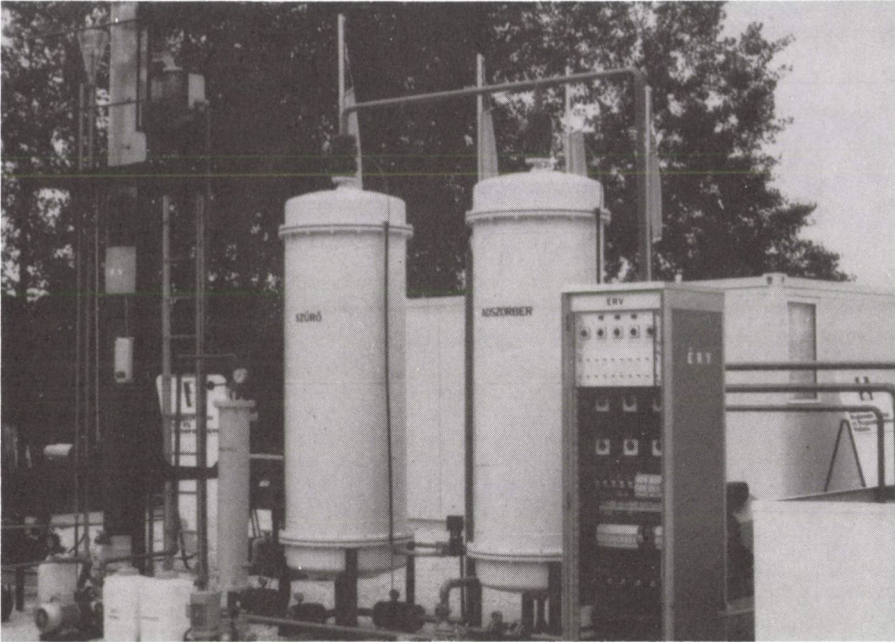
- a biofilm egyenletes tapadását a hordozón,
- sűrű textúráját és

-- az ágyregenerálás (főlös biomassza eltávolítás) technikai eljárását.

Az első két probléma megoldása érdekében az alapkutatósi szintig visszanyúlva vizsgáltuk a hordozófelület fizikai-kémiai tulajdonságainak hatását, valamint ezzel összefüggésben a biofilm tapadást széles tartományban változtatott áramlási nyíróerők ellenében.

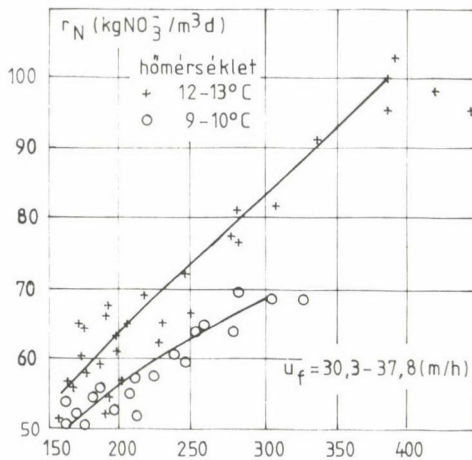


2. ábra. A szén-nitrogén arány függése a sejtkoncentrációtól

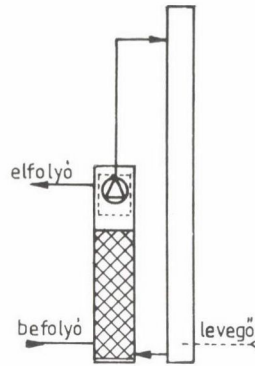


3. ábra. Félüzemi denitrifikáló rendszer

Úgy találtuk, hogy a biokonverzió paraméterein túl a denitrifikáláshoz alkalmas sok vizsgált szénforrásvegyület választása alapvetően befolyásolja



4. ábra. A denitrifikálás fajlagos teljesítménye a hőmérséklet és az ágykiterjedés függvényében



5. ábra. Fluidágyas nitrifikáló reaktor

egyrészt a biofilm struktúráját, valamint az alkalmazott *Pseudomonas denitrificans* oltótenyészet dominanciáját is (szelektivitás). Erre utal az ágyexpansió-biomassa koncentráció lényeges függése a szénforrástól (1. ábra). A gyakorlatba átültetett, majd szabadalmaztatott megoldás egyrészt a hordozófelület elektrosztatikus áttöltését szolgáló előkezelését, ill. propionsav–etanol szénforrás elegyének a reaktor több pontján történő bevezetését alkalmazta.

A laboratóriumi vizsgálatok során behatóan tanulmányoztuk a C/N arány függését a folyamat paramétereitől. A legjelentősebb hatású a 2. ábra szerint a biomassa koncentrációja, ill. életkora, melynek növekvő értékeinél az endogén sejtanyag oxidációja  $\text{CO}_2$ -termelés révén csökkenti a külső C forrás igényt.

A gyakorlatban a szénforrás pontos adagolása a távozó víz szerves szennyezésének minimalizálását szolgálja. A 3. ábrán látható teljesen automatizált félüzemi berendezésünkön a reaktorról  $1 \text{ g/m}^3$  körüli TOC értékkel távozik a víz. Utótisztításként fellevegőztetést, homok és aktívszén-szűrőt, ill. fertőtlenítést alkalmaztunk.

A félüzemi berendezés nemzetközi összehasonlításban is kiemelkedő -- reális terepi viszonyok és hőmérséklet melletti -- fajlagos teljesítményét a 4. ábra mutatja.

A fluidágyas bioreaktort azóta sikerrel alkalmaztuk kommunális szennyvíz utónitrifikálása, ill. ivóvíz szimultán ammónia--vas- és metánmentesítésére. A fajlagos teljesítmény mindkét esetben kb.  $2 \text{ kg NH}_3/\text{m}^3\text{d}$ . A rendszer ilyen alkalmazásban értelemeszerűen intenzív ellenáramú levegőztetőrendszerrel egészül ki az 5. ábra szerint.

## A kommunális szennyvizek eleveniszapos tisztításának

klasszikus eljárását először nitrifikálással, majd a 70-es évektől anoxikus denitrifikáló fokozat beiktatásával tették sokoldalúbbá. Az ún. harmadik generációs eljárások alkalmasak P eltávolításra is.

A 80-as évek elejéig a foszfátok eltávolítását csak kémiai kicsapószerrel lehetett megoldani. Ilyenkor a vegyszerfelhasználás következtében jelentékenyen nő (30-50%-kal) a melléktermékként keletkező iszap mennyisége.

Mindezek miatt óriási előrelépést jelentett az eleveniszapos szennyvíztisztítás fejlődésében az a felismerés, hogy az eleveniszap kevert mikroorganizmus kultúrájában bizonyos körülmények között elszaporíthatók olyan baktériumfajok, amelyek a szokásosnál lényegesen nagyobb mértékben képesek sejtjeikben felhalmozni a foszforvegyületeket.

Az akkumulációs folyamatok szoros kapcsolatban vannak a baktériumsejtek energiagazdálkodásával, ill. speciális energiahordozó szerves szubsztrátok felvételével és hasznosításával.

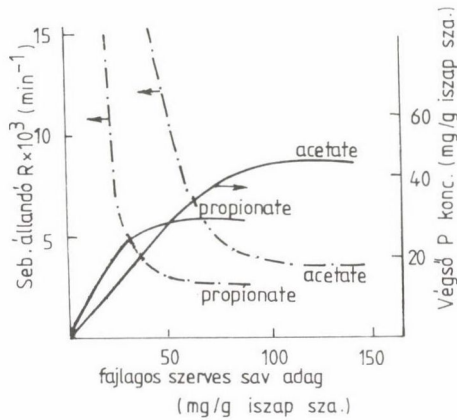
Ezek az ún. bio-P baktériumok anaerob körülmények között képesek a szennyvíz könnyen metabolizálható szervesanyag-tartalmát (főleg illósavak) poli-béta hidroxibutirátt (PHB), ill. poli-béta-hidroxi valerátt (PHV) formájában a sejten belül felhalmozni. A folyamat energiaigényét (anyagtranszport, szintézis) az előzetesen felhalmozott energiatároló polifoszfát vegyületek hidrolízise (és ezáltal oldatba jutása) biztosítja.

A sejtek aerob körülmények közé kerülve a tárolt PHB-t és/vagy PHV-t a növekedésükhöz használják fel, de mindezt úgy teszik, hogy a katabolizmus során keletkező energia egy részét a környezetükben lévő (anaerob körülmények között leadott + a szennyvizet eredetileg szennyező) foszfátok akkumulációjára fordítják. A folyamat eredményeképpen a foszfor akkumuláló baktériumok relatív mennyisége növekszik, az iszap foszfortartalma megnő (kb. 2%-ról kb. 6%-ra).

A folyamat vezérlő mechanizmusa a redox-potenciál ciklikus változtatása. Ennek során az eleveniszap + szennyvíz keveréket ciklikusan ismételve anaerob, anoxikus és aerob körülmények közé kell helyezni.

Rendkívül nagy és mindmáig tökéletes megoldástól messze álló feladat az ötféle eltérő környezeti feltétel optimumú részfolyamat egyetlen körfolyamatba foglalása -- melyet igen komplikált kapcsolatú műtárgysorozattal oldanak meg.

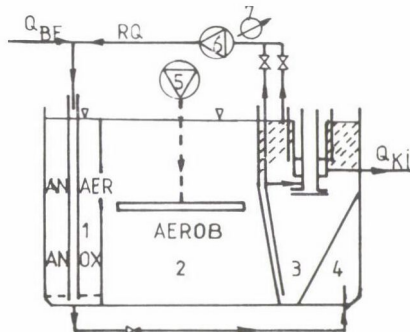
Vizsgálataink mindenekelőtt a kulcsfontosságú anaerob lépés P leadási -- szervesanyag felvételi -- és redoxváltásainak kinetikájára és sztöchiometriai viszonyára irányultak. Az elsőrendű reakcióként zajló P leadás se-



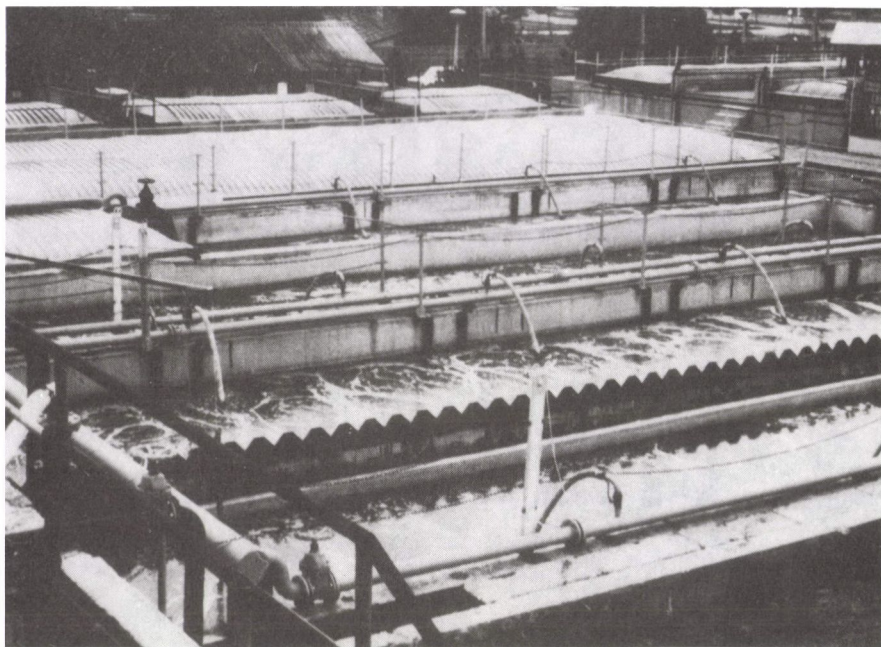
6. ábra. Az anaerob P leadás kinetikai paramétereit

bességi állandói és telítési értékei a 6. ábrán láthatók különböző (szintetikus) szubsztrátok adagolásának függvényében.

Az összeállítás szerzői a (7. ábra) DENIFO berendezést és eljárást alakították ki. A kapcsolási sémán túl az eljárás alapvető egyedi sajátága, hogy az eltérő redoxpotenciállal jellemzett kezelési lépéseket nemcsak térben, hanem időben is elkülöníti. Ez különösen nagy rugalmasságot kölcsönöz előregyártott kiserendezés konstrukció esetén, hiszen a levegőztetés, ill. a recirkuláció periodikus (szükség szerinti) leállítása mintegy többlet anoxikus teret biztosít a levegőztetőben, ill. többlet anaerobitást az anoxikus térben. E beavatkozás hatását fokozza, hogy az anaerob-anoxikus tér iszapfüggönyös rekatoroként került kialakításra, azaz a berendezésben mechanikus keverés nélküli, vízszintes keresztmetszetében egyenletes felfelé haladó dugóáram alakul ki. Az iszap relatív ülepedési sebessége ezenkívül a



7. ábra. DENIFO kiserendezés vázlatja



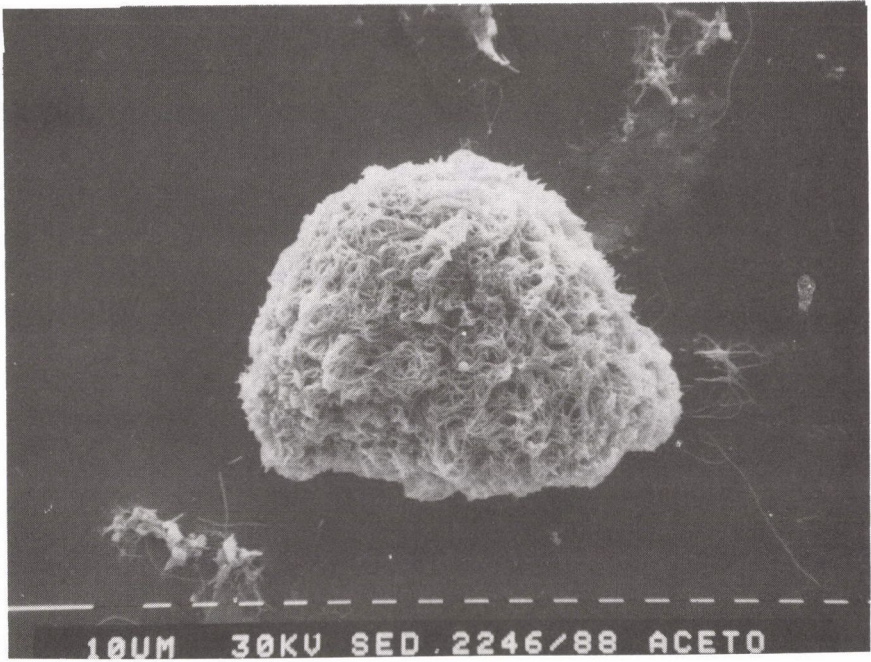
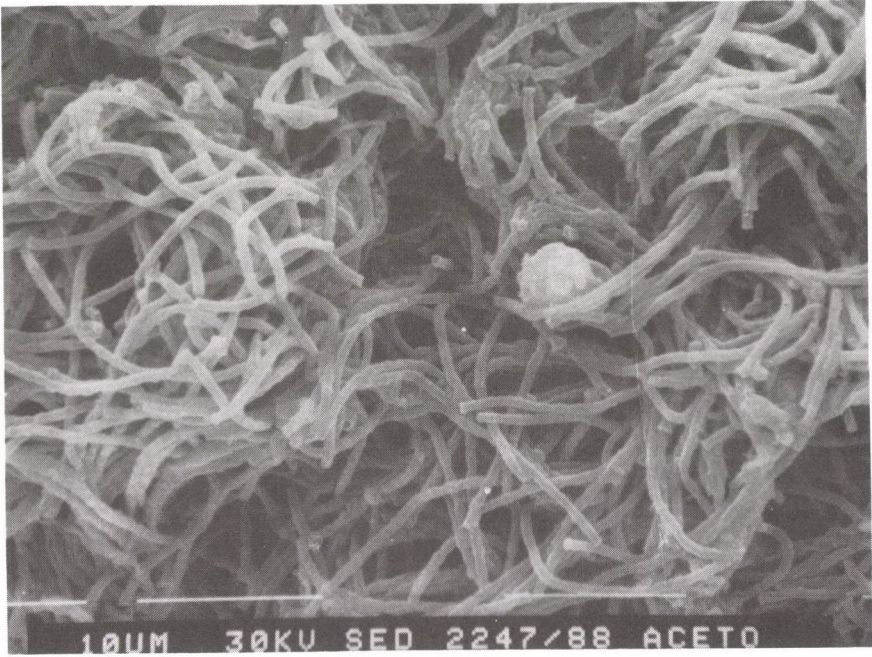
8. ábra. A pécsi szennyvíztisztító medencék

koncentrációt, ill. ezen keresztül a fajlagos biológiai aktivitást fokozza. Az előregyártott kisberendezések 1985 óta, főleg a Dunántúl veszélyeztetett karsztos területein, több helyen üzemelnek. A léptéknövelés jegyében több telep tervei, ill. kivitelezési munkái készültek el. Az eljárással kapcsolatosan a pécsi régi szennyvíztelepen kialakított  $1000 \text{ m}^3/\text{d}$  kommunális szennyvíz tisztítását végző berendezéssel vannak tartós, több mint négyéves tapasztalatok (8. ábra). Az eredmények bizonyítják, hogy az eljárás képes a legszigorúbb hazai vízminőségvédelmi előírásokat is kielégíteni.

#### Az anaerob biológiai tisztítás

Az aerob szervesanyag-eltávolítás hatékonyságát és gazdaságosságát növekvő szervesanyag-tartalom (KOI: kémiai oxigénigény) értékeknél több, azonos irányban ható tényező gátolja.

Míg a kevésbé szennyezett kommunális szennyvizek kezelésénél a belátható jövőben is a klasszikus eleveniszapos eljárás túlsúlya várható, a koncentrált ipari szennyvizek esetében a fejlett országokban az anaerob eljárás máris bizonyította előnyét.



9. ábra. Anaerob iszapgranula elektronmikroszkópos képe



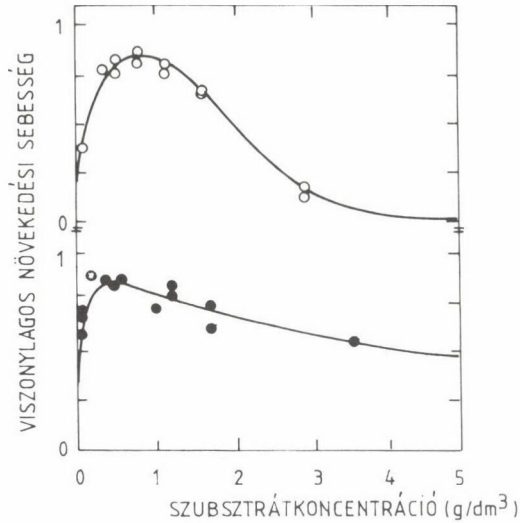
Az alkalmazott mikrobiális fiziológia területén alapvető eredmények születtek az acetogenezis-metánosítás egymást követő folyamatainak összhangjáról, a regulációs mechanizmusok részleteiről és a technológiailag is használható beavatkozási lehetőségekről (hidrogén parciális nyomás--propionát-képzés egyensúly eltolódása stb.). Az áttörést a szennyvíztisztítási gyakorlatban az 1970-es évek végétől kezdve az intenzív immobilizált sejtes bioreaktorok megjelenése hozta meg.

A talán legsikeresebb lebegő iszapfüggönyös (UASB) bioreaktortípusnál a kulcskérdésnek tekinthető iszapgranuláció sikerét meghatározó folyamat tulajdonképpen mikrobiális szelekció: a fonalas (Methanotrix típusú) szervezetek dominanciájának biztosítása a göbformájúak (Methanosarcina) rovására (9. ábra). A tenyészet átalakulásának objektív követésére specifikus (ún. F420) koenzim tesztet, az iszap struktúra porozitásán, ill. ülepedési jellemzőin keresztül információkat nyújtó módszereket alakítottunk ki. Ilyen úton sikerült azonosítani a reaktor indításakor legcélszerűbb szervesanyag terhelést, mely a sokszor ellentmondó irodalmi ajánlások szerinti granulálódási időt jelentősen (40-45 napra) lerövidíti. A nyers és granulálódott iszap aktivitásának szervesanyag-koncentráció függésében is jelentős különbség mutatható ki (10. ábra). Ez nemcsak a biodegradáció kinetikájának leírásához adott alapot, de bizonyította a granulált iszap csökkent érzékenységét a szubsztrátgátlásra; ezzel alkalmazástechnikai következtetéshez is vezetett a reaktorok terhelhetőségére vonatkozóan.

Hazai vonatkozásban egyelőre sajnos üzemelő ipari alkalmazásról nem beszélhetünk.

Saját alkalmazott kutatásaink a hetvenes évektől a klasszikus trágyarot-hasztási eljárás továbbfejlesztéséhez (savanyítás kinetikája, kontakt rendszer bevezetése, alternatív egysejtfehérje-termelés lehetőségei) kapcsolódtak.

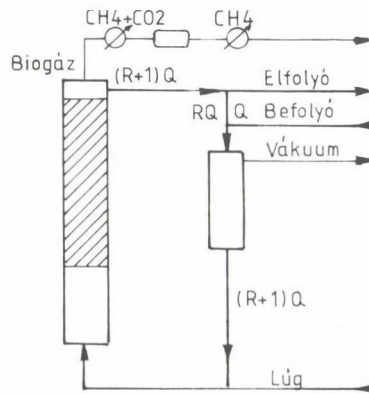
Az immobilizáció irányítására kialakított eljárás alapján főleg poliszacharid jellegű szennyezéseket tartalmazó ipari szennyvizekre dolgoztunk ki eljárásokat: csemegekukorica főzőlé, szeszipari moslék, több gyógyszeripari-fermentációs üzem szennyvizei. Az alkalmazott megoldások, ill. egyes részleteik ezekben az esetekben megadott szabadalommal védetteké váltak. Az utóbbi két eset tekintetében meglehetősen gyakori, de súlyos problémát is meg kellett oldani a szennyvíz jelentős szulfáttartalma miatt. A szintén obligát anaerob szulfátredukáló baktériumok toxikus és korrozív szulfid képzése mellett egyben kiszoríthatják a szerves szubsztrátért történő kompetíció során a metanogenezist. Vizsgálataink bizonyították, hogy a szulfátredukáló környezeti feltételei jobban teljesülnek a metános fokozat előtt legtöbbször



10. ábra. Szubsztrátgátlás nyers (o) és granulált (●) iszapoknál

egyébként is szükséges savképző reaktorban, maelynél mód nyílik a kénhidrogén egyidejű kihajtására is.

Ecetsav a metanogenezis leggyakoribb közvetlen szubsztrátja. A növényi pentozánokból kiinduló hazai furfurolgártás  $20-30 \text{ kg/m}^3$  ecetsavat tartalmazó szennyvize tehát elvileg igen alkalmas anaerob tisztításra. A toxikus (kb.  $1 \text{ kg/m}^3$  furfurool) steril, tápkomponenshiányos vízhez olcsó hulladékanyagot (elősavanyított trágya) adagolva biztosítottuk a N- és P-tartalmat, valamint a toxicitás semlegesítését. Alapvető probléma a szennyvíz és metánosítás optimális pH-jainak (2,7, ill. 7) nagy különbsége. A meszes elősem-



11. ábra. Furfurolgártási szennyvíz anaerob tisztítása. Semlegesítés

legesítés következtében a reaktorban összefüggő tömbben jelentkező karbonát-csapadék miatt nátronlúgra kellett áttérnünk. A reaktor recirkulációs körében, vákuumos CO<sub>2</sub> kihajtással kombinált folyamat közbeni semlegesítés és a lépések célszerű sorrendje közel nagyságrenddel csökkentette a lúgigényt.

A 11. ábrán a körfolyamat sémája látható. A Q betáplált, ill. RQ recirkuláltatott szennyvíz: az N moláris lúgáram ismerete lehetővé teszi a semlegesítési folyamat jellemzői, valamint a távozó gázösszetétel számítását.

A továbbiakban megkíséreltük szennyvízproblémává konvertálni a lebegőanyag-tartalma miatt igen hosszú rothasztási időt igénylő trágyakezelést. A savanyító és metanogén fokozat közötti fázisváltással, mechanikus keverés nélküli iszapágy reaktor vált alkalmazhatóvá, mintegy 6 napos tartózkodási idővel. Utókezelésként mészdagolást, ammónia rektifikációt és újabb gravitációs ülepítő-sűrítő műtárgyat alkalmaztunk. Ezek egymást segítő kémiai, ill. termikus hatásai további foszfor- és lebegőanyag elválasztást, ill. az anaerob fokozattal együtt önálló hőellátást biztosítanak a rendszernek. Az eredmények 5, ill. 10 m<sup>3</sup> reaktortérfogattal összeállított féllüzemi rendszeren születtek.

Ezek a fejlesztési eredmények hosszú éveken keresztül a tervezési adat-szolgáltatás szintjéig jutottak el. Az első nagyipari léptékű alkalmazás érdekes módon Szlovákiában, a Rimaszombati Cukorgyár szennyvíztisztítójának megépültével kezdődött. A jelenleg második kampányban működő telep napi 1500 m<sup>3</sup> közel 10 000 g/m<sup>3</sup> KOI szennyezettségű szennyvíz tisztítását végzi 90-95%-os hatásfokkal.

A főleg beruházási költség korlátozta magyar piacon az első áttörést egy új beruházásként épülő burgonya chips gyártó üzemhez kialakított eljárásunk alapján megtervezett szennyvíztisztító telep elkészüléséhez közel álló létesítése jelenti. A bioreaktor-, ill. iszapvisszatartó rendszer tervezési terhelése mintegy 10 kg KOI/m<sup>3</sup>d -- a legkorszerűbb külföldi tapasztalatokéval egyezik.

Az ismertetett eredmények egy része OTKA által támogatott munkából származik.

## A KÖRNYEZETVÉDELEM MÉRETNÖVELÉSE

KÖRTVÉLYESSY GYULA

(SZEVIKI Szerves Vegyipari Kutató Intézet Rt.)

### Bevezetés

Alapelvként leszögezhetjük, hogy az ember és a természet viszonyában az emberi igények kielégítése nem megy csak a természet rongálásával! Ez egyrészt a természet által előállított termékek elhasználását jelenti, másrészt azt, hogy végső soron minden emberi tevékenység és annak termékei előbb-utóbb hulladékot képeznek. A jelenlegi általános felfogás szerint úgy kell a termelésnek fejlődnie, hogy ne csak a mai igényeket tudjuk kielégíteni, hanem lehetőséget hagyjunk az utódainknak is erre. Ha az iparágakat tekintjük az anyagátalakítások területén, akkor célszerű az átalakítások természete szerinti osztályozás. Így döntően fizikai átalakításokat végez a természeti forrásokon vagy más iparágakból kapott nyersanyagokon a bányászat, atomenergiaipar, élelmiszeripar, gépipar, építőipar, textilipar, műanyagfeldolgozóipar, és ilyeneket végzünk döntően a háztartásban is.

Biológiai átalakítások mennek végbe a mezőgazdaságban, állattenyésztésben, az élelmiszeripar néhány ágában és a biotechnológiai iparokban.

Kémiai átalakítások folynak döntően a petrolkémia, energiaipar, közlekedési iparok, kohászati iparok, kozmetikai és háztartás-vegyipar és természetesen a szerves és szerves vegyipar területén. Ezen iparágak a természeti nyersanyagokat kémiai átalakítással energiává és más anyagokká alakítják, majd ezeket az anyagokat vagy mint nyersanyagokat, illetve szerkezeti anyagokat (pl. benzol, cement, PVC), vagy mint segédanyagokat (tenzidek, festékek) használja a többi ipar. A legtöbb terméket (legtöbbfélét) ugyanezen iparok további kémiai átalakítással újabb, magasabb feldolgozottsági fokú terméké alakítják. A vegyipar különlegessége, hogy bár maga is rongálja a környezetet, de mégis a leginkább képes arra, hogy a saját és egyéb iparok környezeti ártalmait reálisan felmérje és csökkentse. Ez az a terület,

amelyben az alapkutatással foglalkozó tudósoktól a technológus mérnökökön keresztül az üzemi emberek, a politikusok és a társadalom minden tagja megtalálhatja pozitív feladatát. Jelen közlemény célja, hogy hazai és külföldi példák alapján mutassa be azokat a technológiai módszereket, melyekkel a fenti célok elérhetők.

### A környezetvédelmi megoldások

Az elmúlt évtizedben a környezetvédelemmel kapcsolatban a szokásos megoldás az volt, hogy a képződött hulladékot (szilárd, folyékony, szennyvíz vagy véggáz) összegyűjtötték, és megpróbálták valamilyen kezeléssel ártalmatlanítani. Az előírások a környezeti szennyezettség növekedése és a zöld mozgalmak nyomása miatt egyre szigorodtak, ebből következőleg mind jelentősebb költséget emésztett fel ez a típusú környezetvédelem. Így a BAYER 1991-ben 1,9 milliárd márkát költött csak a németországi üzemében környezetvédelemre (nem beruházás, költség!), a BASF pedig 1,225 milliárdot tervez 1992-re /1/. Egyértelmű, hogy ez így nem mehet tovább, a megoldás a környezetvédelem integrálása a folyamatokban. A vegyiparban ezt a gondolkodásmódot célszerűen a környezetvédelem méretnövelésének nevezhetjük. Ugyanis akár egy új technológia méretnövelése közben gondoljuk végig ezeket a szempontokat, akár egy futó technológiát vizsgálunk felül és hasonlítunk össze más megoldásokkal, a vizsgálat menete mindig azonos lehet, és a méretnövelésnél megszokott lépéseket követi. Először meg kell választanunk azt a kémiai folyamatot és ezzel együtt azokat a nyersanyagokat, melyekkel ezek a szempontok kielégíthetők. Ezt követően az adott kémiai reakciót el kell helyezzük a végrehajtására szolgáló közegbe (oldószer megválasztása) és a végbemenetelét elősegítő adalékokat is hozzá kell adnunk (katalizátorok, segédanyagok). Nagyon lényeges a következő méretnövelési fokozat, melyben a megfelelő reaktortípust választjuk ki, és döntünk az itt keletkező hulladékáramok sorsáról, a legmegfelelőbb feldolgozási műveletekről. A következő lépésekben az adott termelést az üzem, több üzem (az adott helységben), az ország és végül az egész Föld szempontjából kell vizsgálnunk, hogy dönthessünk arról, hogy mikor gyakorolunk a legkisebb káros befolyást a környezetünkre.

A következőkben ezt a sorrendet követve hazai és külföldi példákon keresztül mutatjuk be a módszert.

## A nyersanyagok kiválasztása

A nyersanyagok kiválasztásánál a környezet minél jobb megóvását akkor biztosítjuk, ha

-- nyersanyagként természetes eredetű és évente megújuló anyagot használunk. Ilyenre példák a zsíralkoholokkal alkilezett cukor bázisú új tenzidek, melyek a külföldi irodalomban már megjelentek /2/. Magyarországon az alapku-  
tatásban mind a cukorkémia, mind a zsírkémia igen fejlett, de az új eredmé-  
nyek ipari megvalósulására csak próbálkozások vannak.

-- Nyersanyagként minél alacsonyabb feldolgozottsági fokú és/vagy kisebb energiatar-  
talmú, és/vagy kisebb hulladéktömeggel nyerhető anyagot választunk, mert ennek előállítása jelent kisebb környezetterhelést. A magasabb  
igények kielégítése miatt természetesen egyre nagyobb feldolgozottsági fokú  
termékeket igényel a piac, de ez a szempont is a természetes nyersanyagok  
hasznosítására irányítja a figyelmet.

-- Célszerű -- ha lehetséges -- nyersanyagként minél tisztább anyagot  
használni, hiszen a szennyezések biztosan környezetterhelést okoznak.

-- Ugyanezt a célt érhetjük el, ha nyersanyagként hulladékot alkalma-  
zunk. Példa erre a króm-trioxidos oxidációknál képződő krómos szennyvizek  
hazai hasznosítása a bőripar és az EGAL Vegyipari Közös Vállalat együttműkö-  
dése eredményeként. Más példák: a fermentációnál képződő biomasszát vagy mi-  
céliumot -- megfelelő kezelés után, az antibiotikus tartalom eltávolításá-  
val -- jól fel tudtuk használni az állatok takarmányozásában vagy a gambir  
hulladékot a bőriparban (BIOGAL Rt.).

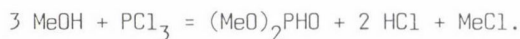
Sikeresen működik a PVC és poliolefin vegyes műanyag hulladékok újrafel-  
dolgozása a Recyclen Kft.-nél.

## A kémiai folyamat

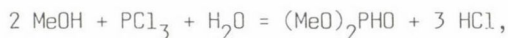
Egy kémiai átalakulás legkisebb rendszere a két ütköző molekula. A ké-  
miai folyamat akkor nem terheli a környezetet, ha a kémiai hozam minél job-  
ban megközelíti az elméletit; ebből következőleg a legjobb környezetvédő az  
a vegyész, aki a technológiai fejlesztéssel, az ún. eljárásfejlesztéssel  
foglalkozik.

Fontos és gyakran figyelmen kívül hagyott szempont az energiahasznosítá-  
si fok. Annál kevesebb energiát használunk fel (és ezzel kevesebb nem meg-  
újuló energiaforrást pazarlunk el), minél inkább a szobahőmérséklet közelé-  
ben, minél kisebb hőszínezetű reakciót hajtunk végre.

Olyan reakciót célszerű választanunk, melyben a kilépő melléktermék nem okoz problémát. Egyszerű példa, mely a komplex gondolkodásra is felhívja a figyelmet: a dimetil-foszfít előállításánálunk komoly gondot okoz a keletkező metil-klorid véggáz miatt:

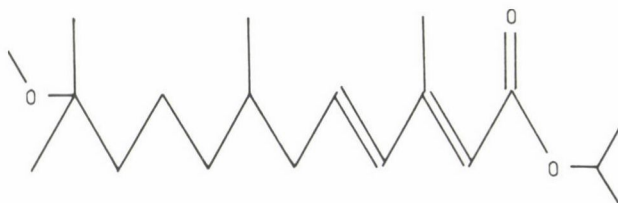


Amennyiben a reakciót két mól metanol és egy mól víz jelenlétében hajtjuk végre:



akkor nem keletkezik metil-klorid, csak sósav. Ezzel ellentétes példa: a BASF-nél /1/ most állítják át a szilikongyártást úgy, hogy a klórszilánok ne Si-OH csoportokkal reagáljanak, hanem Si-OMe éterekkel. Ekkor sósav helyett metil-klorid keletkezik, de ez itt előnyös, mivel közvetlenül vissza lehet vezetni a dimetil-diklórszilán előállításába.

Célszerű optikailag aktív terméket alkalmaznunk a gyógyszer és növényvédőszerknél (természetesen ha van királis centrum a molekulában). Ez a gyógyszerknél látszólag kézenfekvő, mégis a piacon lévő, királis centrum(ka)t tartalmazó termékeknek kevesebb, mint 50%-a optikailag aktív. Növényvédőszerknél ez tulajdonképpen csak néhány modern inszekticidnél érdekes. Így pl. a hazai piretroid-gyártás a Chinoin Rt.-nél csak racém terméket állít elő permetrinből és cipermetrinből, ezért importálnunk kell a nagyon hatékony és ezért csak igen kis dózisban szükséges optikailag aktív formát. Hasonlóan a juvenil-hormon hatású metoprént is racém formában gyártja az EGIS Gyógyszergyár Rt., míg a nyugati piacon már a kétszer hatásosabb, optikailag aktív forma (1. ábra) van forgalomban. Így nemcsak a fele hatóanyag szétszórását (gyógyszereknél az emberbe való juttatását) takarítjuk meg, hanem a hozzátartozó segédanyag, oldószer mennyiséget és az azokhoz tartozó hulladékot és energiafelhasználást is.



1. ábra. A metoprén nevű juvenil hormon hatás inszekticid

Ugyanezt eredményezik a kisdózisú herbicidek, pl. a szulfonil-karbamidok vagy a megfelelő pl slow-release formulációk.

### A reakcióelegy

Itt az oldószer, a katalizátor megválasztása jelenti a vegyész számára a környezetvédelmet. Néhány példa:

Nitrocsoport katalitikus redukciójára oldószerként szokásosan etanolt használnak, melyet a képződött víztől aztán már nehéz elválasztani és visszavinni. A nitrovegyületeket jobb vizes szuszpenzióban vagy kétfázisú olvadék-víz rendszerben redukálni, de a Budapesti Vegyiművek számára a SZEVIKI-ben kidolgozott megoldás a legjobb: több nitrovegyületnél használják az olvadékban, ömledékben, oldószer nélkül végzett redukciót.

Komoly gondot okoz a hidrazobenzol előállítására használt cink hulladéka a NIKE-ben, annak ellenére, hogy a gyártást már leállították. Általában igaz, és erre a termékekre is érvényes, hogy a hidrogénnel végzett redukció a legtisztább és a legolcsóbb. Az ezt használó NOBEL-eljárás metanolban hidrogénezte, nátrium-metilát jelenlétében, a nitrobenzolt hidrazobenzollá. Ebben az esetben is gondot okoz a vizes metanol szétválasztása, a lúgos, anilintartalmú víz kezelése. Az előző pont elvét alkalmaztuk az új eljárás kifejlesztésénél: a reakciót fázistranszfer-katalizátor és palládium jelenlétében vizes lúgban végeztük, így a vizes lúg recirkuláltatható és az eljárás környezetbarát lett.

Másik példát is lehet említeni a Friedel Crafts reakciók területéről. A vegyiparban és a petrolkémiaiában régen használt alumínium-klorid, cink-klorid vagy kénsav katalizátor komoly gondokat okoz. Ezzel szemben a hidrogénfluorid -- megfelelő elővigyázatossági intézkedések mellett -- a legtisztább alkilezést teszi jelenleg lehetővé a MOL Rt. Dunai Finomítójában. De már megindult a kutatás a szuper-savakat tartalmazó szilárd fázisú katalizátorok után, melyek első képviselőjét, az ENVIROCAT-et már piacra is dobták. Ezt a Friedel Crafts reakció után egyszerűen ki lehet szűrni a reakcióelegyből, és nincs a vizes megbontás után gond az alumínium-klorid tartalmú szennyvízzel.

A primer aminok előállítására a nitrilek redukcióját szintén ammóniás alkoholban szokás végrehajtani a dialkilaminok képződésének elkerülésére. Elképzelhető, hogy milyen biztonságtechnikai és környezetvédelmi (ez a kettő a mai elképzelések szerint szinonim fogalom) gondokat okoz a Raney Ni katalizátor kiszűrése és az ammónia tartalmú alkohol bepárlása. Kifejlesztett eljárásunk /3/ lehetővé teszi a tisztán vizes közeg alkalmazását.



Oldószermentes és környezetbarát technológiának tekinthető az illatanyagok, illóolajok, gyógyhatású természetes anyagok előállítására egyre inkább használt, nálunk is terjedő szuperkritikus extrakció.

Átlagszám szerint 10 tonna bemenő anyagból 1 tonna gyógyszer lesz, a többi hulladék. A másik véglet a petrolkémia, ahol a hulladék csak néhány százalék /11/, de a több nagyságrenddel nagyobb volumen miatt a hulladékáram jelentős lehet.

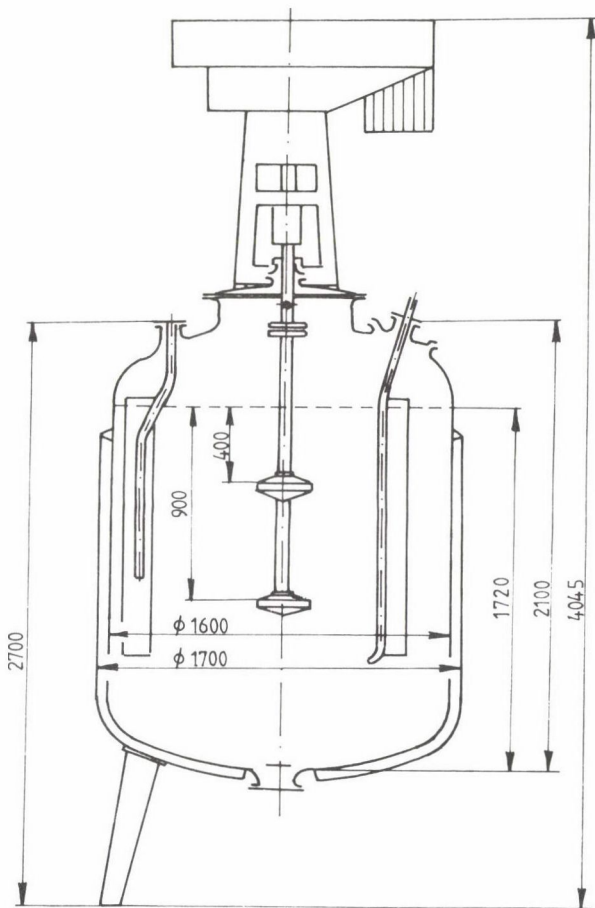
### A reaktor

Ez a következő és talán az első valóban olyan fokozat, ahol a környezettel a kémiai reakció érintkezésbe kerül. A hulladékok (szilárd, levegőbe kerülő anyagok vagy szennyvíz) itt léphetnek ki. A vétlen szennyezés megakadályozása igen fontos, tehát pl. az autokláv megfelelő tömítése. Csúszógyűrűs tömítés alkalmazása csak látszólag költségtöbblet, hiszen ez -- értékeesebb oldószer esetén -- akár már egy vákuumbepárlásnál megtérülhet, mivel kevesebb oldószer veszik el a beszívott és a szivattyún eltávozó levegővel.

Egyre jobban tudatosul a hazai vegyiparban is a helyi kezelések fontossága. Két általános elv érvényesül itt: 1. a töményebb, a reakciót elhagyó hulladék könnyebben kezelhető, esetleg hasznosítható; 2. két reaktornak (gyártásnak) a tömény szennyvizei egy gyáron belül, vagy akár két gyár között -- általános értelemben -- semlegesíthetik egymást. Helyi kezelésekre két példa: a metil-klorid hulladék hasznosítása fenolos hidroxilcsoportok vagy aminok metilezésére (EGIS Rt.), illetve szulfidos vizek katalitikus oxidációja levegővel a szulfid-ionok eltávolítására (Richter Gedeon Rt., EGIS Rt.).

Két "reaktor" összekapcsolásának klasszikus és manapság jól hasznosuló példája a lúgos szennyvizek füstgázás semlegesítése. Így sem a szén-dioxid, sem a nátrium-hidroxid nem távozik el, csak nátrium-hidrogénkarbonát, nincs szükség kloridion-bevitelre és pH-szabályozásra. A textil-, élelmiszer- és egyéb iparokban telepítünk ilyen berendezéseket. Mindezekhez igen jó gáz--folyadék érintkeztetés szükséges, melyhez a lassúbb kémiai reakció esetén pl. a rezgőnyelvs abszorber, vagy gyors reakciókra a SZEVIKI által kifejlesztett ROTOINJEKT<sup>R</sup> (2. ábra) /4/ az alkalmas berendezés.

Hasonló megoldás a szagártalom csökkentésére a MÁFKI által már több helyen telepített katalitikus égetés.



2. ábra. A kettős ROTOINJECT<sup>R</sup> a gyors kémiai reakciókhoz

### Gyár, ország

Egy gyár vezetésének három irányban vannak kötelezettségei: a részvényesekkel szemben a minél nagyobb nyereség elérése a cél, a társadalommal szemben az igények kielégítése és a minél teljesebb foglalkoztatás, és a környezettel szemben annak megóvása az utódok igényeinek kielégítésére.

Manapság erre három módszert adnak meg.

1. A vegyi üzemek önkéntes akcióprogramja. Ilyen pl. Európában a VEEP és az EASTT (a betűszavak jelentését lásd a lábjegyzetben).<sup>\*</sup> A VEEP keretében

<sup>\*</sup>VEEP: Voluntary Energy Efficiency Programme (önkéntes energiagazdálkodási program).

EASTT: Environmental Advisory Service for Technology Transfer (környezetvédelmi tanácsadó szolgáltatás a technológiai átadás előkészítésére).

önként vállalták, hogy az energiafogyasztást 2000-ig befagyasztják az 1990-es szintre, ez az adott időszak 15%-os termelés-növekedése esetén 15%-os energiahatékonyság-növekedéssel egyenértékű. A kérdés másik oldala, hogy a nyugat-európai országok kormányai az olaj árának 3 USD/hordó értékkel való növelését tervezik /5/, szintén az energiafogyasztás csökkentésére, mint szén-dioxid adót. Természetesen ebbe a vállalatok csak akkor egyeznek bele, ha az USA és Japán is csatlakozik.

Az EASTT keretében -- próbaként -- az ÉMV formaldehid üzem emissziójának megoldási lehetőségeit vizsgálja az Európai Vegyipari Tanács (CEPIC) költségéből az Elf ATOCHEM néhány szakértője.

2. Másik -- és nálunk is alkalmazott -- megoldás a kormányok részéről előírások létrehozása a megfelelő kibocsátási határértékek betartására, túllépés esetén pedig bírságolás. Nyugat-Európában széles körben terjed már a technológiák kötelező alkalmazására való előírás is (ilyen esetről nálunk még nem tudok). Ennek egy példája, hogy jelenleg a klóralkáli-elektrolízis üzemek 65%-ában alkalmazott higanyos eljárásokat 2010-re membránosra kell cserélni, míg az azbeszt diafragmákat már 1998-ig. Ez a membrános eljárás 32-35%-os nátronlúgot eredményez egy fokozatban, tehát még energiatakarékos is, kevesebb vizet kell a lúgról lepárolni /6/. Ugyanilyen a szállítás szabályozása, amiből bennünket a jelenleg forrongó, nyugatról keletre való hulladékszállítás szabályozása érint leginkább /7/. Itt két véglet között kell megtalálni a helyes utat: vagy megtiltjuk valamennyi, hulladéknak nevezett anyag szállítását -- ezzel elesnénk sok hulladékhasznosítási technológia hazai alkalmazásától --, vagy mindent a vállalatokra bízunk, aminek könnyen egy nyugatról keletre irányuló szemetelés lehet a következménye /8/. A nálunk már megépült, világszínvonalú környezetvédelmi létesítmények szabad kapacitásának hasznosítása még várat magára. Ilyen pl. a dorogi égető, ammónia kiforralók, fenolos szennyvizek biológiai tisztítóműve. Az egész ország környezetvédelmi helyzetét javító, de gazdasági alapon álló komplex gondolkodás a jövőben sokat segíthet.

3. A harmadik akció a nyugat-európai vegyiparban a legérdekesebb. Ez magába foglalja a vevő minél jobb informálását. Ezzel befolyásolják és javítják választását, hogy az adott használati igényéhez szükséges, azt kielégítő, de a környezetet a legkevésbé terhelő vegyipari terméket vásárolja. Ezzel egyidejűleg tehát a piacot befolyásolják és a vevő bizalmát növelik a vegyipari termékekben és magában a vegyiparban. Ennek keretében pl. a Monsanto négy gyárában (USA, Wales, Belgium, Kanada) 1987 óta megadja főbb emisszióit /9/. A változó gondolkodásmód egy példája a Richter Gedeon Rt.

Dorogi Gyáregységében szervezett — a zöld mozgalmakkal, a helyi önkormányzattal, a környezetvédelmi K+F-ben részt vevő intézményekkel — közös megbeszélés, ahol a gyár összefoglaló képet adott nemcsak az elért eredményeiről, hanem bevallotta a még megoldandó gondjait is /10/. Ez már kezd hasonlítani az említett Monsanto módszerhez. Ugyanilyen volt a TVK környezetvédelmi helyzetéről megjelent közlemény is /11/.

## Föld

A világgazdaságot kis egyszerűsítéssel három régióra lehet osztani. A fejlett országok megpróbálnak közös erővel fellépni, és van is elegendő tőkéjük a legjobb megoldások megvalósítására. A Távol-Keleten jelenleg csak a dinamikus növekedés tapasztalható, de az új, gyorsan fejlődő államokban környezetvédelem nélkül. Hiába egyeznek meg a fejlett országok pl. a montreali protokoll előírásainak gyorsabb megvalósításában, az ózonréteget veszélyeztető halogénezett szénhidrogének kiváltásában, ha a Távol-Keleten most épülnek a habüzemek, növekszik a hűtőszekrények száma stb. A légtér a Föld felett közös!

Nálunk a javuló környezetvédelmi paraméterek oka a termelés visszaesése. A baj ott van, hogy ha nálunk is megindul a termelés-növekedés, az első időkben még nem lesz pénz a környezetvédelem megfelelő fejlesztésére /12/.

Végül ki kell emelni az emberi tényező döntő szerepét a vegyipari környezetvédelemben. Ez kezdődik a K+F és tervezési fázisban, és mai gondolkodásunk szerint a minőségbiztosítás megvalósításában tetőzik. Ez azt jelenti, hogy a technológiai folyamat megszervezése maximálisan kizárja az emberi hiba lehetőségeit, biztosítja nemcsak az egyenletes és jó minőségű terméket, hanem a deklarált összetételű és egyenletes minőségű hulladékot is — általános értelemben véve —, ami a hasznosítás, feldolgozás vagy megsemmisítés alapfeltétele.

## Irodalom

- /1/ European Chemical News 57, 20–22 (13 April 1992).
- /2/ SÖWF Journal 1. Aprilheft 1992 (6).
- /3/ 4278/85. magyar szab. bejelentés.
- /4/ Magyar Kémikusok Lapja 46, 519–522 (1991).
- /5/ European Chemical News 57, 4 (20 April 1992).
- /6/ European Chemical News 57, 10 (20 April 1992).
- /7/ European Chemical News 57, 26 (6 April 1992).
- /8/ European Chemical News 57, 20 (6 April 1992).
- /9/ European Chemical News 57, 6 (23 March 1992).
- /10/ Magyar Kémikusok Lapja: megjelenés alatt.
- /11/ Magyar Kémikusok Lapja: 47, 114 (1992).
- /12/ **Dr. Dankó Sándor**: Szükségletkielégítés és környezetvédelem, tanulmány. Szolnok, 1991.

A TUDATFORMÁLÁS ÉS AZ OKTATÁS SZEREPE  
A HAZAI KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

SZEBÉNYI IMRE

(Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszék)

A környezet és az ember kapcsolatában jelentős szerepe van a helyes környezeti magatartásnak, a környezeti tudásanyag elsajátításának és megfelelő szakemberek kiképzésének. Különleges szerep jut az oktatási feladatokban a kémikusoknak egyrészt azért, mert a környezet és természet megóvásában, a környezetszennyezők csökkentésében fontos szerepe van a kémiai eljárásoknak, másrészt mert a társadalom egy része a vegyipart, egyes kémiai eljárásokat hibáztat a környezet szennyezéséért. Ezért elvárják, hogy a kémikusok átlagon felül tevékenykedjenek a környezetért.

A kémia helyes "képéért" sokat tett a Kémiai Tudományok Osztálya, a Magyar Kémikusok Egyesülete, a kémiatanárok és a felsőoktatásban tevékenykedő kémiát és kémiai technológiákat oktatók közül számosan. Ezeket a tapasztalatokat célszerű felhasználni a magyar társadalomban a helyes környezeti tudatformálás kialakítása és fejlesztése terén.

A kémikusok jelentős szerepet vállaltak a környezetvédelemért a felsőoktatásban, különösen a Budapesti Műszaki Egyetemen, a Gödöllői Agrártudományi Egyetemen, az Eötvös Loránd Tudományegyetemen, a Miskolci Egyetemen és a Veszprémi Egyetemen. Olyan egyetemeken is, ahol nincsen vegyész-, illetve vegyészmérnök-képzés.

A környezeti tudatformálás és oktatás súlyponti kérdései az alábbiakban foglalhatók össze:

- helyes környezeti magatartás, tudat kialakításának elkezdése az óvodában,
- oktatás az egyes szinteken (általános iskola, középiskola, felsőoktatás),
- környezeti alaptárgyak-szaktárgyak aránya,
- környezeti tudásanyag oktatásának variációi:
  - a) integrálva a szaktárgyakba,

- b) önálló környezeti tárgyak a tantervekben,
- c) mindkettő,

-- környezeti, környezetvédelmi, környezetgazdálkodási, környezettudományi szakok működése:

- a) graduális képzésben,
- b) csak a posztgraduális képzésben,
- c) mindkettőben.

Szeretném már előljáróban hangsúlyozni, hogy a környezeti oktatásnak az egész oktatásügyet át kellene hatni. Tehát nemcsak a környezetvédő szakemberek környezeti oktatása fontos, akiknek fontos szerepük lesz, de csak a kisebbséget fogják képviselni a szakemberek között, a túlnyomó többség nem környezetvédő specialista lesz. Ezért a nem környezetvédő szakemberek, a többség környezeti nevelésére, oktatására nagy figyelmet kell fordítanunk.

### Óvodai és általános iskolai nevelés

Az óvodában már szükséges elkezdeni a környezeti nevelést, hiszen a gyermek fejlődésének első 10 éve a személyiség kialakulása szempontjából meghatározó jelentőségű. Az oktatási és nevelési rendszernek ezen a szintjén a gyerekek életkori sajátosságainak megfelelően törekedni kell arra, hogy a gyerekekben pozitív szokások, szokásrendszerek, viselkedési formák alakuljanak ki a természetes környezetben. Ismerje és szeresse meg az óvodás az őt körülvevő sajátos, a lakóhelynek, az óvodának megfelelő természetes környezetét jellemző élővilágot. Már az óvodában a nevelő mutasson rá néhány jellemző negatív jelenségre, kibocsátott szennyezőre, por, szemet, hívja fel a figyelmet a zajra és hatásaira. Már az óvodában olyan magatartás alakuljon ki a gyermekben, amelynek következtében nemcsak hogy nem dobja el a szemetet, hanem ha megvalósul a szelektív hulladékgyűjtés a lakásban is, lehetőleg már ő is tudja, melyik szemetet melyik gyűjtőbe kell dobnia.

Az általános iskolában -- remélve, hogy az óvodákban megvalósul a megfelelő környezeti oktatás-nevelés megalapozása, előkészítése -- az iskolai nevelés hatására az ismeretek gyarapodásával együtt bővül a pozitív szokások köre, az érzelmi indíttatás mellett egyre növekvő számban jelennek meg a tudatos elemek. Kialakul a szokások rendszere és pozitív viselkedési formáká, magatartássá összegződik.

## Középfokú oktatás

A középiskolákban a tanulók életkorának megfelelően tovább kell folytatni a gyerekek korszerű környezeti világgképének és kulturált magatartásának bővítését, fejlesztését. Fontos az ismeretek által megalapozott nyitott és továbbfejleszthető környezetszemlélet, az életvitelben is megnyilvánuló felelősségérzet és a meggyőződésen, belátáson alapuló cselekvő magatartás kialakítása.

A középfokú oktatás egyes iskolatípusainak eltérő képzési céljai különféle és többnyire nem kedvező feltételeket teremt a környezeti-természetvédelmi nevelést illetően. A gimnáziumokban talán a legkedvezőbbek a környezeti nevelés feltételei. Mint általánosan művelő iskolatípus, tantárgyi rendszerében több olyan tantárgy is van, amely ökológiai, környezetvédelmi alapismereteket tartalmaz vagy azok közvetítésére alkalmas. Ezek a tárgyak ma elsősorban a biológia és a földrajz, és reméljük, a kémia nagyobb szerepet tud vállalni e téren.

A diákok számarányát tekintve igen jelentős középfokú szakképzésben igen sok kívánivaló van mind a környezeti nevelés, mind a környezetgazdálkodási szemléletű technológiai oktatás terén a pedagógusok helyes törekvései ellenére is. Nehézséget jelent a rendelkezésre álló időben az általános és szakmai műveltséget adó tárgyak mellett a szakmára is jól megtanítani a tanulókat. Így nem koncentrálódik kellő figyelem a környezeti nevelésre és ismeretbővítésre. A műveltséget adó tárgyak sorába eddig a kis óraszámú tanított "Munka- és környezetvédelem" épült be. Jobb a helyzet a mezőgazdasági, erdészeti szakközépiskolákban, ahol a biológia-biokémia alapozású tantárgyak oktatása helyet kapott, s így közvetve ökológiai alapismeretek, összefüggések birtokába juttathatják diákjaikat. Sajnos a legtöbb szakmunkásképző intézetben és szakközépiskolában nem tanítanak biológiát és természeti földrajzot, így az általános iskolai környezeti nevelés nem folytatódhat.

Örvendetes, hogy 1988-ban a vegyipari, élelmiszeripari és vízgazdálkodási szakközépiskolákban megkezdődött az "Ember és környezete" tantárgy oktatása, amely bemutatja az ember viszonyát a természeti és épített környezettel, a környezetkárosodásokat, azok megelőzésének, elhárításának lehetőségeit, a környezettel harmonikus fejlődés és fejlesztés alapelveit.

A szakképzés terén az új típusú 5 éves technikusképzés jó lehetőséget kínál a kívánatos környezeti nevelés-oktatás megvalósítására is, különösen egyes szakmacsoportok (például: geológia–földmérés–vízgátlkodás) területén.



A középfokon környezeti szakok bevezetése is felmerült és vitatott kérdés. Egyrészt jelentős kezdeményezések vannak többek között a Petrik Lajos Vegyipari Szakközépiskolában Budapesten, a Winkler Lajos Vegyipari Szakközépiskolában Nagykanizsán, a Baktay Ervin Vízügyi Szakközépiskolában Dunaharaszton, amelyek egy-egy szakmához kötött, egyes szakmákra épülő környezetvédelmi kezdeti képzést nyújtanak, másrészt "generalista" technikus-képzés is indult kísérleti jelleggel Siófokon.

Elismerve ennek az utóbbi kísérletnek jószándékú törekvéseit, úgy vélem, nem a generalista specialista környezetvédő képzés a célszerű, sőt kérdéses, lesz-e elmélyült tudása az ilyen szakembernek, hanem a középfokú szakképzésben minden szakon kellene biztosítani legalább a minimális környezeti ismereteket. Így vitatható az olyan megoldás, amely oda vezetne a szakosítással, hogy egy része a végzett diákoknak védi, a többi szakon végzetek pedig szennyeznek vagy szennyezni hagyják a természetet.

### Felsőfokú oktatás

A környezeti tudat és tudásanyag fejlesztésének fontos szerepe kell legyen a felsőoktatásban mind a képzésben, mind a továbbképzésben, és biztosítani kell a környezeti specialisták képzését is. (Külön kérdés, hogy a posztgraduális vagy a graduális képzés keretében-e.)

Kiemelten kell kezelni a pedagógusok környezeti képzését és továbbképzését. Minden pedagógusképzési tanterv kidolgozásánál nagyobb hangsúlyt kell helyezni az ökológia, a természet- és környezetvédelmi, illetve a környezetgazdálkodási ismeretek és szemlélet elsajátíttatására.

A környezetgazdálkodás speciális szakembereit (környezeti, környezetrendezési, tájrendezési, környezetgazdász, környezetjogász, környezethigiénikus, humán ökológus, biológus, közegészségügyi, vízépítőmérnök stb.) részben a graduális oktatás keretében, részben a posztgraduális oktatásban lehet képezni, bár a "polihisztor" jellegű graduális képzés vitatható. Természetesen nem feledkezhetünk meg az épített környezet védelmével, a műemlékvédelemmel, a településfejlesztéssel foglalkozó szakemberek képzéséről sem.

Mielőtt rövid áttekintést adnánk a környezeti képzés és továbbképzés helyzetéről a hazai felsőoktatásban, két máig is tartó jelentős kérdésről kell említést tennem, amely elsősorban a mérnökképzés és -továbbképzés terén nemzetközi méretekben is folyt, illetve hazánkban továbbra is részben vita tárgyát képezi és az oktatási rendszerre vonatkozik.

1. táblázat

A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Kar biológus-mérnök szakának tanterve,  
az ELTE Természettudományi Karának közreműködésével

TANTÁRGYAK	Órák száma hetenként (elmélet + tantermi gyakorlat + labor gyak.). Félév végi követelmények: v = vizsga, s = szigorlat, a = aláírás, g = gyakorlati jegy			
	7.	8.	9.	10.
	félévek			
Társadalomtudomány spec. koll.	1+1+0a			
Biokémia és molekuláris biológia	4+0+6vg			
Biomérnöki műveletek			2+0+4vg	
Biológiai kísérleti módszerek	2+0+0v	0+0+4g		
Ökológia és környezetvédelem alapjai	3+0+0v			
Általános mikrobiológia	2+0+0v	0+0+3g		
Radiokémia	2+0+2vg			
Populációs biológia		3+0+0v		
Ágazati tárgyak		össz. 9	össz. 14	
Tervezési gyakorlat			0+0+4g	
Szervezés		1+2+0v		
Választott nyelv	0+4+0g	0+4+0v		
Diplomamunka			0+0+3a	0+0+32a
Kötelező választható tárgyak	4+0+0v (2)	4+0+0v (2)	2+0+0v	4+0+0v (2)
Komplex szigorlat		s**	s*	
Heti órák száma	18+5+8=31	össz. 30	össz. 29	4+0+32=36
Vizsgák száma	7	6*(5+1s)**	5**(4+1s)	2

Termelési gyakorlat: a 8. félév után 4 hét

<u>Ágazati tárgyak</u>	félévek		
	8.	9.	10.
<u>I. Környezetvédelmi ágazat</u>			
Levegő- és vízvédelem		3+0+4vg	
Környezetvédelmi analitika	2+0+7vg		
Hidrobiológia		2+0+2vg	
Ökológia		3+0+0a	
<u>II. Mikrobiológiai és egészségügyi ágazat</u>			
Immunológia, szérum- és oltóanyag-termelés		2+0+3vg	
Élelmiszerkémia és táplálkozás	2+0+0a	0+0+2vg	
Mikrobiális genetika	2+0+3ag		
Tápszer- és takarmánygyártás	2+0+0a		
Alkalmazott mikrobiológia		2+0+1vg	
Klinikai biokémiai módszerek		0+0+4g	

\*a környezetvédő ágazatra vonatkozik

\*\*a mikrobiológiai és egészségügyi ágazatra vonatkozik

A komplex biológiai szigorlat anyaga:

<u>Mikrobiológiai és egészségügyi ágazat:</u>	<u>Környezetvédelmi ágazat:</u>
Mikrobiológia	Ökológia
Mikrobiális genetika	Populációs biológia

## 1. táblázat folytatása

### **ÁLLAMVIZSGA**

Az államvizsga két tárgyból áll.

#### **Környezetvédelmi ágazat**

Biokémia és molekuláris biológia	(7. félév 4+0+6)
Környezetvédelmi analitika	(8. félév 2+0+7)

#### **Mikrobiológiai és egészségügyi ágazat**

Biokémia és molekuláris biológia	(8. félév 2+0+3)
Biomérnöki műveletek	(6. félév 1,5+0+4)
	(9. félév 2+0+4)

Az egyik kérdés, hogy a tananyagba integrálva vagy önálló tárgyként ok-tassák-e a környezeti ismereteket, másrészt a környezeti specialista képzés, önálló szakként működjön-e a felsőoktatás rendszerében már a graduális képzésben, vagy csak a szervezett továbbképzés adjon-e erre lehetőséget.

Ami az első kérdést illeti, azaz integrált, beépített tananyag vagy ön-álló tantárgy, tantárgyak legyenek a környezeti ismeretek, úgy vélem, hogy mindkettő kívánatos. A technológiai oktatásban a konstruktőrök képzésében például hangsúlyozottan kell a környezetbarát technológiákat, konstrukciókat tanítani. Konkrétan ismertetni kell az egyes technológiák és berendezések környezetet károsító hatásait, azok csökkentésének lehetőségeit. Tehát nem elkülönítve, hanem beépítve kell a környezeti hatásokat, előnyöket és hátrá-nyokat, a megelőzést, az elhárítást oktatni. Így biztosítható e téren a ha-tékonyosság. Emellett önálló tantárgyakra is szükség van, elsősorban a vá-lasztható kötelező, illetve kredit pontos tárgyak között. Ezáltal a hallga-tók érdeklődési körüknek megfelelően, illetve korszerű mérnöki munkájukra készülve elsajátíthatják a szükséges ismereteket a környezettudomány, a ter-mészet és környezet megóvása terén. Itt jegyzem meg, hogy a hazai mérnök- és üzemmérnök-képzésben az agrár és erdészeti felsőoktatás kivételével általá-ban hiányoznak az ökológiai, biológiai alapok, számos tantervből a kémia is, így legalább szükségmegoldásként szerepeljenek ezek a választható kötelező tantárgyak között.

Ami a második kérdést illeti, önálló szak a graduális képzésben vagy csak a továbbképzésben legyen-e, jelenleg is viták folynak erről. Jelenleg a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karán az ELTE TTK együttműködésével a biológus-mérnök szak keretében működik nem nagy létszámú graduális környe-zetvédelmi ágazat (tantervét az 1. táblázat mutatja), a Veszprémi Egyetemen környezetvédelmi szakirány (2. táblázat), a Gödöllői Agrártudományi Egyete-men környezet- és tájgazdálkodási főtanszak, az Egyetem Gépészmérnöki Karán

2. táblázat

Veszprémi Egyetem környezetvédelmi szakirányának tanterve

TANTÁRGYAK	Félévek óraszámai			
	7.	8.	9.	10.
1. Levegőtisztaság-védelem I. Porok, aeroszolok	2			
2. Szennyvíztisztítás elméleti alapjai	2			
3. Környezetvédelem analitikája	2			
4. Biomérnöki ismeretek*	2			
5. Regionális integrált ellenőrzés**	1			
6. Természetvédelem, ökológia**	1			
7. Hulladékszegény technológiák		2		
8. Kommunális ipari szennyvizek kezelése		2		
9. Levegőtisztaság-védelem II. Gáztisztítás		2		
10. Biztonságtechnika, egészségvédelem, vészhelyzet-megelőzés		1		
11. Környezetvédelmi rendszerek tervezése és üzemeltetése		2		
12. Környezeti változások modellezése			1	
13. Szilárd hulladékok kezelése, lerakása			2	
14. Környezetgazdálkodás szervezési és jogi kérdései			2	
15. Környezetvédelmi laboratóriumi gyakorlat			6	
Diplomamunka				20

\*A finomkémiai szakiránnyal együtt

\*\*Választható tárgy

Államvizsga tárgyai:

Levegőtisztaság-védelem I–II.	(1,9)
Szennyvízkezelés	(2,8)
Hulladékkezelés	(7,13)

Államvizsga jegyét a diplomavédés és államvizsga tárgyak jegyeinek átlaga adja.

Környezettudományi szakirány, az Erdészeti és Faipari Egyetemen Sopronban környezetgazdálkodási szakirány, de elsősorban a továbbképzés keretében folyik a környezeti specialista kiképzése. Több egyetemen, főiskolán azonban elkészültek azok a tantervek, amelyek a graduális képzésben terveznek ilyen szakokat.

A Veszprémi Egyetem és a Miskolci Egyetem kezdeményezte és elkészítette tantervi javaslatát egy környezeti mérnöki szaknak, amelyen az oktatás 1992 szeptemberében indul előreláthatólag. A veszprémi szak célkitűzése az alábbi:

Olyan korszerű természettudományos, műszaki, közgazdasági alapképzettséggel rendelkező "generalista" mérnökök képzése, akik a társadalmi tevékenység, gazdasági növekedés, ipari termelés következtében jelentkező környezet állapotváltozás folyamatában, az emberi-természeti környezet közötti szükséges összhang, a környezeti követelmények (nemzetközi, hazai előírások)

szellemében mérnöki beavatkozásra képesek, megelőzve, felismerve és megoldva a különféle területeken jelentkező környezeti veszélyeket. A környezeti mérnökök

-- a környezet védelmével, a környezet védelmét szolgáló rendszerek fejlesztésével, a környezeti károk megelőzésével, elhárításával, műszaki tervezéssel, kivitelezéssel, környezeti minőség (állapot) értékeléssel, monitoring rendszerekkel és az információ-technológiával kapcsolatos ismeretanyaggal rendelkeznek;

-- inter/multi-diszciplináris ismeretanyaguk alapján a természet- és tájvédelem, a környezetvédelem és területfejlesztés, településrendezés környezeti aspektusainak vonatkozásában tudásanyaggal rendelkeznek;

-- a természeti erőforrásokat (fokozott figyelemmel a megújuló erőforrásokra) kímélő módon korszerű (hulladékszegény) eljárásokat, technológiákat tudnak tervezni és üzemeltetni, különös tekintettel a preventív környezetvédelmi megoldásokra;

-- a termelés és a mindennapi élet során keletkező gáz és folyékony halmazállapotú szennyezők és szilárd hulladékok minimális értékre történő csökkentésének eszközrendszerét ismerik és azt alkalmazni képesek (hulladékszegény technológiák);

-- a hulladékanyagok feldolgozásával, újrahasznosításukkal, elhelyezésükkel kapcsolatban ismeretekkel rendelkeznek;

-- a legkorszerűbb számítás-, információtechnikai ismeretek birtokában a környezeti károk előrebecslésére, megelőzésére, a kárelhárítás eszközeinek tervezésére, megvalósítására és üzemeltetésére alkalmas szakemberek lesznek;

-- a természet nyersanyagainak és erőforrásainak felhasználása során az új technológiákat a legkorszerűbb tudományos és műszaki ismeretek, valamint technológiai eszközök alapján dolgozzák ki, de mindig a környezet és az egészség védelmének figyelembevételével;

-- generalista tevékenységükből adódóan kapcsolatot tartanak és együttműködnek a különböző szakmérnökökkel (beleértve a műszaki és agrármérnököket stb.), a közgazdászokkal, jogászokkal, szociológusokkal, egészségügyi szakemberekkel, igazgatási, önkormányzati testületekkel és szervekkel, segítséget nyújtva az átfogóbb társadalmi-gazdasági előterjesztések, stratégiai koncepciók műszaki-környezeti aspektusainak a kidolgozásához;

-- jártassággal kell hogy rendelkezzenek komplex környezetvédelmi és környezetfejlesztési dokumentumok, programok értékelésében, kidolgozásában és megvalósításában.

A tanterv viták során a környezeti mérnök képzési javaslatoknak számos ellenzője is akadt, akik annak a véleménynek adtak hangot, hogy egy ilyen szak megvalósulása esetén sokféle ismeretet (mérnöki, kémiai, ökológiai, akusztikai, meteorológiai, urbanisztikai, vízgazdálkodási, gazdasági stb.) tanulna a hallgató, de féltő, hogy kellő elmélyültség nélkül. E vitapartnerek azon a nézeten vannak, hogy jó gépész-, építés-, építő-, bányá-, kohó-, vegyész-, villamos- stb. mérnököt kell kiképezni, és a továbbképzés keretében biztosítsák a környezeti mérnökök kiképezését.

Külföldi egyetemek tapasztalatait figyelembe véve látható azonban, hogy ez a fontos multidiszciplináris terület bár részben más-más módon, de megjelent már olyan híres egyetemek, illetve műszaki egyetemek képzési rendjében, mint a berlini, genti, grazi, zürichi, hogy csak néhányat említsek.

Felmerültek és néhány hazai egyetemen már meg is valósultak olyan javaslatok is, amelyek szerint az egyes graduális szakoknak (gépész-, építés-, építő-, vegyész-, közlekedés-, villamosmérnöki) lenne egy-egy környezeti mérnök szakiránya (tehát nem önálló szak), így elmélyült mérnöki képzéssel egyidejűleg, bár nem olyan mértékben, mint egy önálló szakon, de jelentős környezeti képzés is megvalósulhatna.

A Budapesti Műszaki Egyetem a kreditrendszer bevezetését tervezi a jelenlegi oktatási reform során és nem új 5 éves kiképzési szakon, hanem a modultárgyak rendszerében kívánja a graduális környezetvédelmi oktatást, továbbra is fenntartva és fejlesztve a továbbképzést, a környezetvédelmi szakmérnök- és szaküzemmérnök-képzést. Fontos környezetvédelmi szerepe van a BME Építőmérnöki Karán a graduális vízépítőmérnök-képzésnek, ennek keretében a vízellátás-csatornázás ágazatnak.

Külön kell szólnom a Veszprémi Egyetem, Erdészeti és Faipari Egyetem, Sopron, valamint a Pannon Egyetem, Keszthely javaslatáról, amely 1993-ban "Környezettudományi szak" indítását javasolja 5 éves graduális képzés keretében. Ez a javaslat, bár három mérnökképző egyetem készítette, elsősorban nem a hazai mérnökképzés új szakának tekinthető, hanem a természettudományi felsőoktatás új szakának, hiszen a megszerezhető oklevél elnevezése környezetvegyész-ökológus.

A javaslat szerint a 10 féléves képzés során kapott ismeretanyag elsajátításával a hallgató:

-- azon képességeit növeli, amellyel logikusan, önállóan és kritikusan képes gondolkodni, dolgozni és kommunikálni;

-- megérti a környezettudomány elméleti összefüggéseit és a környezeti jelenségek alapjait;

-- olyan matematikai ismeretekre és számítógépes modellezési gyakorlatra tesz szert, amellyel a környezetben lejátszódó folyamatok hatásai előre jelezhetők;

-- olyan természettudományos ismeretekre tesz szert, amelyek segítségével képes a környezetet ért károk veszélyeinek felismerésére, a kárt okozó anyagok meghatározására és az elhárításhoz szükséges intézkedések megtételére;

-- képes a természettudományos ismereteinek szintetizálására és a környezet javítását szolgáló hatékony cselekvésre;

-- olyan fizikai állóképességre tesz szert, amely segítségével munkabíró, egészséges állampolgárrá válik.

A graduális környezeti üzemmérnök-képzést illetően említenem kell a Pollack Mihály Műszaki Főiskola és a Széchenyi István Műszaki Főiskola javaslatait, és nem utolsósorban a Pollack Mihály Műszaki Főiskola működő vízellátás-csatornázás, valamint a bevezetés alatt álló vízi és környezet szakját (3. táblázat).

A pedagógusképzés terén nehézséget jelent, hogy a pedagógusok többsége, különösen a nem természettudományos tárgyakat oktatók, nem felkészültek a környezeti oktatás-nevelés terén. Talán ezért is a tanító- és tanárképző főiskolákon a tanári szakok között is felmerült a környezetvédelmi szak létesítése.

Előreláthatólag három tanárképző főiskolán, a Juhász Gyula Tanárképző Főiskolán, Szegeden, az Eszterházy Károly Tanárképző Főiskolán, Egerben és a Bessenyei György Tanárképző Főiskolán, Nyíregyházán indul az 1992/93. tanévben környezetvédelmi tanári szakos képzés biológia szakkal párosítva. A tanítóképző főiskolák között a Vitéz János Tanítóképző Főiskola Esztergomban tervezi négyéves, kétszakos képzés bevezetését, amely a tanítói diploma mellé környezeti nevelés szakképesítést is adna.

Úttörő jelentőségű a Veszprémi Egyetemen a környezettan kiegészítő tanári szak (4. táblázat), illetve az angol--környezettan szakos tanárképzésre készült javaslat.

Míg a tanárképző főiskolákon a biológia tanárszakos hallgatók képzésében a környezet- és természetvédelem kérdései jelentőségüknek megfelelően szerepelnek, a nem biológiai tanárszakos hallgatók ilyen irányú képzése azonban nem megoldott. Ezért is született az a javaslat, hogy minden nem biológus tanárszakon legalább egy félév heti kétórás vizsgaköteles tárgyat vezessenek be "környezetvédelem--környezetgazdálkodás" címmel.

3. táblázat

Pollack Mihály Műszaki Főiskola építő üzemmérnöki szak.  
Vízi és környezeti szakirány tanterve

Sor- szám	Tantárgy	Oktatási időszak (15 hét)					
		1	2	3	4	5	6
1.	Idegen nyelvek	0+4G	0+4G				
2.	Közgazdaságtan					1+1K	
3.	Vállalati gazdaságtan						2+2KG
4.	Vállalkozás szervezés						
5.	Építésszervezés						
6.	Matematika	3+3KG	3+3KG	2+2SzG			
7.	Ábrázoló geometria	2+2KG					
8.	Informatika		2+2K	0+2G			
9.	Kísérleti fizika	2+2G					
10.	Mechanika	2+2KG	2+2SzG				
11.	Kémia	2+2KG	2+2KG				
12.	Biológia			2+2KG			
13.	Biotechnológia				2+2KG		
14.	Ökológia						
15.	Geológia		2+0K				
16.	Geodézia	2+2KG	2+2KG				
17.	Hidrológia			3+3KG	2+2Sz		
18.	Hidraulika			2+2G	2+2SzG		
19.	Géptan				2+2G	2+2KG	
20.	Talajtan és -védelem				2+2KG		
21.	Geotechnika			2+2KG	2+2KG		
22.	Építőanyag-betontechnika		2+2G	2+2KG			
23.	Épületszerkezettan			2+2KG			
24.	Vasbeton építéstan					2+2KG	
25.	Feszített beton						1+1G
26.	Acélszerkezetek					1+1G	
27.	Vízrendezés					2+2KG	
28.	Vízhasznosítás						2+2KG
29.	Vízminősítés				2+2KG		
30.	Víztechnológia				2+2KG		
31.	Vízellátás-csat.					2+2KG	2+2KG
32.	Környezetgazdálkodás					2+2KG	2+2KG
33.	Természetvédelem	1+1K					
34.	Fakultatív tárgyak	0	0	0	0	4+4	8+6
Összesen:		32	32	32	32	32	32
Heti terhelés	elmélet	14	15	15	16	16	17
	gyakorlat	18	17	17	16	16	15
	összesen	32	32	32	32	32	32
Számon- kérdések	aláírás	—	—	—	—	—0	10
	gyakorlat	7	6	8	7	60	50
	kollokvium	6	5	5	5	60	40
	szigorlat	—	1	1	2	—	—0
	kollokvium+szigorlat	6	6	6	7	60	40

-0 — és a fakultatív tárgyakból



Külön kell szólni a tudományegyetemek természettudományi karainak oktatáskorszerűsítése során a környezetvédelmi oktatás helyzetét elemző munkáról, amelyet az ELTE, JATE, JPTE, KLTE Karközi Bizottság végez. Ezekon a karon részben integrálva, részben önálló tárgyként oktatják a környezetvédelmet. Külön speciális tárgy a JATE-n a "Fejezetek a környezetvédelem témakörben" 2 félév heti 2 órában, a KLTE-n "A környezetvédelem analitikája" és a "Környezeti kémia" 1 félév heti 2-2 órában, az ELTE-n a "Környezeti kémia--környezetvédelem" 2 félév heti 2-2 órában, továbbá "A vízvédelem kémiai kérdései" 1 félév heti 2 órában. Földrajz szakos tanárok számára kötelező az 1 félév 2+1 órás önálló "Környezetvédelem" c. tárgy mindhárom karon.

A biológia, földrajz, kémia, fizika, technika területein más és más tárgyak keretében, illetve önálló tárgyként oktatják a környezet- és természetvédelmet. Bár a biológia szakterületén lehetne a legkedvezőbb a környezetvédelmi oktatás, a természettudományi karok biológia szakterületének felmérése azt mutatja, hogy a tanárszakos hallgatóknál a környezetvédelmi oktatás jelenlegi mértékben nem elégséges.

Ezen a helyzeten úgy kívánnak változtatni a KLTE-n és az ELTE-n, hogy kötelező tárgyként "Környezetvédelem" tárgyat iktatnak az oktatási programba. Ezen túlmenően újonnan kidolgozott integrált tematikájú speciális kollégiumot is meghirdetnek mindkét karon, elsősorban tanárszakos hallgatók számára.

Örvendetes, hogy a Budapesti Tanítóképző Főiskola már 1983-ban kidolgozta a többéves környezetvédelmi programját, és 1986 őszén a tanítói szakon indult környezetismeret szakkollégiumi képzés.

A természettudomány kari oktatással kapcsolatban megjegyzendő, hogy a "Földtani környezetvédelem", "A környezetvédelem alapjai", "Környezet és természetvédelem", "Környezetvédelmi meteorológia" című tárgyak kari oktatása jelzi, hogy a geológus, meteorológus, térképész és geofizikus hallgatók integrált környezetvédelmi ismereteken túlmenően önálló előadások keretében is megismerkednek a környezetvédelem fontos kérdéseivel.

Továbbá a biológus és vegyész szakokon különböző tantárgyak (ökológia, hidrobiológia, analitika, technológia stb.) keretében integráltan oktatják a környezetvédelem legfontosabb, elsősorban szorosan a szakmához tartozó kérdéseit, sőt azok jogi és közgazdasági vonatkozásait is.

Az erdőmérnökképzés keretében Sopronban jelentősnek tartom a "Környezetvédelem, tájrendezés", illetve "Környezetgazdálkodástan" című tárgyakat.

## 4. táblázat

Veszprémi Egyetem Környezettan szak. Kiegészítő tanári képzés tanterve

Tantárgyak	Félévek						Óraszámok			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Ea.	Gy.	L.	Össz.
1. Matematika	4K+2	2K+2					86	58	—	144
2. Számítástechnika			0+2Gy	0+2Gy			—	58	—	58
3. Fizika		2K+0	0+2L				30	—	28	58
4. Környezeti kémia				2K+0			30	—	—	30
5. Általános és szerves kémia	1+1Gy	1K+1+4L					29	29	60	118
6. Fizikai kémia			2A+0	2K+0	0+2L		58	—	28	86
7. Szerves kémia		2A+0	2K+0	0+2L			58	—	30	88
8. Analitikai kémia			4K+0	0+2L			56	—	30	86
9. Biokémia, toxikológia						3ÁV+3	45	45	—	90
10. Civilizációs ártalmak (kv.rends.)				2K+0	2Sz+2Gy		58	28	—	86
11. Technikai környezetvédelem						4K+2	60	30	—	90
12. Természet- és tájvédelem		0+2A					—	30	—	30
13. Természeti erőforrások (Világ helyz.)			2K+2				28	28	—	56
14. Környezetvédelem szervezése és jogi kérdések					2K+2		28	28	—	56
15. Speciális kollégiumok					3A+2L	2K+0	72	—	28	100
16. Biológia, általános ökológia	3K+2						42	28	—	70
17. Körny.tanítás módszertana					1+2Gy	1+2Gy	29	58	—	87
18. Iskolai gyakorlat					0+5Gy	0+5Gy	—	145	—	145
19. Szakdolgozati labor					0+5	0+5	—	—	145	145
20. A pszichikum struktúrája és működése	2K+2Gy						28	28	—	56
21. Ünismereti gyakorlat	0+1	0+1					—	29	—	29
22. A tanítás-nevelés pszichológiai alapjai		2K+2Gy					30	30	—	60

23. A nevelés és oktatás elmélete			2+2Sz				28	28	—	56
24. Nevelési szituációs gyakorlat			0+1Gy				—	14	—	14
25. Mikrotanítási gyakorlat				0+1Gy			—	15	—	15
26. Folyamatelemző és eredményfeltáró mérés				1+1Gy			15	15	—	30
27. Neveléstörténet				2K+0			30	—	—	30
28. Számítógépes szövegszerkesztés	0+2Gy						—	28	—	28
29. Filozófiatörténet	1+1Gy	1K+1					29	29	—	58
30. Általános és nevelésszociológia			2K+1				28	14	—	42
31. Politológia				2K+1			30	15	—	45
32. Oktatásgazdaságtan				1K+0			15	—	—	15
33. Spec. kollégium				0+2Gy			—	30	—	30
34. Angol nyelv	0+4Gy	0+4Sz					—	116	—	116
35. Második nyelv			0+4Gy	0+4Sz			—	116	—	116
Összesen (heti óraszám)	26	27	28	27	28	27	942	1072	349	2363
Félév végi követelmény	3K,5Gy	5K,1Gy 2A,1L, 1Sz	4K,3Gy 1Sz,3L	6K,4Gy 1Sz,2L	1K,3Gy 1A,2L 1Sz	2K,2Gy 2ÁV	Ebből: Körny.tan.: 1623 óra Pedagógia: 318 óra Társ.tud.: 190 óra Nyelv: 232 óra			
							Összesen: 2363 óra			

Spec. Kollégium: 5. félév: Mikrobiológia  
6. félév: Körny. gazdaságtan

23. Szigorlatok: 21+22+23 tárgyból

Államvizsgák: Angolból 1. év végén;  
2. nyelvből 2. év végén;  
9. Biokémia, toxikológia; 16. Biológia, ált. ökológia és 15. Mikrobiológia 3. év végén.

## Környezeti továbbképzés a felsőoktatásban

A posztgraduális képzés területén értük el hazánkban talán a legjelentősebb eredményeket. A pedagógus-, vegyész-, biológus-, közgazdász-, jogász-, mérnök- és agrármérnök-képzésben mindenütt van több-kevesebb lehetőség akár tanfolyami, akár szervezett posztgraduális diplomát adó környezet- és természetvédelmi továbbképzésre, így pl. az Eötvös Loránd Tudományegyetemen a humán-ökológus, a Kossuth Lajos Tudományegyetemen az agro-ökológus szakokon.

Az ELTE TTK Környezetvédelmi intenzív továbbképzést (120 órában) indított a természettudományi szakokon végzett tanárok számára. Biológia szakos tanárok számára "Ökológia" szakirány keretében speciális tanártovábbképzés folyik.

A közgazdászok és jogászok továbbképzésére figyelmet fordítanak a karok, továbbá a jogi, illetve közgazdasági továbbképző intézetek. Elsősorban az önkormányzatok és az államigazgatás munkatársai számára gyümölcsöző az Államigazgatási Főiskola Környezetvédelmi szakosító továbbképzésén a részvétel.

Az okleveles mérnökök részére lehetőség van környezetvédelmi továbbképzésre részben rövid tanfolyamokon, részben munka mellett kétéves továbbképzéssel. Utóbbin eredményes tanulás, vizsgák, sikeres diplomamunka-védés és államvizsga után okleveles környezetvédelmi szakmérnök lesz az okleveles mérnök.

A környezetvédelmi szakmérnökképzés 1974 elején indult a Budapesti Műszaki Egyetemen és a Veszprémi Egyetemen, majd egy év múltán a Miskolci Egyetemen is. A képzés -- mint ismeretes -- négy félév időtartamú, munka mellett folyik. Hasonló megoldású a továbbképzés az Erdészeti és Faipari Egyetemen is Sopronban, ahol Környezetvédő és Tájérendező szak működik, Gödöllőn az Agrártudományi Egyetemen a Mezőgazdasági Környezetvédelmi szakon, a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetemen a Táj- és Környezetrendezési szakon, valamint Keszthelyen a Georgikon Karon a Természetvédelmi szakmérnöki szakon.

A három műszaki egyetemen különböző a képzés felépítése. A Miskolci Egyetemen elsősorban a bányászat, a kohászat, a tüzeléstechnika, a Veszprémi Egyetemen a vegyipari környezet védelmére orientált a továbbképzés. A BME a képzési idő első felében általános, komplex tananyagok tárgyalására összpontosítja a képzést, majd ezt követően levegőtisztaság-, vízminőség-védelmi, zajcsökkentési ágazatokra osztott környezetvédelmi oktatást nyújt (5. és 6.

5. táblázat

Budapesti Műszaki Egyetem környezetvédelmi szakmérnöki szak  
vízminőségvédelmi ágazatának tanterve

TANTÁRGYAK	Órák száma félévenként (elmélet + gyakorlat) Félév végi követelmények: v = vizsga, g = gyakorlati jegy, a = aláírás			
	I. évfolyam		II. évfolyam	
	tanulmányi félévek			
	1.	2.	3.	4.
Környezetvédelem alapjai	48+0v			
Természetvédelem	24+0v			
Ipartelepítés—ipari építés	12+12va			
Városépítés, városrekonstrukció	24+0v			
Számítástechnika	12+12g			
Ember és környezete		36+0v		
Biológia—ökológia		36+0v		
Radioaktív szennyezések és elhárításuk		24+24vg		
Hulladékok ártalmatlanítása és hasznosítása		24+0v		
Víz kémia és -technológia			12+12v	
Műszaki mikrobiológia			12+12v	
Vízminőség-védelem, vízminőség-szabályozás			24+0v	
Vízvizsgálatok			24+36v	
Szennyvíztechnológia			12+0a	24+48vg
Ipari és mezőgazdasági szennyvizek elhelyezése				24+0v
Vízgyártási rendszerek optimalizálása				12+0a
Vízvédelem jogszabályai				12+0v
Választható kötelező tárgy				24+0v
Záródolgozat				a
Összesen:	120+24	120+24	84+60	96+48

Az államvizsga tárgyai: 1. Környezetvédelem alapjai  
2. Szennyvíztechnológia  
3. Vízminőség-védelem, vízminőség-szabályozás

táblázat). Az agrárfelsőoktatási és erdészeti egyetemeken a szakok elnevezésének megfelelő tematikájú a továbbképzés.

1992. februárban környezetvédelmi analitikai kémiai szakmérnöki ágazat is indult a Budapesti Műszaki Egyetemen.

A környezetvédelmi szakmérnökképzés eredményeként hazánkban 1974 óta ezernél több szakember szerzett ilyen oklevelet.

6. táblázat

Budapesti Műszaki Egyetem környezetvédelmi szakmérnöki szak  
 levegőtisztaság-védelmi ágazatának tanterve

TANTÁRGYAK	Órák száma félévenként (elmélet + gyakorlat) Félév végi követelmények: v = vizsga, g = gyakorlati jegy, a = aláírás			
	I. évfolyam		II. évfolyam	
	tanulmányi félévek			
	1.	2.	3.	4.
Környezetvédelem alapjai	48+0v			
Természetvédelem	24+0v			
Ipartelepítés—ipari építés	12+12va			
Városépítés, városrekonstrukció	24+0v			
Számítástechnika	12+12g			
Ember és környezete		36+0v		
Biológia—ökológia		36+0v		
Radioaktív szennyezések és elhárításuk		24+24vg		
Hulladékok ártalmatlanítása és hasznosítása		24+0v		
Légszennyező anyagok terjedése			24+0v	
Légszennyezettség vizsgálata			24+48v	
Ipari levegőtisztaság-védelem			24+0v	36+36vg
Tüzelőanyagok égéstermékei			24+0v	12+12v
Levegőtisztaság-védelem szabályozási rendszere				24+0v
Választható kötelező tárgy				24+0v
Záródolgozat				a
Összesen:	120+24	120+24	96+48	96+48

Az államvizsga tárgyai: 1. Környezetvédelem alapjai  
 2. Ipari levegőtisztaság-védelem  
 3. Tüzelőanyagok égéstermékei

A környezetvédelem szempontjából jelentős a BME Építőmérnöki Karán a több mint két évtizede folyó vízellátás és csatornázás szakmérnöki szak, amely két évenként indul mintegy 35 fővel és a vízgazdálkodási-környezetvédelmi szakmérnök képzés is (7. táblázat).

A Veszprémi Egyetemen 1985-ben indult a másodnyersanyag-hasznosító szakmérnök képzés. Az elsődleges nyersanyagok fogyása, az ebből következő állandó drágulás, növekvő importigény, továbbá környezetünk fokozódó szennyeződése parancsolóan írja elő a hulladékok és másodnyersanyagok kérdésének összefoglaló műszaki-gazdasági-ökológiai ártértékelését, amely szükségessé teszi a továbbképzés keretében ilyen szakemberek képzését.

7. táblázat

Budapesti Műszaki Egyetem Építőmérnöki Kar  
vízgazdálkodási és környezetvédelmi szakmérnök-képzés tanterve

TANTÁRGYAK	Órák száma félévenként (elm. + gyak.) Félév végi követelmények: v = vizsga, g = gyakorlati jegy, a = aláírás			
	I. évfolyam		II. évfolyam	
	tanulmányi félévek			
	1.	2.	3.	4.
Matematika és modellezés	18v	18v		
Alkalmazott számítástechnika	18v	36v,0v		
Vízészlet-gazdálkodás	18v	18v		
A környezetvédelem alapjai	18v			
Vízjog	18v			
Környezetgazdálkodás		18v		
Települések környezetvédelme			18v	18v
Hulladékgazdálkodás			18v	18v
Vízminőség-szabályozás			18v	18v
*Választható tantárgy:			18v	18v
Környezeti hatásvizsgálatok				
Környezeti információs és mérőrendszerek				
Ökológia				
**Választható tantárgy:			18v	18v
a vízépítő vagy az építőmérnöki szak- mérnöki szakon oktatott bármely tantárgy				
Összesen:	90	90	90	90

Az államvizsga tárgyai: 1. Vízhminőség-szabályozás  
2. Települések környezetvédelme  
3. Választható tárgy

A BME-n 1988-ban elkészültek a gazdasági mérnök-képzés (továbbképzés) keretében az anyag- és hulladékgazdálkodási ágazat tantervei. Keszthelyen az "Agrárkémiai-környezetvédelmi" szakot szervezik.

Megkezdődött az üzemmérnökök (hároméves képzési idejű főiskolai képesítésű mérnökök) környezetvédelmi szaküzemmérnök-képzése. A Budapesti Műszaki Egyetemen a tanterv felépítése hasonlít a szakmérnök-képzéshez, itt is az első évben a képzés közös, a második évben ágazatokon tanulnak tovább a hallgatók. Jelenleg a levegőtisztaság-védelmi, vízminőség-védelmi és zajcsökkentési ágazatok működnek.

8. táblázat

Pollack Mihály Műszaki Főiskola  
csatornázás-szennyvíztisztítás szaküzemélnök szak tanterve

Tantárgy megnevezés	Összes óraszám	félévi óraszámok							
		1		2		3		4	
		ea	gy	ea	gy	ea	gy	ea	gy
Vízgazdálkodás alapjai – vízgazdálkodás – hidraulika – számítástechnika	60	12	12 V	12	12	12	– V		
Szennyvízkémia, szennyvízbiológia	56	24	12 V	12	8 V				
Csatornázás	60	12	24 V	12	12 V				
Szennyvíztisztítás	56			16	12 V	16	12 V		
Műszeres vizsgálatok	32					–	32 V		
Irányítástechnika	28							12	16 V
Településgazdaság, környezetvédelem	24							24	– V
Vezetési és gazdasági ismeretek	24							16	8 V
Kötelezően választható <sup>*</sup> – ipari szennyvíztisztítás – szennyvíziszap-kezelés és -hasznosítás }  – település hidrológia } – szennyvízgépészet }	44					16	8 V	12	8 V
Óraszámok összesen:	384	48	48	52	44	44	52	64	32
		96		96		96		96	

\*Félévenként egy-egy tantárgy felvétele kötelező.

V = vizsga.

Az Ybl Miklós Műszaki Főiskolán megszervezték a környezetvédelmi technika és technológia, illetve a közműfenntartási-környezetgazdálkodási szaküzemélnöki szakot, a Pollack Mihály Műszaki Főiskolán, Pécsen a környezet-



védelmi, Baján a vízellátás, valamint a csatornázás—szennyvíztisztítás elnevezésű szaküzemtechnikus-képzést (8. táblázat).

Tervezik a környezetvédelmi szaküzemtechnikus szakot a győri Széchenyi István Műszaki Főiskolán és Szarvason a Debreceni Agrártudományi Egyetem Mezőgazdasági Víz- és Környezetgazdálkodási Karán, valamint most dolgozzák ki e szak tantervét a Bánki Donát Gépipari Műszaki Főiskolán.

A hazai felsőoktatásban a tantárgyi oktatáson kívül számos doktorandusz kutatási témája, szigorló hallgató diplomatervének, diplomamunkájának, szakdolgozatának témája környezetvédelmi. Örvendetes, hogy számos egyetemi hallgató ilyen témakört választ tudományos diákköri dolgozatának is.

A környezettudomány és környezeti mérnökség terén angol nyelvű egyéves képzés indult 1992 januárjában Budapesten, az Európai Közösség TEMPUS projektje szervezésében és finanszírozásában, amelynek sikeres elvégzésével "európai master fokozat" érhető el a környezettudomány és környezeti mérnökség terén. A tanfolyam irányítója az International Centre for Technical Research, London. Az előadásokat neves nyugat- és dél-európai egyetemek tanárai, a Magyar Tudományos Akadémia több tagja, az Eötvös Loránd Tudományegyetem, a Budapesti Műszaki Egyetem és a Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Központ szakemberei tartják. Az egyes tantárgyak gyakorlati foglalkozásokat is előírnak. A tanfolyamon már egyetemi oklevéllel és megfelelő angol nyelvtudással rendelkezők vehetnek részt. A legjobbak részére a master fokozat után PhD. fokozat megszerzése lehetőségét is biztosítják a projektben részt vevő külföldi egyetemek.

Összefoglalva megállapíthatjuk, a kémikusok, a magyar oktatásügy idejében felismerte a környezet megóvásával kapcsolatos kihívást és idejében pozitíven reagált rá. Feladatait igyekezett — vitái mellett — jól megoldani, amit az előadásban elhangzott eredmények is igazolnak.



## ELŐADÁSOK

### REAKCIÓRENDSZEREK KINETIKÁJÁNAK SZÁMÍTÓGÉPES VIZSGÁLATA\*

TURÁNYI TAMÁS

(MTA Központi Kémiai Kutatóintézete; H-1525 Budapest, Pf. 17)

Érkezett: 1992. június 1-jén

#### Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a reakciókinetikai ismeretek ugrásszerűen gyarapodtak. Leggyorsabban a gázfázisú reakciók vizsgálata fejlődött. Közvetlen módszerekkel igen sok reakció sztöchiometriáját és sebességi együtthatóját határozták meg, és olyan elméleteket dolgoztak ki, amelyek segítségével kísérletileg még nem vizsgált reakciók sebességi együtthatóit lehet kiszámolni vagy kísérletileg mért sebességi együtthatókat lehet más hőmérséklet- és nyomástartományba extrapolálni. A kinetikai ismereteket összefoglaló cikkekben, könyvekben és számítógépes adatbázisokban gyűjtötték össze. Például az USA Szabványügyi Hivatalának számítógépes adatbázisa /1/ még a mai, nem teljesen feltöltött formájában is 3500 speciesz 6900 reakciójára tartalmaz mintegy 20 000, főképpen mérési adatot.

A kémiai kinetikai ismeretek bővülésével párhuzamosan a számítástechnikai lehetőségek is gyorsan javultak. Napjainkban egy személyi számítógépnek akkora a teljesítménye, mint néhány évvel azelőtt egy nagy számítógépnek volt. Gyors algoritmusokat találtak a kémiai kinetikában gyakori ún. merev differenciálegyenletek numerikus megoldására. Olyan szimulációs programcsomagok hozzáférhetők, amelyek a kémiai egyenletek és a sebességi információ alapján felállítják a kinetikai differenciálegyenlet-rendszert és numerikus megoldását adják a rendszerben lezajló koncentráció változásoknak.

Mindezeket a lehetőségeket ki is használták. Például Derwent és munkatársai az ózon és egyéb másodlagos szennyezőanyagok keletkezését a szabad levegőben 384 speciesz 684 reakciójával írták le /2/. A normál heptán égését

\*Az MTA Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülésén elhangzott előadás.

leíró mechanizmus 620 specieszt és 2400 reakciót tartalmaz. Ennek a mechanizmusnak a szimulációja 20 percet igényelt egy IBM 3090-s számítógépen /3/. Úgy tűnik tehát, hogy legalábbis a térbelileg homogén kémiai reakciók kinetikájának modellezése problémamentes. Azonban még ha sikerül is megbízható mechanizmust előállítani, akkor is további problémák merülnek fel.

A kinetikai modellezést fel lehet használni valós idejű vegyipari folyamat irányítására. Például ha egy reaktorban propán pirolízis zajlik, számítógépet lehet használni arra, hogy a termelést optimalizálja a pirolízis kinetikai modellje ismeretében. A számítógépnek esetleg néhány tíz másodpercenként be kell avatkoznia a reaktor működésébe és ez csak akkor lehetséges, ha a kinetikai modell megoldása is csak néhány másodpercet vesz igénybe.

Egy kémiai reakciót térbelileg homogénnek tekinteni mindig csupán közelítés. Nagyon sok esetben, mint például a jól kevert reaktorok esetén ez a közelítés megalapozott. Számos gyakorlati probléma van azonban, amely esetén nem lehetséges térbelileg homogénnek tekinteni a reakciórendszert. Ilyen például a levegőszennyezés terjedésének modellezése vagy a lángok leírása. Ezekben az esetekben a térbelileg inhomogén rendszert több ezer, térben homogén kis cellával közelítik. Ennek következtében a szimulációs idő még akkor is több nagyságrenddel nőne, ha nem kellene a cellák közötti anyag- és energiátanszportot számolni.

A reakciómechanizmusok felírásának és a kinetikai szimulációknak egyik célja az, hogy közelebb jussunk a jelenség lényegének megértéséhez. A több száz vagy több ezer reakciót tartalmazó mechanizmusok azonban inkább elfedik egy jelenség lényegét, semmint közelebb vinnének a kémiai lényeg feltáráshoz.

A problémák fenti listája meghatározza a feladatokat. A reakciómechanizmusok redukciója szükséges a folyamatirányítási modellekhez, a térbeli szimulációk modellekhez, és hozzásegít a mechanizmusok megértéséhez a felesleges reakciók eltüntetésével. Mechanizmus redukció alatt olyan részmechanizmus vagy átalakított mechanizmus keresését értjük, amely az általunk fontosnak tekintett specieszek koncentrációjára a teljes modellel közel egyező szimulációs eredményt ad.

A reakciókinetika fejlődése során számos olyan fogalom alakult ki, amely segít a reakciómechanizmusok megértésében. Ezeket a fogalmakat csak kis mechanizmusok esetén alkalmazták eddig. Ezeknek a fogalmaknak olyan értelmezését kell találni, amely segítségével pl. a sebességmeghatározó lépés vagy a kinetikai lánchossz fogalma továbbra is alkalmazható nagy méretű reakciómechanizmusok esetén is.

## A specieszek fontossága

Egy reakciómechanizmus számos speciesze közül általában csak néhány speciesz koncentráció–idő görbéire vagyunk kíváncsiak. Ezek azok a specieszek, amelyeknek a koncentrációja mérhető vagy amelyek gyakorlati szempontból fontosak. Ezeket a megkülönböztetett specieszeket fontos specieszeknek fogjuk nevezni. A fontos specieszek mellett vagy helyett lehetnek egy reakciónak olyan fontos kvantitatív tulajdonságai is, amelyeket szintén fontosnak tartunk. Ilyen fontos tulajdonság például egy oszcilláló reakció periódushossza. A reakciómechanizmusokban a fontos specieszekon kívül általában vannak szükséges specieszek is. Ezen specieszek koncentráció–idő görbéinek a számolására is szükség van a fontos specieszek koncentrációja és/vagy a fontos tulajdonságok reprodukálására. Egy reakciómechanizmusban levő minden egyéb speciesz felesleges.

Két módszert javasoltunk a felesleges specieszek azonosítására /4/. Az első módszer szerint egy speciesz felesleges, ha a fogyasztó reakcióinak elhagyása nem változtatja meg a fontos specieszek koncentrációit és a fontos tulajdonságokat. További felesleges specieszek azonosíthatók a fogyasztó lépések és a gyors termelő lépések egyidejű elhagyásával.

A másik módszer a normált Jacobi-mátrixelemek négyzetösszegének kiszámításán alapul:

$$B_i = \sum_{n=1}^N (\partial \ln f_n / \partial \ln c_i)^2 \quad (1)$$

Ez a szám azt mutatja meg, hogy az  $i$ -edik speciesznek milyen szoros a kapcsolata  $N$  specieszszel. Ez az  $N$  speciesz lehet például a fontos specieszek csoportja. Ez a szám egy speciesz koncentráció változásának csak a közvetlen kapcsolatát mutatja más specieszek koncentrációváltozási sebességével, ezért egy iterációs módszerrel kell meghatározni az összes szükséges specieszt.

Itt már feltűnik az első olyan parciális differenciálhányados, amelyet érdemes kiszámolni a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer alapján. Ez a differenciálegyenlet-rendszer változók szerinti Jacobi-mátrixa:  $J = \{\partial f_i / \partial c_j\}$ . Ez analitikusan számolható, és valamennyi merev differenciálegyenlet megoldó program automatikusan számolja.

## A reakciók fontossága

A reakciók fontosságát kétféleképpen is lehet értelmezni /5/. Lehet azt vizsgálni, hogy a sebességi együttható kis megváltozása a számolt eredmények mekkora megváltozását okozza. Az ilyen vizsgálattal egy reakció hangolási fontosságát lehet meghatározni. Egy másik értelmezés szerint egy reakció akkor fontos, ha az elhagyása a számolt eredmények jelentős megváltozását okozza.

A  $j$ -edik reakció hangolási fontosságát a  $\partial c_i / \partial k_j$  parciális differenciáhányados mutatja meg. Ez annak a mérőszáma, hogy a  $j$ -edik sebességi együttható kis megváltozása a  $t_1$  időpontban az  $i$ -edik speciesz koncentrációjára mekkora hatást gyakorol a  $t_2$  időpontban.

Az  $S = \{\partial c_i / \partial k_j\}$  mátrixot lokális koncentráció érzékenységi mátrixnak nevezik. A legegyszerűbben véges differencia módszerrel számítható ki. Ekkor a kinetikai differenciálegyenlet-rendszert megoldják  $t_0$ -tól egy  $t_2$  időpontig, majd a megoldást újrakezdi a  $t_0$  időponttól, de a  $t_1$  időpontban a  $k_j$  sebességi együtthatót kissé megváltoztatják. Az eredeti és a perturbált megoldás  $t_2$  időpontbeli különbsége alapján differenciáhányados képzésével számolható a lokális koncentráció érzékenységi mátrix  $k_j$  sebességi együtthatóhoz tartozó oszlopa. Ennek a mátrixnak még számos más, kifinomultabb, pontosabb és kevesebb számítógépidőt igénylő számítási módja van, ezek összefoglalása például az /5/ cikkben található.

A lokális koncentráció érzékenységi mátrix egy eleme tehát azt mutatja meg, hogy egyetlen paraméter megváltoztatása mekkora hatással van egyetlen speciesz koncentrációjára. A gyakorlatban azonban egyszerre több speciesz koncentrációját figyeljük, például azért, mert több fontos specieszünk van. Ráadásul gyakran az egyedi paraméter hatások figyelése helyett érdekesebb azt vizsgálni, hogy több paraméter együttes megváltoztatása milyen hatást vált ki. Paramétercsoportok hatását specieszcsoportok koncentrációjára az érzékenységi mátrix főkomponens analízisével vizsgálhatjuk.

## A főkomponens analízis

Ahhoz, hogy megvizsgáljuk, milyen hatással van egy paraméter megváltozása egyszerre több speciesz koncentrációjára, be kell vezetnünk egy célfüggvényt. A célfüggvény például a következő alakú lehet:

$$e = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i [(c_i^* - c_i)/c_i]^2, \quad (2)$$

ahol  $c_i$  az eredeti és  $c_i^*$  a perturbált koncentráció–idő görbe.

Kimutatható /6/, hogy ez a célfüggvény jól közelíthető az alábbi függvényvel:

$$e(\alpha) \approx \bar{e}(\alpha) = (\Delta\alpha)^T \tilde{S}^T \tilde{S} (\Delta\alpha), \quad (3)$$

ahol  $\Delta\alpha = \Delta \ln k$  a normált paraméter megváltozása,  $\tilde{S} = (\tilde{S}_1, \tilde{S}_2, \tilde{S}_3, \dots)^T$  és  $\tilde{S}_i$  a normált lokális koncentráció érzékenységi mátrix a  $t_1$  időpontban csak a célfüggvényben szereplő specieszekre vonatkozó oszlopokkal. Ez a függvény viszont az  $\tilde{S}^T \tilde{S}$  mátrix sajátértékei és sajátvektorai ismeretében az alábbi alakra alakítható át:

$$\bar{e}(\alpha) = \sum_{j=1}^m \lambda_j (\Delta\psi_j)^2, \quad (4)$$

ahol  $\Delta\psi = U^T \Delta\alpha$ ,  $\lambda$  a sajátértékek vektora és  $U$  a sajátvektorok mátrixa. Ebből a képletből látható, hogy az  $U$  sajátvektorok megmutatják, hogy melyek az együtt ható paraméterek, tehát milyen paramétercsoportok határozzák meg a célfüggvényben szereplő specieszek koncentrációváltozását. A  $\lambda_j$  sajátértékek megadják a paramétercsoportok fontosságát. Ha a célfüggvényben a fontos specieszeket tüntetjük fel, a főkomponens analízis alapján megkapjuk azt, hogy mely paramétereket vagy paraméterkombinációkat kell pontosan ismernünk ahhoz, hogy reális szimulációs eredményeket kapjunk.

### Reakciómechanizmusok redukciója

A felesleges reakciók az előbbi módszerrel analóg módon, az  $F = \{\partial f_i / \partial k_j\}$  mátrix főkomponens analízisével határozhatók meg úgy, hogy a célfüggvényben a fontos és szükséges specieszeket tüntettük fel. Ekkor a nagy sajátértékű paramétercsoportok nagy sajátvektor elemű tagjai a fontos, nem elhagyható reakciókat fogják adni. Az  $F = \{\partial f_i / \partial k_j\}$  mátrixot a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának analitikus deriválásával állíthatjuk elő.

Edelson és Allara alkán pirolízis modellje 36 speciesz 96 reakcióját tartalmazza /7/. A szerzők fontos specieszeknek a propánt és a pirolízis fő termékeit, a  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  specieszeket tekintették. Az elő-

zökben leírt módszerrel kimutatható volt /4/, hogy a szükséges specieszek a  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7$  és a H. A fontos és szükséges specieszekkel a célfüggvényben elvégeztük az F mátrix főkomponens analízisét. A kapott redukált modell 13 speciesznek mindössze 38 reakcióját tartalmazza. A teljes és a redukált modell eltérése 0,5% körül van a fontos specieszek koncentrációját tekintve, míg a redukált modell szimulációjához szükséges számítógépidő mindössze 12%-a a teljes modell szimulációjához szükségesnek.

### A sebességmeghatározó lépés

A sebességmeghatározó lépés az egyik definíciója szerint az a reakció, amelynek sebességi együtthatójától függ a fő termék képződési sebessége /8/. Kis reakciómechanizmusok esetén ez a reakció úgy azonosítható, hogy a fő termék koncentráció változási sebességére egy képletet vezetünk le, majd megmutatjuk, hogy ebben a képletben az egyik reakció sebességi együtthatója kitüntetett helyet foglal el. Ezt a reakciót nevezzük sebességmeghatározó lépésnek.

Nagy reakciómechanizmusok esetén a fenti analitikus kifejezés származtatása általában nem lehetséges, azonban az eredeti definíciót felhasználhatjuk a sebességmeghatározó lépés megtalálására. Azt a reakciót tekintjük egy adott P termékhez tartozó sebességmeghatározó lépésnek, amelyre igaz az, hogy kis megváltozása jelentősen megváltoztatja a P termék képződési sebességét. Tehát a  $\partial(d[\text{P}]/dt)/\partial k_j$  parciális differenciálhányados számítására van szükség.

A  $\partial(d[\text{c}_i]/dt)/\partial k_j$  dinamikus sebességérzékenységi mátrix azt mutatja meg, hogy a  $k_j$  sebességi együttható kis megváltoztatása a  $t_1$  időpontban az i-edik speciesz koncentrációváltozási sebességének milyen megváltozását okozza. Ez a parciális differenciálhányados könnyen kiszámolható a lokális koncentráció érzékenységi mátrix ismeretében az alábbi képlettel:

$$d S/ dt = J S + F, \quad (5)$$

ahol  $J = \{\partial f_i / \partial c_j\}$ ,  $S = \{\partial c_i / \partial k_j\}$ ,  $F = \{\partial f_i / \partial k_j\}$ .

Tehát az algoritmus a következő. Kiszámoljuk a  $\partial(dc_i/dt)/\partial k_j$  mátrixot, majd meghatározzuk a mátrix normált alakját. Megvizsgáljuk a normált mátrix P termékhez tartozó sorát. Amennyiben az egyik elem sokkal nagyobb, mint a többi, úgy az ahhoz tartozó reakció a P termék sebességmeghatározó lépése.

Ez az eljárás általánosabb, mint a klasszikus módszer volt. Hagyományosan azt tételezik fel, hogy minden mechanizmusnak csak egy fontos terméke



van, így egy mechanizmusban csak egyetlen sebességmeghatározó lépés lehet. A fenti eljárással minden termékhez lehet találni egy sebességmeghatározó lépést, sőt ugyanahhoz a termékhez a reakció különböző szakaszaiban különböző sebességmeghatározó lépés is tartozhat.

### A kinetikai lánchossz

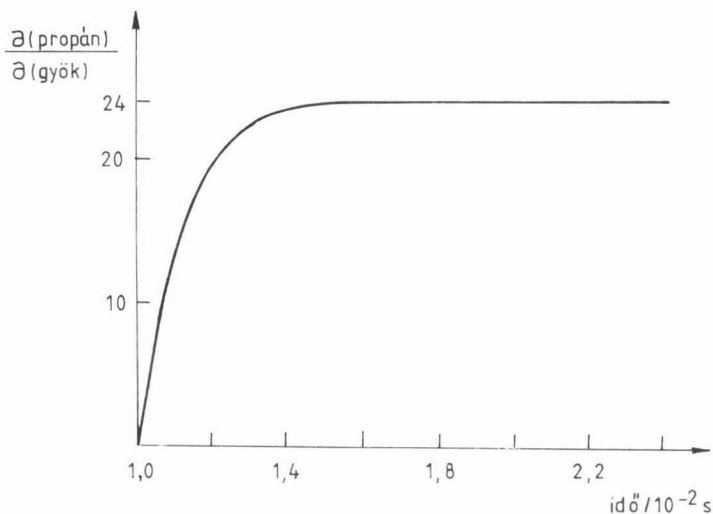
A kinetikai lánchossz az egyik definíciója szerint az elreagált reaktáns molekulák számának és az inicializálási lépés(ek)ben keletkezett gyökök számának a hányadosa /9/. A kinetikai lánchossz is értelmezhető egy parciális differenciálhányadossal. A  $\partial[\text{termék}]/\partial[\text{gyök}]_0$  azt mutatja meg, hogy a reakció kezdetén a gyökkoncentráció kis megnövelése mekkora többlet fogyasztást okozza a reaktánsnak egy későbbi időpontban.

A  $\partial c_i / \partial c_j^0$  differenciálhányadost kezdeti koncentráció szerinti érzékenységi együtthatónak nevezik. A  $K = \{\partial c_i / \partial c_j^0\}$  mátrix azt mutatja meg, hogy az  $i$ -edik speciesz koncentrációjának kis megváltozása a  $t_1$  időpontban a  $j$ -edik speciesz koncentrációjának mekkora megváltozását okozza a  $t_2$  időpontban. Ezt a mátrixot az alábbi kezdeti érték probléma megoldásával lehet megkapni:

$$\frac{d \partial \underline{c}(t)}{dt \partial c_i^0(t_1)} = J(t) \frac{\partial \underline{c}(t)}{\partial c_i^0(t_1)} \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial \underline{c}(t_1)}{\partial c_i^0(t_1)} = I \quad (6)$$

A kinetikai lánchosszat tehát a következő módon határozhatjuk meg. Kiszámítjuk az egyik kiválasztott kiindulási anyag érzékenységet az adott anyag fogyáshoz szükséges gyök kezdeti koncentráció változására. El nem ágazó láncreakció esetén a görbe telítési görbe jellegű és a telítési számérték a kinetikai lánchossz. Elágazó láncreakció esetén a görbe folyamatosan növekszik, ebben az esetben a kinetikai lánchossz nincs értelmezve.

Az Edelson—Allara propán modellre kiszámoltuk a propán koncentráció változását a kezdeti gyökkoncentráció változás hatására. Az 1. ábrán látható görbe csaknem teljesen azonos valamennyi gyök esetén. A görbe nagyjából  $5 \times 10^{-3}$  másodperc elteltével kb. 24 telítési értéket ér el. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált körülmények között a propán pirolízis folyamat kinetikai lánchossza 24.



1. ábra. A propán fogyási sebességének megváltozása a gyökkoncentrációk kis megváltozása hatására

### A specieszek élettartama

A fotokémiában gyakran számolják a köztitermékek élettartamát. A fotokémiában alkalmazott körülmények között feltételezhető, hogy köztitermék csak elsőrendű reakciókban fogy, ezért a fotokémiai élettartamot a fogyasztó reakciók sebességi együtthatói összege reciprokaként definiálják.

A specieszek élettartama a légkörkémiában is fontos fogalom, hiszen ez mutatja meg például, hogy egy szennyezőanyag a szennyezőforrás felszámolása után mennyi idővel tűnik el a légkörből. Légkörkémiai körülmények között a specieszek önmagával való reakcióinak sebessége elhanyagolható, ezért a specieszek koncentrációváltozási sebessége felírható  $d c_i / dt = P - L c_i$  alakban, ahol  $P$  a termelő tag, míg  $L$  a fogyasztó tag együtthatója. A légkörkémi élettartamot a  $t_i = 1/L$  képletek definiálják.

Szükség van egy olyan élettartam definícióra, amely magába foglalja a fenti két definíciót a megfelelő speciális esetekben, és amely semmilyen megkötést nem tesz a mechanizmusra. Értelmezzük az élettartamot az alábbi képlettel:

$$t_i = - 1 / (\partial f_i / \partial c_i) \quad (7)$$

Könnyen belátható, hogy az a definíció azonos eredményre vezet a fenti speciális esetekben és ugyanakkor tetszőleges reakciómechanizmus esetén is könnyen és automatikusan számítható.

### A kvázistacionárius közelítés

A kvázistacionárius közelítést a reakciókinetika kezdetei óta használják. Elterjedt neve még a Bodenstein-elv és a QSSA, ami angol nevének rövidítése.

A kvázistacionárius közelítés szerint egy reakciómechanizmus specieszei két csoportra oszthatók: kvázistacionárius és nem kvázistacionárius specieszekre. Jelölje  $\mathbf{c}^{(1)}$  az utóbbiak,  $\mathbf{c}^{(2)}$  az előbbiek koncentráció vektorát, és jelölje  $\mathbf{f}^{(1)}$  és  $\mathbf{f}^{(2)}$  a megfelelő koncentráció változási sebességeket. A  $\mathbf{c}$  és  $\mathbf{f}$  vektorok felbontásának megfelelően a Jacobi-mátrixot is négy blokkra oszthatjuk:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{(11)} & \mathbf{J}^{(12)} \\ \mathbf{J}^{(21)} & \mathbf{J}^{(22)} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

ahol  $\mathbf{J}^{(ab)} = \partial \mathbf{f}^{(a)} / \partial \mathbf{c}^{(b)}$ ,  $a = 1, 2$ ;  $b = 1, 2$ .

A kvázistacionaritási elv akkor alkalmazható a  $\mathbf{c}^{(2)}$  koncentráció vektorral jellemzett specieszekre, ha a

$$\begin{aligned} d \mathbf{c}^{(1)} / dt &= \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{c}, \mathbf{k}) \\ 0 &= \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{c}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0$$

algebrai differenciálegyenlet-rendszer megoldása jó közelítéssel azonos az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a kvázistacionaritási elv nem jelenti azt, hogy a kvázistacionárius specieszek koncentrációváltozási sebessége nulla. Ebben az esetben a kvázistacionaritási elv triviális lenne. Az érdekes azonban az, hogy a QSSA akkor is alkalmazható, ha a kvázistacionárius specieszek koncentrációja jelentősen változik.

Egy QSSA speciesz jellemző koncentráció--idő görbéje nulláról indul, rövid idő alatt jelentősen változik, majd ez után az indukciós periódusnak nevezett időtartam letelte után a koncentráció változása lassabb (de nem nulla) lesz. A nem QSSA specieszek koncentráció--idő görbéjén nem különböztet-

hetünk meg ilyen szakaszokat. A kvázistacionárius közelítést általában csak az indukciós periódus letelte után alkalmazzuk. Ettől a pillanattól fogva a QSSA specieszek koncentrációját nem a kinetikai differenciálegyenlet megoldásával, hanem a (9) algebrai egyenletrendszer megoldásával számoljuk. A QSSA specieszeknek az ebben a pillanatban kétféle módon számolt koncentrációjának a különbségét pillanatnyi hibának nevezzük /10/. Ideális esetben a QSSA specieszek hibája nem okoz hibát a nem QSSA specieszek koncentrációjának számolásában. Ebben az ideális esetben a kinetikai differenciálegyenletrendszer és a (9) képlet alapján számított QSSA speciesz koncentráció görbék eltérése minden időpontban a pillanatnyi hibával egyenlő. Valójában azonban a QSSA specieszek hibája hibát okoz a nem QSSA specieszek koncentrációjának számolásánál. Mivel azonban a QSSA alkalmazásánál a kvázistacionárius specieszek koncentrációját a (kissé hibásan számolt) nem QSSA speciesz koncentrációk alapján számoljuk, a nem QSSA specieszek hibája következtében a QSSA megoldással kapott kvázistacionárius speciesz koncentrációk és a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számolt kvázistacionárius speciesz koncentrációk különbsége kissé eltér a pillanatnyi hibától a QSSA alkalmazásának kezdő pillanata után.

A QSSA specieszek pillanatnyi hibáját Frank-Kamenetskii /11/, /12/ nyomán a következőképpen becsülhetjük. A QSSA specieszek koncentrációváltzási sebességére az alábbi Taylor-sort írhatjuk fel:

$$d \mathbf{c}^{(2)}/dt = \mathbf{f}^{(2)} + \mathbf{J}^{(22)} \Delta \mathbf{c}^{(2)} + \dots \quad (10)$$

A fenti képlet bal oldalán levő koncentrációváltzási sebességeket a QSSA alkalmazása nélküli koncentráció értékeknél számoljuk, míg a képlet jobb oldalán levő mennyiségeket a QSSA specieszek kvázistacionárius koncentrációi alapján. Ennek következtében a  $\Delta \mathbf{c}^{(2)}$  a két koncentrációvektor eltérését fogja megadni, tehát a QSSA specieszek pillanatnyi hibáját. A QSSA definíciója szerint a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja nulla. Ha a Taylor-sor másod- és magasabbfokú tagjait elhanyagoljuk, az alábbi képletet kapjuk a QSSA specieszek pillanatnyi hibájának becsülésére:

$$d \mathbf{c}^{(2)}/dt = \mathbf{J}^{(22)} \Delta \mathbf{c}^{(2)}. \quad (11)$$

Ha csak egyetlen QSSA specieszünk van, akkor ez az alábbi képletnek feleltethető meg:

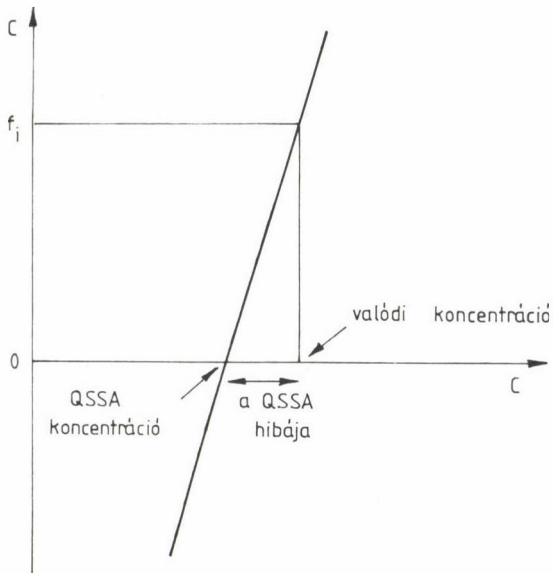
$$d c_j/dt = (\partial f_j / \partial c_i) \Delta c_i. \quad (12)$$

Ebből a hibát kifejezve:

$$-\Delta c_i = [-1 / (\partial f_i / \partial c_i)] (dc_i / dt). \quad (13)$$

Ez tehát azt jelenti, hogy a kvázistacionárius közelítés pillanatnyi hibája közel egyenlő a QSSA speciesz élettartamának és koncentrációváltozási sebességének a szorzatával. Tehát ha egy speciesz élettartama kicsi, akkor a QSSA hibája még akkor is kicsi, ha a speciesz koncentrációváltozási sebessége nagy.

A 2. ábra szemléletesen mutatja meg, hogy miért nem ellentmondás az, hogy nagy QSSA speciesz koncentráció változási sebesség, tehát nullától jelentősen eltérő  $f_i$  esetén is jó lehet a kvázistacionárius közelítés. Ha az  $f_i$  függvény meredeksége  $c_i$  függvényként nagy, tehát  $\partial f_i / \partial c_i$  nagy (vagyis az élettartam kicsi), akkor még nagy  $f_i$  esetén is kicsi a valódi koncentráció és az  $f_i = 0$  közelítéssel kapott koncentráció különbsége, tehát a QSSA pillanatnyi hibája.



2. ábra. Egy speciesz koncentráció változási sebessége mint a koncentráció függvénye.  
Ha ez a függvény meredek, a QSSA hibája kicsi

Az 1. táblázat tartalmazza a QSSA specieszek valódi és a (13) képlettel becsült hibáit abban az esetben, ha egyetlen QSSA specieszre tételezzük fel a kvázistacionaritást. Látható, hogy az Edelson-Allara propán pirolízis mo-

1. táblázat

Valódi és becsült hibák egy-egy QSSA speciesz esetén

Speciesz	Valódi QSSA hiba	Becsült QSSA hiba
CH <sub>3</sub>	2,789(-5)	2,789(-5)
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4,315(-5)	4,315(-5)
H	1,392(-4)	1,392(-4)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,812(-4)	2,812(-4)
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-4,476(-4)	-4,476(-4)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	-5,194(-3)	-5,194(-3)

dellnél  $t=10^{-2}$  s-nál a két hiba legalább négy értékes jegyre megegyezik. Ha egyszerre több specieszre alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést, például az 1. táblázatban bemutatott gyökre, akkor a hibák jelentősen eltérnek az egyenkénti QSSA hibától, azonban a (11) képlet továbbra is igen pontosan becsüli a QSSA hibáját (2. táblázat).

2. táblázat

Valódi és becsült hibák abban az esetben, ha hat specieszre egyszerre alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést

Speciesz	Valódi QSSA hiba	Becsült QSSA hiba
CH <sub>3</sub>	-9,012(-3)	-9,004(-3)
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-3,975(-3)	-3,967(-3)
H	-3,829(-3)	-3,821(-3)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-3,574(-3)	-3,566(-3)
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-3,449(-3)	-3,442(-3)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	2,812(-4)	2,810(-4)

A kinetikai számolások célja a fontos specieszek koncentrációjának pontos számolása és a fontos specieszek általában nem QSSA specieszek. Azt mondhatjuk, hogy a nem QSSA specieszek hibája általában kicsi, ha a QSSA specieszek pillanatnyi hibája kicsi. A nem QSSA specieszek  $\Delta c^{(1)}$  hibája az alábbi differenciálegyenlet-rendszerrel számolható:

$$d \Delta c^{(1)}/dt = J^{(11)} \Delta c^{(1)} + J^{(12)} \Delta c^{(2)}; \quad \Delta c^{(1)}(t_0) = 0. \quad (14)$$

## KINAL: Programcsomag reakciómechanizmusok vizsgálatára

A bemutatott módszerek megvalósítása sok programozási munkát igényel, ami alkalmazásuk hátráltatója lehet. Hogy elősegítsük a leírt módszerek elterjedését, elkészítettünk egy programcsomagot /13/, amellyel további programozás nélkül tetszőleges reakciómechanizmus vizsgálható. Ez a programcsomag alkalmas az előbbieken bemutatott valamennyi parciális differenciálhányados mátrix számolására és ezeket a mátrixokat fel is dolgozza, hogy megkönnyítse kinetikai következtetések levonását. Például az egyik program kiszámítja a sebességérzékenységi mátrixot, elvégzi a főkomponens analízisét, és javaslatot tesz a redukált mechanizmusra.

A programcsomag mérete 3050 Fortran sor, amelyből 970 a megjegyzés (comment) sor. A programokat egy IBM PC kompatibilis gépen fejlesztettük ki, de tetszőleges olyan számítógépen futtathatók, amelyen van Fortran77 fordító program. Jelenlegi formájában a programcsomag legfeljebb 50 speciesz közötti legfeljebb 90 reakcióból álló mechanizmust képes vizsgálni.

### Qui prodest?

Bizonyára vannak olyanok, akik úgy gondolják, hogy az itt bemutatott elmélet csak az összetett kémiai reakciókkal foglalkozók kis csoportját érdekelheti. Két megjegyzést szeretnék tenni, amik növelhetik az eddig bemutatottak felhasználóinak körét.

Igen sok olyan matematikai modell van, ahol a változók megváltozásának sebessége arányos a változó nagyságával. Az ilyen modelleket mind fel lehet írni tömeghatás kinetikai formalizmussal, noha természetesen semmi közülük nincs a kémiai kinetikához. Ilyen tömeghatás kinetikai modelleket alkalmaznak például a populációdinamikában vagy a közgazdasági modellezésben. Ezért mondják /14/ azt, hogy a tömeghatás kinetika a matematikai modellek egy részének metanyelvévé vált. Az ilyen modellek vizsgálatára a KINAL programcsomag minden változtatás nélkül alkalmas.

Még szélesebb azon matematikai modellek köre, amelyek ugyan nem tömeghatás kinetikaiak, de közönséges differenciálegyenlet-rendszeren alapulnak. Ekkor a KINAL ugyan változtatás nélkül nem használható, de a bemutatott parciális differenciálhányados mátrixok általában számolhatók és belőlük hasonló következtetések vonhatók le.

## Összefoglalás

Napjainkban általánossá vált a több száz, sőt több ezer kémiai reakciót tartalmazó modellek használata a reakciókinetikában, elsősorban az égések és a légkörkémiai folyamatok modellezésében. Bemutatjuk, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből származtatott különféle parciális differenciálhányados mátrixok segítségével nagy reakciómechanizmusokban is azonosíthatók a fontos reakciók és a sebességmeghatározó lépések, és új, általánosabb értelmezését lehet adni a kinetikai lánchossznak és a specieszek élettartamának. A kvázistacionárius közelítés (QSSA) egy új értelmezése alapján kifejlesztett eljárás segítségével nagy pontossággal becsülhető meg a QSSA alkalmazásából eredő hiba.

## Summary

Nowadays, the application of models comprising several hundred or several thousand chemical reactions became wide-spread in chemical kinetics especially for the description of combustion and atmospheric chemical processes. Application of partial differential coefficients, derived from the kinetic differential equation, is discussed for the identification of important reactions and rate limiting steps and for the new generalized interpretation of chain length and lifetime of species. Based on a new interpretation of the quasi-steady-state approximation (QSSA), equations were derived for the accurate estimation of the error of QSSA.

## Irodalom

- /1/ **W. G. Mallard** (ed.), NIST Chemical Kinetics Database, ver. 4.0 (1992).
- /2/ **R. G. Derwent, M. E. Jenkin**, Hydrocarbons and the long Range Transport of Ozone and PAN across Europe, Report of the Harwell Laboratory, AERE R 13816, 1990.
- /3/ **C. Chevalier, J. Warnatz, H. Melenk**, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94 (1990) 1362.
- /4/ **T. Turányi**, New J. Chem., 14 (1990) 795.
- /5/ **T. Turányi**, J. Math. Chem., 5 (1990) 203.
- /6/ **S. Vajda, P. Valkó, T. Turányi**, Int. J. Chem. Kinet., 17 (1985) 55.
- /7/ **D. Edelson, A. Allara**, Int. J. Chem. Kinet., 12 (1980) 605.
- /8/ **S. W. Benson**, The Foundations of Chemical Kinetics. McGraw-Hill, New York, 1960.
- /9/ **M. F. R. Mulcahy**, Gas Kinetics, Nelson, London, 1973.
- /10/ **T. Turányi, A. S. Tomlin, M. J. Pilling**, J. Phys. Chem., 97 (1993) 163.
- /11/ **D. A. Frank-Kamenetskii**, Zh. Fiz. Him., 14 (1940) 695.
- /12/ **T. Turányi, J. Tóth**, Acta Chim. Hung., 129 (1992) 903.
- /13/ **T. Turányi**, Comput. Chem., 14 (1990) 253.
- /14/ **P. Érdi, J. Tóth**, Mathematical models of chemical reactions. Princeton Univ. Press, Princeton, 1989.



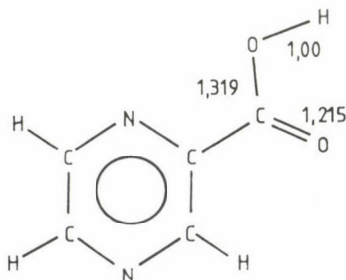
A PIRAZINSAV REZGÉSI SZÍNKÉPÉNEK ÉRTELMEZÉSE\*

BILLES FERENC

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék; 1521 Budapest, Egrý József u. 20—22.)

Érkezett: 1992. július 22-én

A pirazinsav (pirazin-2-karbonsav) aránylag egyszerű vegyület (1. ábra). A gyűrű két nitrogénjén levő szabad elektronpárok és a karboxil csoport miatt kondenzált fázisban jelentős asszociációjára lehet számítani. Emellett a karboxil csoport mozgékony protonja vándorolhat, és így tautomerek keletkezhetnek. A közeg aciditásától függően pozitív és negatív ionok is létrejöhethetnek a semleges molekulából /1/. A kölcsönhatások jelentkeznek a rezgési színeképbén is.



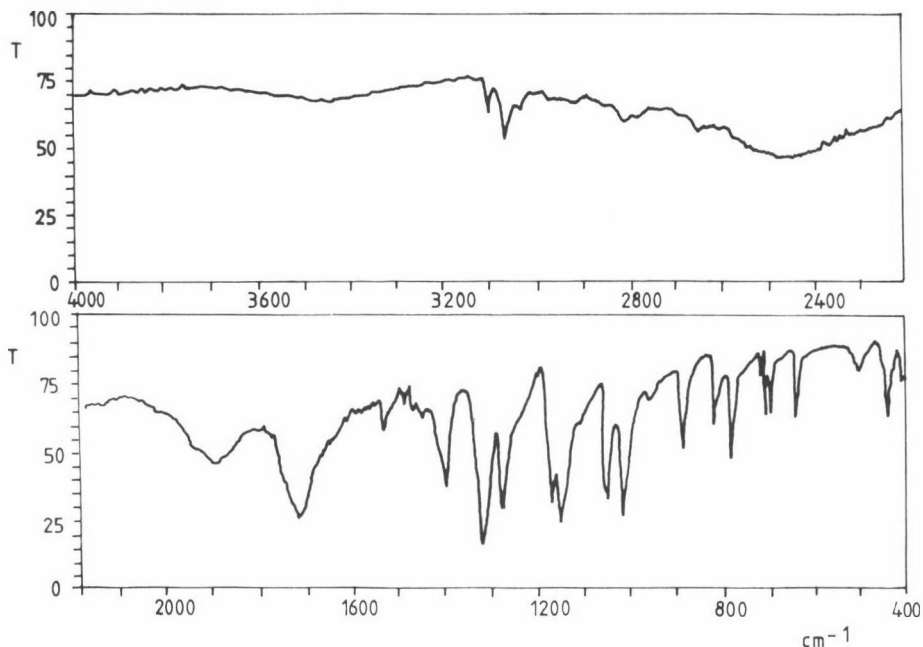
1. ábra. A pirazinsav szerkezete

A pirazinsav infravörös színeképe

A molekula infravörös és Raman színeképet először Marquez és munkatársai /2/ közölték, a molekula szerkezetét röntgendiffrakcióval Takusawaga és munkatársai /3/ határozták meg.

\*Az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Bizottság ülésén elhangzott előadás.

SPECORD 75 IR 1991.04.26  
IR SPEKTRUM NO 00058 PIRAZINSÁV



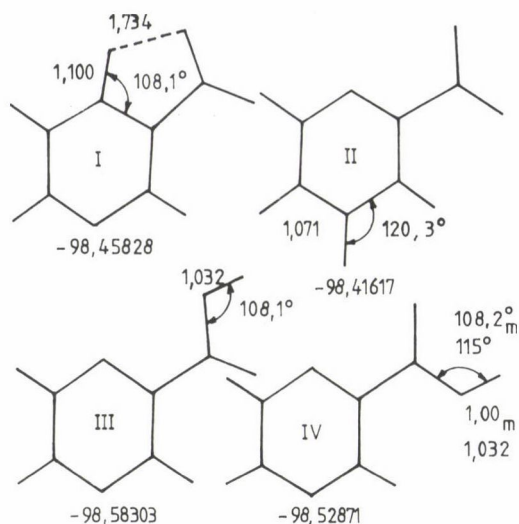
2. ábra. A pirazinsav infravörös színeke

A pirazinsav infravörös színeke a 2. ábrán látható, Zeiss Specord 75 IR spektrométerrel, számítógépes vezérléssel és adatátvétellel vettük fel, KBr pasztillában. A színeken 3000 és 2000  $\text{cm}^{-1}$  között számos kisebb és egy rendkívül intenzív, széles sáv található, 2480  $\text{cm}^{-1}$ -nél, egy közepes intenzitású 2804  $\text{cm}^{-1}$ -nél és egy gyengébb 2978  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Marquezék az intenzív sávot NH vegyértékrezgéshez, a közepes erősségűt OH vegyértékrezgéshez rendelték. Probléma ezen kívül az 1897  $\text{cm}^{-1}$ -es sáv értékelése is.

A 2480 és az 1897  $\text{cm}^{-1}$ -es sáv kétféle típusú kölcsönhatásra utal, a meghatározott szerkezet alapján viszont csak egyféle hidrogénkötés található a kristályban.

### Modellszámítások

Az asszociációhoz tartozó sávok értelmezésére CNDO szintű számításokat végzünk. A módszert a számítási lehetőségek és a további, nagy atomszámú, többszörös asszociátumokkal végzendő számítások határozták meg.



3. ábra. A vizsgált monomer, teljes energiáik (a. e.), néhány számított és mért /3/ geometriai adatuk (m)

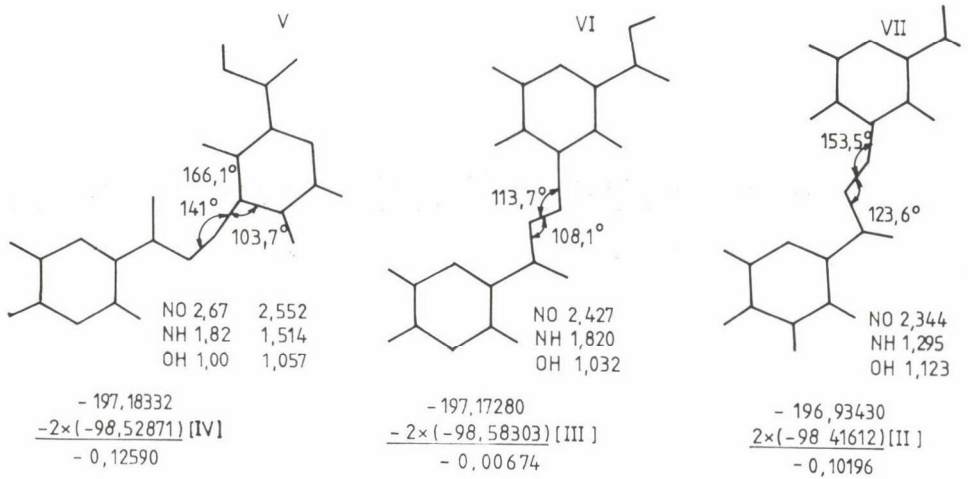
Csak sík szerkezeteket számítottunk.

Először négy monomer rezgési színeképét számítottuk (3. ábra). Az I. szerkezetben belső hidrogénhíd alakul ki, ezt mutatja a számított HO és NH kötéstávolság (1,734, illetve 1,100 Å). A II. tautomernél az NH kötéshossz 1,071 Å. A III. és IV. alakzat konformer, a számított OH kötéshosszak és COH szögek alig térnek el. A meghatározott szerkezet a IV. alakhoz hasonlít. Itt az eltérések a kísérleti és a számított szerkezet között már elég nagyok: a kísérleti OH távolság 1,00, a számított 1,032 Å, a COH szög 108,2°, illetve 115°. Az eltérések oka jelentős mértékben az, hogy a számítások izolált molekulákra vonatkoznak.

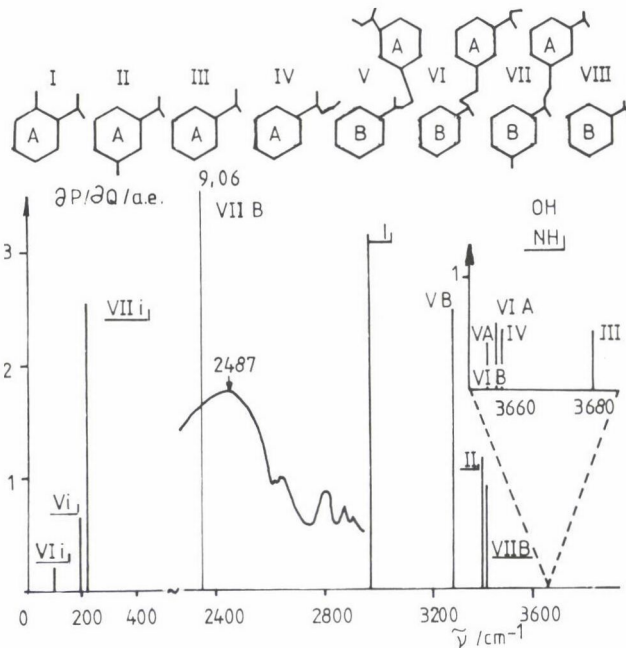
A stabilitási sorrend a számított teljes energiák alapján (a szerkezet alatti számok, atomi egységekben): III. > IV. > I. > II.

Összehasonlításuk a pirazinát anion sík konformerjét is vizsgáltuk (VIII).

Három dimer molekula rezgési színeképét számítottuk (4. ábra). Az V. forma a kísérleti szerkezethez hasonló, a VI. a IV.-ből származtatható, a VII. pedig a II.-ből. Az ábrán a kötéstávolságok Å-ben, a teljes energiák atomi egységekben vannak adva, megadtuk a számított dimerizációs energiát is. A stabilitási sorrend: V. > VI. > VII. A VII. szerkezet optimalizálását két II. típusú szerkezet egymás mellé rakásával indítottuk. A hidropoton az optimalizálás során a pillér nitrogénatomról a pillér oxigénatomra vándorolt. Ez



4. ábra. A vizsgált dimerek szerkezete, teljes és dimerizációs energiáik (a. e.), néhány a hidrogénhídhoz tartozó geometriai adatok



5. ábra. A vizsgált szerkezetek hidrogénhídjaihoz tartozó OH és NH vegyértékrezgések számított frekvenciái és dipólusmomentum deriváltjai, a kísérleti színek részletével (A, B: gyűrűk, i: kölcsönhatás)

bizonyítja, hogy a hidban a proton oxigénhez való kötődése az erősebb, és ezért a kísérleti szerkezettel összhangban és Marquezék hozzárendelésével ellentétben az infravörös színek asszociációs sávjai inkább OH, mint NH jellegűek.

A rezgési erőállandókat a teljes energiából analitikus deriválással számított erőkből numerikus deriválással határoztuk meg. A belső koordináták kilendítése néhány ezred Å, illetve radián volt. Az erőállandókat a pirazin skálafaktoraival, illetve a kémiai hasonlóság alapján skáláztuk /4/. Számítottuk a dipólusmomentumok normálkoordináták szerinti deriváltjait is. Az 5. ábrán a nyolc szerkezet számított OH és NH vegyértékrezgéseinek frekvenciáit és a hozzájuk tartozó dipólusmomentum deriváltakat tüntettük fel. Az i jelölés a kölcsönhatásra, az A és B jelek a dimerek gyűrűire utalnak. Összehasonlításként berajzoltuk az infravörös színek egy részletét. Ahol nem lépett fel asszociáció, ott a  $\nu\text{OH}$  sávok a  $3650\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  tartományba esnek és intenzitásuk kicsi. Minél erősebb az asszociáció, annál kisebb a frekvenciájuk és annál intenzívebbek (VB és VIIB). A  $\nu\text{NH}$  sávoknál a helyzet hasonló, de az

#### 1. táblázat

A vizsgált pirazinsav dimerek hidrogénhidjának néhány számított tulajdonsága

Tulajdonság	V.	VI.	VII.
NH kötéstávolság, mért /Å	1,82	—	—
szám./Å	1,51	1,82	1,30
rezg. frekv., szám./cm <sup>-1</sup>	192	101	206
erőállandó/10 <sup>2</sup> Nm <sup>-1</sup>	0,65	0,32	1,81
dip. mom. deriv./a. e.	2,53	0,21	2,58
OH kötéstávolság, mért /Å	1,00	—	—
szám./Å	1,06	1,03	1,12
rezg. frekv., szám./cm <sup>-1</sup>	3292	3660	2342
erőállandó/10 <sup>2</sup> Nm <sup>-1</sup>	6,58	7,44	4,16
dip. mom. deriv./a. e.	3,96	0,24	9,06
NHO kötésszög, mért /fok	141	—	—
szám./fok	166	114	154
rezg. frekv., szám./cm <sup>-1</sup>	54	56	—
erőállandó/10 <sup>18</sup> N	0,17	0,36	0,45
dip. mom. deriv./a. e.	2,70	0,94	—

egészen kis frekvenciáknál ( $400\text{ cm}^{-1}$  alatt) a frekvenciával az intenzitás nő (a kötéssel csökken), mutatva, hogy a kötéshossz is befolyásolhatja a dipólusmomentum derivált értékét.

Az 1. táblázat néhány, az asszociációval kapcsolatos mért és számított tulajdonságot mutat be. Az OH-csoport erőállandója és frekvenciája minden esetben nagyobb, mint az NH-csoporté. Az NHO kötésszöghöz tartozóként közölt karakterisztikus frekvenciák rezgési módjaiban a PED mátrix alapján részvétele 50% alatt van, a VII. szerkezetnél nem is lehetett ilyen frekvenciát találni. Az OH- és NH-csoportokhoz tartozó frekvenciák ennél lényegesen karakterisztikusabbak, részvételük a PED-ben 90% felett van. Az erős kölcsönhatásoknál (V. és VII.) mind a  $\nu\text{OH}$ , mind a  $\nu\text{NH}$  sávok intenzívek. A kisebb NH és nagyobb OH távolságokkal az erőállandók és a frekvenciák is közelednek egymáshoz (lásd VII.).

A számítások eredményei alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. A pirazinsav dimerek NHO hídjában az OH-kötés az erősebb.
2. Noha az ikerionos forma energiája nagyobb, mint a nem ionizált formaké, a VII. típusú polimerek előfordulása a kristályban nem zárható ki.
3. További számítások szükségesek nagyobb tagszámú ikerionos és nem ionizált modell polimereken.
4. E számítások során figyelembe kellene venni a modell molekula poláris környezetét is.

## Összefoglalás

A szilárd kristályos pirazinsav infravörös színképében számos kölcsönhatásra utaló sáv található. Modellszámításokat végeztünk négy monomer molekulán: két nem ionizált konformerem és két tautomerem, valamint három dimerem: két nem ionos és egy ikerionos szerkezeten. Optimalizáltuk a szerkezeteket, ezekkel mint referencia geometriával számítottuk a rezgési erőállandókat, a PED mátrixot, a dipólusmomentum deriváltakat és a rezgési frekvenciákat. Az eredmények arra utalnak, hogy NHO hidrogénhídban az OH kötés dominál. További számításokra van szükség a többféle kölcsönhatás felderítésére.

## Summary

There are a lot of bands in the infrared spectrum of the solid crystalline pyrazinoic acid referring to interactions. Model calculations were carried out on four monomers: two non-ionic conformers and two tautomers as well as three dimers: two non-ionic and a zwitterionic one. The structures were optimized and based on these structures as reference geometries vibrational force constants, PED matrices, dipole moment derivatives and vibrational frequencies were calculated. The results refer to the dominance of the OH bond in the NHO hydrogen bridge. Further calculations are necessary for the elucidation of the several interactions.

### Irodalom

- /1/ F. Billes: J. Mol. Liquids, 45, 39, 1990.
- /2/ F. Marquez, J. J. Marcos, J. F. Arenas, M. I. Suero: An. Quim., 83, 290, 1987.
- /3/ F. Takusawaga, T. Higuchi, A. Shimada, Ch. Tamura, Y. Sasada: Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1409, 1974.
- /4/ F. Billers, H. Mikosch: Structural Chemistry 3, 307, 1992.





A HAZAI MIKROELEM-KUTATÁS HELYZETÉRŐL  
ÖT NEMZETKÖZI MIKROELEM SZIMPÓZIUM TÜKRÉBŐL NÉZVE\*

PAIS ISTVÁN

(Kertészeti Egyetem Kémiai Tanszéke, Budapest, Villányi u. 29—31.)

Érkezett: 1992. november 2-án

A magyarországi mikroelem-kutatás — más országokhoz hasonlóan — lényegében századunk második-harmadik évtizedében kezdődött (Pais, 1981). A különböző egyetemeken és kutatóhelyeken végzett munka azonban jórészt szervezetlen volt, az egyes szakemberek között szinte alig volt együttműködés, továbbá a más országok kutatóival való kapcsolattartás is eléggé esetlegesnek mondható.

A helyzet jelentős változásáról azóta beszélhetünk, amikor a szerző kezdeményezésére — a Magyar Tudományos Akadémia Komplex Élelmiszertudományi Bizottságán belül — 1981-ben megalakult az MTA Mikroelem Munkabizottsága. A Bizottság megalakulásakor már az az elv vezette a szervezőket, hogy a mikroelem-kutatás kardinálisan interdiszciplináris terület, tehát a Bizottság tagjai között 8-9 tudományág (geokémia, talajtan, vízkémia, növénytermesztés, állattenyésztés és állatorvos-tudományok, orvostudományok, analitikai kémia, biokémia, koordinációs kémia) voltak és vannak jelen. Kezdetben bizottsági vitaülések és magyar nyelvű előadások keretében alakultak ki a résztvevők között kisebb-nagyobb mértékű közös munkák, majd 1984-ben megkezdtük az első, angol nyelven és nemzetközi részvétellel rendezett szimpózium szervezését. Az első szimpóziumot az akkori Kertészeti Egyetemen rendeztük 1984. június 6. és 8. között. A résztvevők száma kerekén 60 volt, ezen belül 20 szakember érkezett külföldről. Az elhangzott 24 előadásból 13 hazai, 11 külföldi résztvevőktől származott.

\*Elhangzott az V. Nemzetközi Mikroelem Szimpóziumon (Budapest, 1992. augusztus 26—28.).

Ezen a szimpóziumon alakult ki -- fokozatosan -- azon hazai intézmények köre, amelyek a szervezésben is, az előadások tartásában is rendszeresen közreműködtek. A teljesség igénye nélkül az alábbi intézményeket kell megemlíteni: Állatorvostudományi Egyetem (Budapest), Állattenyésztési Kutatóintézet (Herceghalom), Eötvös Loránd Tudományegyetem (Budapest), Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem (Budapest), Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet (Budapest), MTA Központi Kémiai Kutatóintézet, MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, Országos Élelmezési és Táplálkozástudományi Intézet (Budapest), Orvostudományi Egyetem (Budapest), Orvostudományi Egyetem (Pécs) és Tanárképző Főiskola (Nyíregyháza).

A második szimpóziumot 1986. június 30. és július 2. között, a harmadikat 1988. szeptember 1. és 3. között, a negyediket 1990. július 2. és 4. között, végül az ötödiket 1992. augusztus 26. és 28. között rendeztük a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetemen. Az előadások anyagát mindegyik esetben "Proceedings" formájában megjelentettük, általában 300 példányban, amelyet a résztvevőkhöz, továbbá hazai és külföldi intézetek szakembereihez juttattuk el.

A szimpóziumokon átlagosan 30%-os volt a külföldi résztvevők aránya. Az alábbiakban azokat az országokat soroljuk fel, amelyekből résztvevőink (jó részt előadók is) kikerültek. Az országok neve után zárójelben megadjuk a résztvevők számát, de úgy, hogy ha ugyanaz a személy több szimpóziumon is részt vett, akkor minden részvételt külön is számoltunk: Amerikai Egyesült Államok (5), Belgium (6), Bulgária (1), Csehszlovákia (8), Dánia (1), Egyesült Királyság (3), Finnország (5), Franciaország (1), India (1), Japán (8), Kanada (1), Lengyelország (10), Németország (10), Spanyolország (5), Svájc (1), Svédország (2) és Szovjetunió (4).

Külön ki szeretnénk emelni néhány külföldi résztvevőt, akik jelenlétükkel és előadásaikkal sokban emelték a szimpóziumok színvonalát: Domy C. Adriano professzor (USA), T. Ido professzor (Japán), J. Benton Jones professzor (USA), S. Kimura professzor (Japán), valamint M. Anke professzor (Németország), aki több hazai intézménnyel tart szoros kutatási kapcsolatot, illetve rendez 3 évenként hasonló, de szélesebb részvételű szimpóziumokat Jénában.

A szimpóziumokat jelentősnek mondható szakmai-tudományos színvonal, továbbá családias, baráti légkör jellemezte. Az előadások tematikai értékelése általánosságban szinte megoldhatatlan, így arra gondoltunk, hogy a törvényszerűen hiányos és egyoldalú értékelés helyett kommentár nélkül közreadjuk az öt szimpózium keretében elhangzott, illetőleg publikált előadások címeit

és a szerzők neveit, mert azokból a cikk olvasói sokoldalú áttekintést szerezhhetnek.

I. Szimpózium (1984):

- I. Pais: Some aspects of the development in the research of the hardly known trace elements and the importance of the interdisciplinary trace element research work.
- M. Anke, S. Szentmihályi, Á. Régius, M. Grün: Essentiality of nickel for flora and fauna.
- M. Anke, A. Schmidt, B. Groppe, H. Kronemann: Importance of arsenic for fauna.
- M. Anke, B. Groppe, H. Kronemann, E. Lösch: Importance of vanadium for ruminants.
- U. C. Gupta: Effect of some rare elements on the yield and tissue content of the elements for some crops.
- B. Groppe, M. Anke, E. Riedel: Biological essentiality of tungsten.
- M. Grün, G. Flachowsky, M. Partschfeld, M. Anke, A. Hennig: Silver-copper interaction in sheep.
- K. Soós, K. Szotyori, A. Gergely: Aluminium and fluorine content of vegetables grown in aluminium industrial areas in Hungary.
- O. Nowosielski, A. Beresniewicz, I. Mansson, L. Mansson: First approach to the problem of hardly known trace elements in Polish vegetable production.
- S. Szentmihályi, M. Anke, Á. Régius: The importance of lithium for plant and animal.
- M. Szilágyi, M. Anke, S. Szentmihályi: The effects of lithium-deficiency on the metabolism of goats.
- M. Szilágyi, S. Szentmihályi, I. Balogh, A. Sári: Pathobiochemical and pathophysiological effects of lithium on piglets.
- Á. Régius, M. Anke, H. Kronemann, S. Szentmihályi: Cadmium content and influence of cadmium contamination in plants and animals.
- I. Balogh, M. Szilágyi, S. Szentmihályi, M. Oberna: Toxicomorphological investigation of the heart muscle, lung, brain, liver and kidney tissues in lithium fed mini-pigs.
- I. Balogh, M. Szilágyi, S. Szentmihályi: Nickel cytochemistry, possibilities in the human and in the veterinary pathology.

- A. S. Szabó, B. Kiss, M. Liszonyi-Gacsályi: Investigation of Sr-content of biological samples.
- M. Fehér, Kl. Papp, I. Pais: New results in the application of titanium-ascorbate as a plant-conditioning product.
- J. Bokori, B. Nagy, I. Pais: Application of titanium-ascorbate in animal feeding.
- Á. Tóth, E. Farkas, Gy. Deák, F. Kiss, I. Pais: The interaction of titanium-ascorbate with herbicides.
- A. Czekalski, M. Dryjanska, M. Urbanski, I. Pais: The effect of titanium on the plant-mass production of maize and tomato.
- S. Kimura, M. Kawamura, N. Shudo, I. Pais: Nutritional studies on titanium ascorbate.
- E. Kőrös: Silicon in the biological systems.
- D. C. Adriano: Sources, essentiality and biogeochemical cycling of trace elements.

#### II. Szimpózium (1986):

- D. C. Adriano, M. Elrashidi, A. L. Page, J. B. Jones, W. L. Lindsay: Research achievements and challenges in trace elements: a forward oriented review.
- M. Szilágyi, M. Anke, B. Groppe, W. Arnhold, S. Szentmihályi, I. Balogh, A. Sári: The influence of different lithium-supplementation of some parameters of bulls.
- M. Anke, W. Arnhold, G. Groppe, G. Richter, B. Meixner, L. Angelow: Influence of lithium on feed-intake, growth and egg-production of broilers and laying hens.
- M. Grün, H. Kronemann, M. Anke, A. Hennig: Diagnosis of lead status in ruminants.
- H. G. Daood, P. Biacs, M. Fehér, Á. Hoschke, F. Hajdú, I. Pais: Effect of titanium treatment on the development and stability of pigments in tomato fruit.
- L. Kiekens, R. Camerlynck: Influence of TITAVIT of growth of maize and cow-pea grown in nutrient solution.
- M. Fehér, Kl. Papp, P. Fodor, I. Pais: The effect of titanium on the uptake of other nutritive elements.
- Á. Balogh, F. Kiss, L. Szabolcsi: Influence of gallium on growth of green and blue-green algae.

- L. Kiekens, I. Deroo, R. Camerlynck: Uptake and translocation of different forms of chromium by plants.
- A. Gergely, Gy. Milotay, V. Kertész-Lebovics, G. Vasas: Trace element content of edible mushrooms.
- L. G. Soloviev, S. A. Evteev: Sources of hardly known trace elements -- environment and biosphere.
- L. Vermes: Heavy metals concerning sewage sludge land application.
- Ü. Gaál, K. Lindner-Szotyori, A. Gergely, F. Cholnoki, I. Óry: Trace elements in human milk in Hungary.
- E. Morava, A. Gergely: Effects of wheat bran on the tissue levels of some trace elements in the rat.
- J. W. Dobrowolski, St. Fertig: Application of selenium in protection of the living environment.
- T. Fülöp, B. Valenta, J. Meisel, I. Patvaros, B. Lakatos: Treatment of ischemic heart disease with Mg-, K- and metal-polygalacturonates (PG-s).
- O. Nowosielski, W. Dziennik, J. Borkowski, T. Kotlinska: Trace element levels in foliar application toxic for pathogens and cultivated plants.
- Z. Kerényi, E. Szitha, I. Fodor: Lead content of surface plant around the roads.
- J. B. Jones, jr.: Instrumental methods for trace element determination.
- P. Fodor: Some problems of the ICP-AES analysis of agrochemical samples.
- A. S. Szabó: INAA determination of vanadium in soil and plant samples.
- E. Kőrös: The molecular mechanism of the uptake of chemical elements.

### III. Szimpózium (1988):

- H. É. Neumann: Reconstruction of the enzymatic activity of Apo-Aeromonas aminopeptidase: kinetic evidence of two non-identical metal ion binding sites in one polypeptide chain.
- Z. Liu: The effects of rare elements on growth of crops.
- S. Dudka: Mobilization and phytoavailability of chromium and nickel as related to their species in sludged soil.
- V. I. Ivchenko: Molybdenum in metabolism of plants.
- O. Nowosielski, W. Tykinski, J. Roszyk, E. Kozik: The foliar application of trace elements in different salts for greenhouse tomato plants.
- L. Simon, F. Kiss, Á. Balogh, I. Pais: Effect of titanium on growth and photosynthetic pigment composition of *Chlorella pyrenoidosa*. I. Effect of titanium ascorbate on growth and protein content of *Chlorella*.

- L. Simon, F. Hajdú, Á. Balogh, I. Pais: Effect of titanium on growth and photosynthetic pigment composition of *Chlorella pyrenoidosa* (green algae). II. Effect of titanium-ascorbate on pigment content and chlorophyll metabolism of *Chlorella*.
- A. S. Szabó: Non-destructive boron determination by activation analysis, the role of boron in the trophic chain.
- M. Chiba: Experimental study on interaction between tin and selenium in rabbits.
- Á. Régius-Möcsényi, E. Szücs, M. Anke, A. Pataki: Effect of Ni-supply on the fattening performance of young bulls.
- T. Halmágyi-Valter, T. Gippert, I. Pais: The effect of titanium-ascorbate on reproduction.
- I. Sarudi, Zs. Lassú-Merényi, I. Nagy, F. Dömötör: Dependence of selenium content in milk of cows on health condition of udders.
- I. Balogh, M. Szilágyi, E. Szabó: Toxicomorphology of isolated and perfused guinea pig heart in selenium poisoning.
- Gy. Tölgyesi, M. Szilágyi: Effect of boron supplementation on urinary excretion of electrolytes in sheep.
- A. Gergely, M. Tekes, K. Milotay, I. Siller, Ö. Gaál: Trace element solubility from food.
- A. Gergely, M. Tekes, K. Milotay, Gy. Bíró: Selenium in Hungarian nutrition.
- E. Morava, A. Gergely: Iron status and serum levels of copper, zinc, and selenium in girls aged 15-18 years.
- A. Wachnik, A. Gergely, Ö. Gaál, M. Antal, Gy. Bíró: Hepatic lipid peroxidation in copper deficient rats.

#### IV. Szimpózium (1990):

- Kl. Bujtás, F. Gulyás, I. Buzás: Preparation of non-toxic mixtures from heavy metal containing sludges and municipal garbages with peat.
- I. Patócs: Occurrence of heavy metals, toxic elements in the soils of Hungary.
- Á. Hargitai-Tóth, Zs. Csatlós, M. Lovász: The interfacial processes between Ca-bentonite and cadmium ions.
- L. Simon, Á. Balogh, F. Hajdú, I. Pais: Effect of titanium on the carbohydrate content and phosphofructokinase enzyme activity of tomato.
- O. Nowosielski, M. Tykinski, J. Roszyk, E. Kozik: The foliar application of trace elements in different salts for greenhouse tomato plants. II. Fe, B, Mo.

- A. S. Szabó: Caesium in the food chain and the biological importance of Cs.
- J. Bokori: Cadmium as trace-element in the environment and in vital processes.
- J. Cibulka, T. Turecki, D. Miholová, P. Mader, J. Száková, M. Brabec: Cadmium, lead and mercury levels in feeding yeast VITEX produced in Czechoslovakia.
- T. Turecki, J. Cibulka, D. Miholová, P. Mader, J. Zelenková, M. Brabec, T. Sulcová: The influence of humic acids addition on resorption and deposition of Pb, Cd, Hg and Cu into chicken tissues.
- Zs. Lassú-Merényi, I. Sarudi, I. Nagy: Study of antagonism between selenium and sulphur in Cameron goat.
- Á. Régius, A. Pataki, K. Valda: Cadmium- and lead-emission in the neighbourhood of powerplants and highways.
- I. Pais: The problematic of essentiality of trace elements.
- E. Kőrös: Life-essential metals: the development of understanding their functions.
- K. Saito, N. Hirakawa, T. Saito: Distribution of trace metals in human brain regions.
- Gy. Bíró, A. Gergely, G. Zajkás, M. Korom. Ő. Gaál: Human serum trace element levels in Hungary.
- A. Gergely, M. Tekes, K. Milotay, Ő. Gaál, Gy. Bíró: Aluminium in Hungarian nutrition.
- E. Morava, É. Vermes: Effect of boron on bone-development in young rats.
- J. Béres, D. Groó, L. Lex, J. Béres, jr.: BÉRES Drops Plus<sup>R</sup>, a novel pharmaceutical composition based on trace elements.
- I. Balogh, M. Szilágyi, Zs. Kertész, E. Szabó, A. Sári, I. Pais: Morphological and biochemical effects of TITAVIT on isolated and perfused guinea pig heart.
- M. Anke, B. Groppe, M. Müller, Á. Régius: Effects of aluminium-poor nutrition in animals.
- S. Kimura, K. Saitoh, M. Kawamura, T. Ido, K. Ishiwata: In vivo studies on titanium-ascorbate.
- S. Kimura, K. Iwai, T. Ido, R. Iwata: Trace elements in cancer diagnosis: localizing efficiency of (<sup>48</sup>V) vanadyl-chlorin e<sub>6</sub>Na in tumor.
- T. Ido, F. Yamamoto, R. Iwata, K. Ishiwata, S. Kimura, K. Iwai, M. Kawamura: Behavior of vanadium in animal brain.

V. Szimpózium (1992):

- Á. Hargitai-Tóth, M. Mészáros-Katona: Some typical interfacial processes of heavy metals in soils.
- B. Rietz: The determination of iridium in biological materials by radiochemical neutron activation analysis.
- S. A. Szabó: Effect of radiostimulation on the trace element content of plants.
- J. Wallner, Gy. Vincze, S. Kovács, S. Balázs, Á. Balogh, F. Kiss: Isolation of chromium-resistant microorganisms.
- M. Novák-Fodor, B. Janzsó, Á. Suhajda, I. Pais: Preparation on zirconium-containing yeasts.
- L. Simon, M. Novák-Fodor, T. Papp, F. Hajdú, Á. Balogh, I. Pais: The effect of zirconium on the *Chlorella pyrenoidosa* green algae.
- R. Koplík, S. Némcová: Distribution of trace elements in protein fractions of soybean seeds.
- O. Nowosielski, W. Tykieski, E. Kozik, J. Roszyk: The efficiency of copper and boron foliar nutrition of Virtona tomato as influenced by working solution composition and termes of application.
- K. Szentmihályi, G. Irsy, Á. Kéry, Z. Sándor, G. Petri: Quantitative studies on the bioactive constituents and elements of nettle (*Urtica dioica* L.) drug collected in Hungary.
- I. Pais, H. Tsogtbaatar, Zs. Bertényi-Divinyi: Preliminary data on chemical composition of Mongolian dinosauria.
- E. Kőrös: Aluminium: its bioinorganic chemistry and toxicity.
- P. T. Varo: Selenium supplementation of fertilizers in Finland.
- Á. Balogh, F. Kiss: Cellular reductans functional in selenium metabolism.
- L. Boross, J. Kosáry, É. Stefanovits-Bányai, S. Breuer, I. Király, E. Cseke: Studies on the effects of some trace elements on the fructose-2,6-bisphosphate regulated carbohydrate metabolism.
- S. A. Al-Attas, Ü. Gaál, M. Tekes, A. Gergely: The effect of special cereal containing diets on the bioavailability of copper and zinc in rats.
- J. Kispéter, J. Bacsó, L. I. Horváth, L. I. Kiss, I. Uzonyi: Effect of additional Fe and Se trace elements on the physical properties of milk protein concentrate powders.
- P. Rafai, J. Béres sen., J. Béres jun., A. Kelemen, L. Jakab: The effect of GALLISTIBOL (a multi microelement preparation) on the health and performance of broiler chickens.



- T. Vízkelety:** Assessment of the analgetic effect of BÉRES Drops Plus.
- M. Anke:** Biological importance of rubidium.
- S. Kimura:** New tumor-diagnosis agents containing radioactive trace elements.
- T. Ido:** Biomedical application of boron-phenyl alanine.
- M. Kawamura:** Neurological effect of vanadium in rat.

Az eddigiekben részletesen ismertetett előadások anyaga természetesen távolról sem fejezi ki a hazai mikroelem-kutatás teljes spektrumát, hiszen az öt szimpóziumon nem minden mikroelem-kutató vett részt, illetőleg jelentős publikációk más folyóiratok, nemzetközi konferenciák anyagát is gazdagították. Ennek ellenére elég sokoldalú áttekintést szerezhetett az olvasó a hazai mikroelem-kutatásban előtérben álló kérdésekről. A nemzetközi kutatásról alkotható kép — magától értetődően — még kevésbé indikatív, ennek ellenére bizonyos kutatási tendenciákról tájékoztatást nyerhetünk.

Az áttekintés végén szerénytelenség nélkül meg lehet állapítani, hogy a hazai mikroelem-kutatás — az egyetemeken és kutatóintézetekben napjainkban meglévő anyagi természetű és egyéb problémák ellenére — nem marad el lényegesen a nemzetközi színvonaltól. A szerző szerint leginkább hiányzik a biokémiai hatásmechanizmusok felderítése, amelyre a jövőben nagyobb figyelmet célszerű fordítani. A szükségesnél és a lehetségesnél szerényebben szerepelt eddig a környezetvédelemmel összefüggő mikroelem-problémák kutatása, illetőleg az emberi betegségek és a mikroelem-ellátottság kérdésköre.

Az MTA Mikroelem Munkabizottsága a jövőben is kiemelt jelentőségűnek tekintti az interdiszciplinaritást és az eddigi hagyományokra építve szélesíteni kívánjuk a nemzetközi együttműködést. Ennek jegyében tervezzük 1994-ben a VI. Nemzetközi Mikroelem Szimpóziumot.

### Összefoglalás

Szerző áttekinti az MTA Mikroelem Munkabizottsága által kezdeményezett öt Nemzetközi Mikroelem Szimpózium (1984—1992) programját, hatását a nemzetközi együttműködés kialakításában és a hazai kutatás fejlesztésében.

### Summary

The author reviews the programme of five International Trace Element Symposia (1984—1992), initiated by the Trace Element Committee of the Hungarian Academy of Sciences, and their effects on forming international cooperations and on the development of research in Hungary.

## Irodalom

- Pais, I.** (1981): A magyarországi mikroelem-kutatás bibliográfiája. Kert. Egyet. Kiadv. 1–82 pp.
- Pais, I.** (1984): Proceedings of I. International Symposium: New results in the research of hardly known trace elements. Editor, 1–299 pp.
- Pais, I.** (1986): Proceedings of II. International Symposium: New results in the research of hardly known trace elements and the analytical problems of trace element research. Editor, 1–309 pp.
- Pais, I.** (1988): Proceedings of III. International Symposium: New results in the research of hardly known trace elements and their role in the food chain. Editor, 1–219 pp.
- Pais, I.** (1990): Proceedings of IV. International Symposium: New results in the research of hardly known trace elements and their importance in the International Geosphere-Biosphere Programme. Editor, 1–350 pp.
- Pais, I.** (1992): Proceedings of V. International Symposium: New perspectives in the research of hardly known trace elements. Editor, 1–340 pp.

## ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

### AROMÁS FOSZFORTARTALMÚ HETEROCIKLUSOK MOLEKULASZERKEZETI KÉRDÉSEI

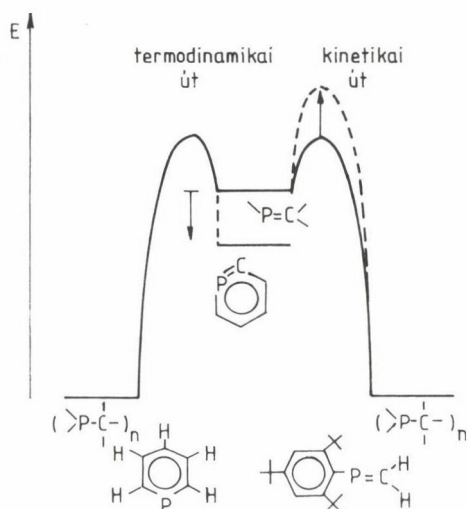
VESZPRÉMI TAMÁS, NYULÁSZI LÁSZLÓ és RÉFFY JÓZSEF

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék)

#### Bevezetés

A szervetlen kémia kézikönyvek még néhány éve is gyakran idézték a klasszikus kettőskötés-szabályt /1/, mely szerint a periódusos rendszer második és további soraiban levő elemek nem vesznek részt  $p\pi-p\pi$  jellegű kötésben, hiszen a csekély átfedés a heteroatom nagyméretű, diffúz p-pályájával csak igen gyenge  $\pi$ -kötés létrehozására lenne alkalmas. Az utóbbi évtized hatalmas fejlődése a tétel teljes revízióját hozta. Ma már számtalan Si=C, Si=N, Si=Si, P=Si, P=C, P=N, As=C stb. csoportot tartalmazó viszonylag stabilis vegyület ismert és számuk napról napra nő. A vegyületek megfelelő stabilitásának elérésére két mód nyílik /2/. A stabilitás elérhető termodinamikai úton a kettőskötés energiájának csökkentésével, pl. a kötés delokalizációja segítségével. Ezzel szokták indokolni, hogy gyűrűs vegyületek általában stabilisabbak és könnyebben előállíthatók, és ezen a ponton merül fel heteroatomot tartalmazó gyűrűk aromaticitásának a kérdése is. A másik lehetőség mesterséges kinetikus gátak beépítése a molekulába, azaz a reaktív centrum árnyékolása nagyméretű csoportokkal (pl. t-butil, mezitil vagy tri-t-butil-fenil (az ún. szupermezitil) csoporttal). A két lehetőség sémáját láthatjuk az 1. ábrán /2/ P=C kötés esetében.

A kémikus képzeletében az aromaticitás igen jól ismert fogalom, mely az elektronok delokalizációjához kapcsolódik. A fogalmat mégsem tudjuk pontosan definiálni, definíció helyett, úgy hisszük, jogosabb a különleges elektron-szerkezetből adódó sajátágos kémiai, fizikokémiai, ill. fizikai jegyek fel- említése. (Az aromaticitásról részletesen lásd pl. /3, 4/ irodalmakat.) A kémiai tulajdonságok jellegzetességeit már igen korán felismerték. Említhető a gyűrű különleges stabilitása vagy az a tény, hogy ezek a vegyületek kevésbé hajlamosak addíciós reakciókra, viszont szubsztitúciós reakcióik



1. ábra. A P=C kötés stabilizálásának kinetikus és termodinamikai lehetőségei

könnyen megvalósíthatók. Gyakran jellemzik az aromaticitást a gyűrű Diels--Alder-reakcióinak sebességével /4/. Általában minél nagyobb a heteroatom, annál hevesebb a reakció, jelezvén a gyűrű csökkenő stabilitását. Az aromás rendszerek stabilitása általában nem mérhető, de számítható mennyiség; a nem-delokalizált és delokalizált rendszer energiakülönbségét nevezik rezonancia energiának vagy delokalizációs stabilizációnak. Ezt különböző kvantumkémiai módszerekkel lehet számítani. Kvantumkémiai számításokkal további jellemző aromás sajátosságok mutathatók ki, hiszen ha az elektronsűrűség delokalizált, a gyűrűatomokon a  $\pi$ -elektronok eloszlása homogén, és ennek megfelelően a  $\pi$ -kötés rendje is kiegyenlített. A delokalizációnak fontos következményei vannak a molekula geometriájára. Aromás gyűrű rendszerint sík, vagy nagyon közel áll a síkhoz. A váltakozó egyes- és kettőskötéseknek megfelelő alternáló hosszabb és rövidebb kötéstávolságok az aromás vegyületekben közelítenek egymáshoz, és az aromaticitás növekedtével igyekeznek kiegyenlítődni.

Jellegzetes és könnyen felismerhető spektroszkópai jegyeket ismerünk. A delokalizáció miatt a gyűrűben köráramok indukálódnak, melyek hatására a gyűrűhöz kapcsolódó protonok NMR kémiai eltolódása jellemző. Megfigyelhető a kémiai eltolódás különbsége tiszta folyadék és híg oldat fázis között, vagy akár a 2-metil szubsztituens hatása a gyűrű protonok kémiai eltolódására. Aromás vegyületek ultraibolya spektruma karakterisztikus sávokat tartalmaz,

melyek különböző, de jellemző módon tolódnak el szubsztitúció hatására. A vegyületek fotoelektron-spektruma általában tükrözi a delokalizált szerkezetből adódó molekulapályák jellegzetességeit, elsősorban a nagyfokú konjugáció okozta felhasadásokat és a rokon vegyületek közötti korrelációkat (lásd pl. /5/). Mindezek mellett megemlíthetünk más, ritkábban használatos módszereket, ill. tulajdonságokat (dipólusmomentum, diamágneses szuszceptibilitás, Kerr-effektus, Zeeman-effektus stb.), hiszen szinte minden fizikai-kémiai vizsgálati módszer speciális jellemzőkkel tud szolgálni a delokalizált elektronszerkezettel rendelkező molekulákra.

Sokkal nehezebb az aromaticitás kvantitatív leírása, mivel a fent említett sajátságokért, mért és számított mennyiségekért nem kizárólag az aromás rendszer a felelős, hanem a teljes molekula, és így két különböző molekula valamely tulajdonságának az összehasonlítása mindig az elhanyagolás, egyszerűsítés veszélyével jár. Természetesen számos módszer létezik aromaticitási indexek számítására, melyek a fenti tulajdonságok valamelyikét veszik alapul. Így kötésrendekből /6--8/, mágneses tulajdonságok alapján /6/, a HOMO-LUMO energiakülönbségből /9, 10/, rezonancia-energia számítása alapján /11, 12/ vagy különböző tulajdonságok statisztikus értékelése alapján /13/ adnak becsléseket az aromaticitás mértékére. Delokalizációs energia becslésének speciális módszere az ún. kötés-szétválasztási reakciók tanulmányozása /14--17/, melyről a későbbiekben részletesen lesz szó.

Jelen munkában foszfortartalmú heterociklusok aromaticitásával kapcsolatos néhány fontosabb példát mutatunk be a teljesség igénye nélkül. Az aromás jelleg három különböző aspektusát tárgyaljuk részletesen kvantumkémiai számítások és fotoelektron-spektroszkópiás vizsgálatok eredményei alapján, nevezetesen spektrális és térszerkezeti effektusokat, valamint a delokalizációs stabilizáció mértékét.

Nitrogéntartalmú heteroaromás rendszerekben a nitrogénatom két különböző helyzetben lehet. Az első típusra a legegyszerűbb példa a pirrol, melyben a nitrogénatom egy, a gyűrű síkjában levő hidrogénhez kapcsolódik, és síkra merőleges elektronpárjával vesz részt az aromás rendszerben. Az MO elmélet nyelvére fordítva a pirrol aromaticitása és stabilitása a cisz-butadién váz és a nitrogén magányos elektronpárja kölcsönhatásának a következménye. A második típusra a piridin adja a legegyszerűbb példát. Amíg a pirrol nitrogénje könnyen eltávolítható lúggal és így savas jellegű, a piridin nitrogénje bázikus karakterrel rendelkezik a gyűrű síkjában fekvő elektronpár következtében. Az MO elmélet értelmében az aromás  $\pi$ -szextett a cisz-butadién váz és egy C=N kettőskötés kölcsönhatásával jön létre.

A nitrogénszármazékokhoz teljesen hasonló módon képzelhető el két különböző jellegű foszfortartalmú heterociklus. Potenciálisan aromás foszfortartalmú vegyületek esetében fontos kérdés a két különböző típusú foszforatom konjugációs készsége. A másik érdekes probléma abból a tényből fakad, hogy a foszfor — szemben a nitrogénnel — vegyületeiben 3- és 5-értékű alakban is előfordulhat. Természetesen az ötértékű foszfor esetében csak "piridin típusú" konjugációról lehet szó.

Dolgozatunk első felében 6-tagú gyűrűs vegyületeket vizsgálunk, melyekben a foszfor "piridin típusú" és 3- vagy 5-értékű alakban van jelen. A második részben 5-tagú gyűrűs foszforszármazékokat vizsgálunk. Célunk a "piridin" és "pirrol" típusú foszforatom konjugációs képességének az összehasonlítása.

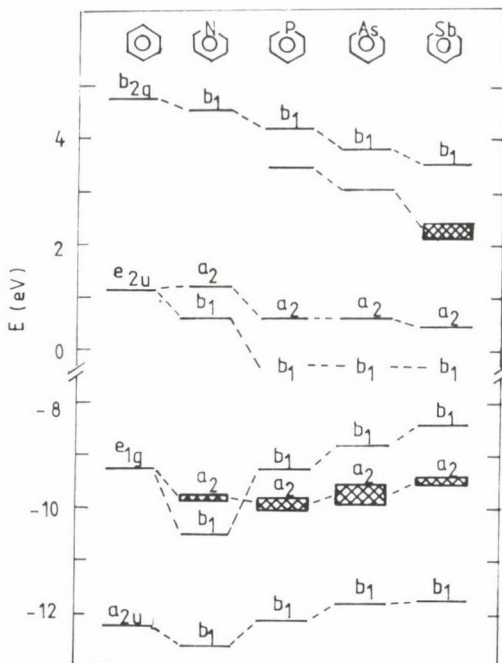
### Hattagú gyűrűs vegyületek

A 70-es évek elején számos, heteroatommal helyettesített benzolszármazékot állítottak elő /18/ és vizsgáltak különböző fizikai-kémiai módszerekkel /19--25/. A vizsgálatok arra engedtek következtetni, hogy a molekulák megőrzi a benzol aromás jellegét még az antimon- és bizmutszármazékok esetében is /26--28/.

Heterobenzolok fotoelektron-spektrumai egyértelműen magyarázhatók a heteroatom perturbáló hatásával, és így minden esetben jól látható és összevethető korreláció található az alapvegyület, a benzol sávjaival /29--32/. Ezt a korrelációt mutatjuk be Burrow és munkatársai nyomán /32/ a 2. ábrán. Tekintsük pl. a legfelső betöltött  $\pi$  molekulapályákat, melyek a benzolban degeneráltak ( $e_{1g}$  szimmetria), és amelyek a heterobenzolok  $C_{2v}$  szimmetriája miatt felhasadnak egy  $a_2$  és egy  $b_1$  szimmetriájú pályává. Minthogy a heteroatom az  $a_2$  pálya csomósíkjában fekszik, a pályaenergia csak kevésbé változik a heteroatommal. Ugyanakkor a  $b_1$  pálya magában foglalja a heteroatomot, és ezért az energiája nagymértékben változik.

Hasonló eltolódásokat találunk a többi betöltött és üres pálya között is. Ezek az eltolódások a fotoelektron- /29/ és elektron-transzmissziós /32/ spektrumokban logikusan értelmezhetők a szimmetria és a heteroatom változásával és demonstrálják a heterobenzolok elektronszerkezeti hasonlóságát.

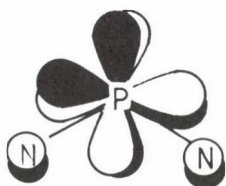
Noha ez ideig nem állítottak elő olyan benzolszármazékot, melyben 2 vagy több szénatomot cseréltek volna háromértékű nehéz heteroatomra, mindazonáltal elméleti vizsgálatok alapján /33/ nem várható lényegi eltérés ezeknek a vegyületeknek az elektronszerkezetében sem.



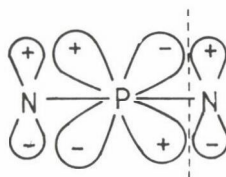
2. ábra. Korreláció az V/1. csoport heterobenzoljainak kísérleti ionizációs energia és elektronaffinitás értékei között

Egészen más az ötértékű foszfort tartalmazó heterociklusok szerkezete. Mielőtt a  $\lambda^5$ -foszfabenzolok elektronszerkezetének a tárgyalására térnénk, röviden szólnunk kell a gyűrűs foszfazénekről, minthogy izoelektronosak a foszfabenzolokkal, és így potenciálisan aromásoknak tekinthetők, másrészt történetileg ezeknek a vegyületeknek az előállítására és vizsgálatára több mint egy évtizeddel megelőzte a  $\lambda^5$ -foszfabenzolokét /34/. Az a tudományos vita pedig, mely a foszfazének szerkezetét a 70-es években végül is tisztázta, megalapozta a  $\lambda^5$ -foszfabenzolok szerkezeti modelljét is.

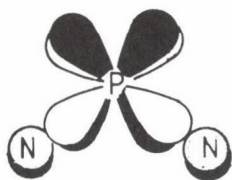
Foszfazénekekben a pentakovalens foszfor két nitrogénhez és két egyéb ( $R_1$ ,  $R_2$ ) szubsztituenshez kapcsolódik. Az ötödik elektron újabb kémiai kötést természetesen csak d-pályák részvételével hozhat létre. Minthogy a foszforral szomszédos N-atomoknak az N-P-N síkra merőleges p pályáin 1-1 elektron van, lehetőség nyílik  $p\pi-p\pi$  jellegű kötések létrejöttéhez. Ezek szerint a  $\pi$ -rendszer felépíthető a nitrogének p és a foszforatomok megfelelő szimmetriájú d-pályáiból /35/, amint az a 3/a. ábrán látható. Ez esetben a foszfor szimmetria szempontjából számba jövő két d-pályája közül az egyik radiá-



a



b



c



d

3. ábra. Ciklikus foszfazének  $\pi$ -elektronrendszerének lehetséges modelljei

lisan, a másik tangenciálisan orientált, és így a radiális irányú pálya át-fedése a p-pályákkal elhanyagolható (3/b. ábra). Az ábrán jól látható az a fázisprobléma, melyet a d-pálya hoz létre: a két, azonosan irányított p-pálya közül csak eggyel képes kötő kombináció létrehozására. Ezért azután a gyűrű tagszámától, ill. a d-pályák számától függően két csoportra oszthatók az ilyen szerkezetek. Páros számú d-pálya részvétele mellett a delokalizáció szabályai megegyeznek a ciklikus poliének esetén alkalmazandókkal (pl. a Hückel-szabályok), páratlan számú d-pálya esetén a szabályok megfordulnak. Így pl. hattagú foszfazén gyűrűknek antiaromásoknak kellene lenniük, azaz színes, instabilis vegyületeknek, melyekben a P-N kötéstávolságok alternálnak. Ehelyett igen stabilis, színtelen vegyületekről van szó, melyekben minden P-N távolság egyenlő.

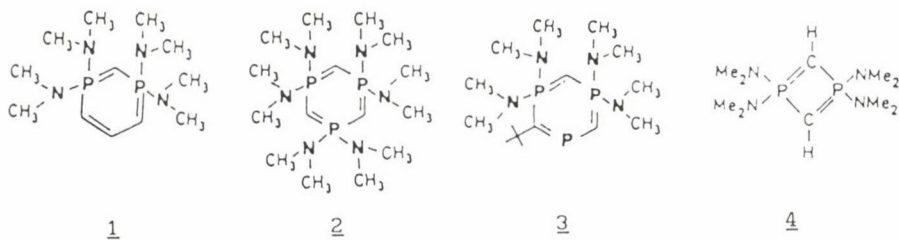
Amint Dewar és munkatársai rámutattak /36--37/, a kémiai kötés szempontjából a d-pályák két tekintetben különböznek a p-pályáktól. Először is az atomok bármely orientációban rendelkeznek két megfelelő szimmetriájú d-pályával, melyek konjugált rendszerben részt vehetnek. Másrészt a  $d\pi$ - $p\pi$  kötések irányítási sajátosságai megegyeznek a  $\sigma$ -kötések irányítási sajátosságaival (3/c. ábra). Ezért aztán kiválaszthatunk minden foszforatomon két



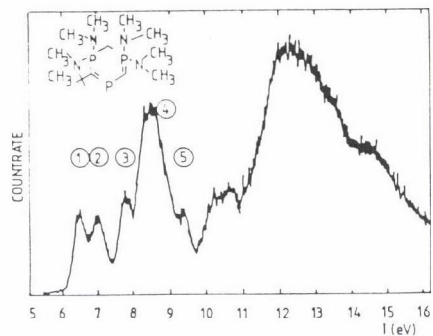
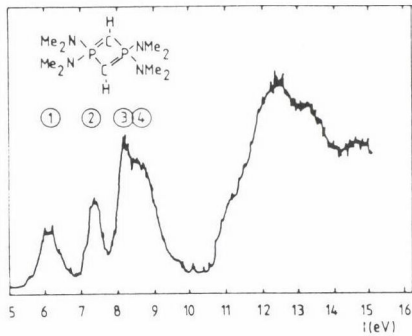
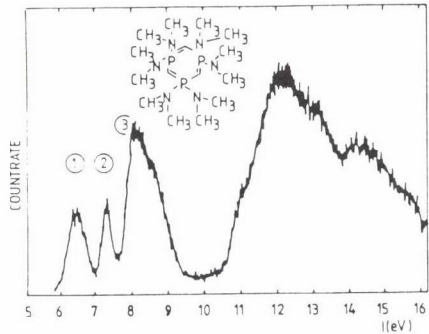
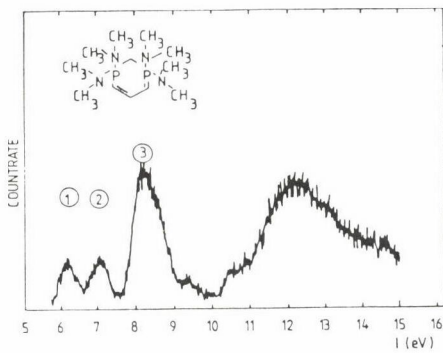
d-pályát úgy, hogy mindegyik csak egy szomszédos nitrogénnel fedjen át, és mivel a d-pályák közötti rezonancia-integrál (azonos atomokon) eltűnik, a gyűrű  $\pi$ -rendszere széttöredezik 3-centrumra lokalizált P-N-P szegmensekre, melyek egymással nem kerülnek kölcsönhatásba (3/d. ábra). Ezek a vegyületek tehát nem aromások és a ciklikus vegyületek szerkezete nagyon hasonló a lineáris foszfazénekéhez /37/. Erőteljes töltésszétválás történik, dominálnak a  $P^+-N^-$  (ilid) egységek. Háromcentrumos  $\pi$ -rendszerek ugyanilyen "szigeteivel" írható le a négytagú gyűrűs difoszfazének /38/ és difoszfa-ciklobutadiének /39/ elektronszerkezete is.

Az irodalomban ellentétes véleményeket találunk annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy az ötértékű foszforral helyettesített benzolszarmazékok elektronszerkezete a "sziget" modellre vagy az aromás  $\lambda^3$ -foszfabenzol szerkezetére hasonlít inkább. A  $^1H$ -NMR kémiai eltolódásokból arra a következtetésre juthatunk, hogy a  $\lambda^5$ -foszfabenzolban nincs számottevő gyűrű-köráram, a  $^{13}C$ -NMR jelek pedig a vegyületek ilid-jellegét támasztják alá /25/. Másrésztől a kötésrendekből számított aromaticitási index nem különbözik számottevően a kétféle foszfabenzolban /7/.

A 4. ábrán látható az 1,1,3,3-tetrakis(dimetilamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -difoszfabenzol (1), az 1,1,3,3,5,5-hexakis-(dimetilamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^5$ -trifoszfabenzol (2) és az 1,1,3,3-tetrakis(dimetilamino)-4-t-butil- $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -trifoszfabenzol (3) fotoelektron-spektruma /40/. Összehasonlításként bemutatjuk az 1,1,3,3-tetrakis(dimetilamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -difoszfa-ciklobutadién (4) spektrumát is /39/. Ez utóbbi vegyület nem más, mint 2 négytagú gyűrűs analógja. A mért ionizációs energiákat és az MNDO kvantumkémiai számítások eredményeit az 1. táblázatba gyűjtöttük.



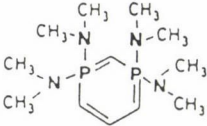
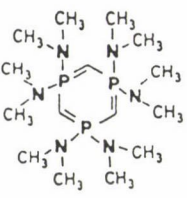
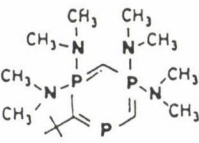
A számítások szerint 1, 3 és 4 első két sávja két  $\pi$ -típusú MO-hoz rendelhető. A 2 molekula első és második sávjának az intenzitásaránya 2:1, ennélfogva az 1. sávhoz tartoznak a  $D_{3h}$  szimmetriából következő  $e''(\pi)$  dege-



4. ábra. Néhány  $\lambda^5$ -foszfazenzol-származék fotoelektron-spektruma

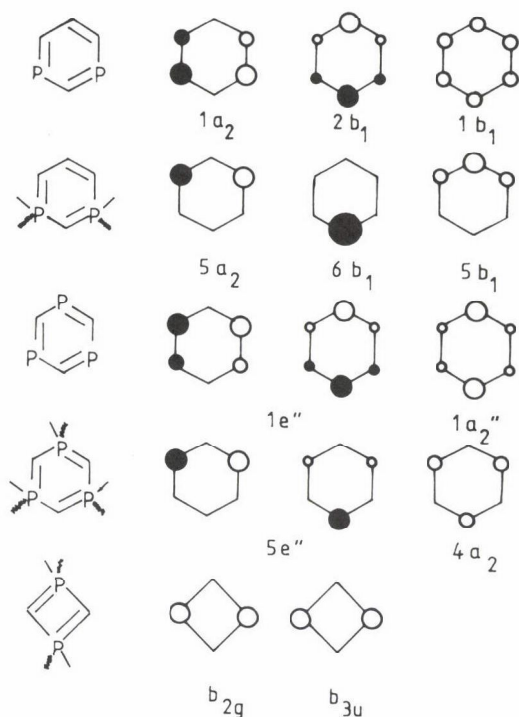
1. táblázat

 $\lambda^5$ -di- és trifoszfabenzol-származékok számított és mért ionizációs energiái (eV)

Vegyület	sáv	IE <sub>mért</sub>	asszignáció	IE <sub>szám.</sub>
	1	6,2	5a <sub>2</sub> ( $\pi$ ) <sup>a</sup>	7,81
	2	7,1	6b <sub>1</sub> ( $\pi$ )	8,56
	3	8,1-8,7	10a <sub>1</sub> (n)	10,81
			8b <sub>2</sub> (n)	10,84
			5b <sub>1</sub> ( $\pi$ )	10,94
			4a <sub>2</sub> (n)	12,07
4b <sub>1</sub> (n)	12,29			
	1	6,5	5e''( $\pi$ ) <sup>a</sup>	8,55
	2	7,3	4a <sub>2</sub> ''( $\pi$ )	8,76
	3	8,1-8,8	7e'(n)	10,69
			5a <sub>1</sub> (n)	11,34
			4e''(n)	12,00
			3a <sub>2</sub> ''(n)	12,22
1	6,5	a <sub>2</sub> ( $\pi$ )	8,06	
2	7,0	b <sub>1</sub> ( $\pi$ )	8,91	
	3	7,8	b <sub>1</sub> ( $\pi$ )	10,88
	4	8,2	b <sub>2</sub> (n <sub>N</sub> )	10,88
			a <sub>1</sub> (n <sub>N</sub> )	11,56
	5	8,2	a <sub>2</sub> (n <sub>N</sub> )	12,33
			b <sub>1</sub> (n <sub>N</sub> )	12,50
5	9,3	a <sub>1</sub> (n <sub>p</sub> )	10,20	

nerált pályák és a 2-hoz a legalsó a<sub>2</sub>( $\pi$ ) pálya — összhangban a számítottással.

A spektrumok következő sávja 8 és 9 eV között a nitrogénatomok magányos elektronpárjainak kombinációból tevődik össze, de ebben a tartományban van 1 legbelső  $\pi$ -sávja is. 3 spektruma annyiban bonyolódik, hogy a háromértékű


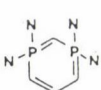
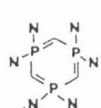







5. ábra.  $\pi$ -molekulapályák  $\lambda^3$  és  $\lambda^5$ -foszfabenzolokban, ill.  $\lambda^5$ -difoszfa-ciklobutadiénben

P atom magányos elektronpárja is szerepet játszik a spektrumban. A számítások szerint a 3. sáv 7,8 eV-nál a foszfor magányos párjához rendelhető, míg a 9,3 eV-os csúcs a legalsó  $\pi$ -szintet reprezentálja. Mivel azonban a foszfabenzolban a magányos pár-pálya 9,8 eV-nál található /29/, úgy hisszük, a fordított sorrend feltételezése a helyesebb.

Az 5. ábrán a három betöltött  $\pi$  MO sematikus képe látható, összehasonlítva a háromértékű foszforral helyettesített foszfabenzolok molekulapályáival, valamint 4 betöltött  $\pi$  MO-ival. Jól látható a benzollal való rokonság a háromértékű foszfort tartalmazó gyűrű esetében, míg az ötértékű foszforvegyületek MO-i nagymértékben lokalizáltak a szénatomokon, hasonlóan a difoszfa-ciklobutadiénhez. Az erős lokalizáció erős töltéspolarizációval jár, azaz nagy a negatív töltés a szomszédos szénatomokon. A 2. táblázat adatai nemcsak a fenti megállapítást támasztják alá, de az is látható, hogy a P atomok nagy pozitív töltése nem a foszfor szubsztituenseinek következménye, hiszen a dimetil-amino csoporton kívül H, valamint F szubsztituensek is hasonló tendenciát mutatnak. Az extrém töltésszétválás minden esetben jól látszik, és tökéletesen összeillik az antiaromás 4 töltéseloszlásával. Az elektron-

2. táblázat  
Számított parciális töltések

								
1	0.90	0.99	0.23	0.26	0.69	1.33	0.92	
2	-0.92	-0.92	-0.33	-0.36	-0.77	-0.92	-0.73	
3	0.90	0.99	0.23	0.26	0.69	1.33		
4	-0.50	-0.92	-0.18	-0.36	-0.50	-0.53		
5	0.18	0.99	0.06	0.26	0.19	0.21		
7	-0.33	-0.34	-	-	-0.02	-0.33	-0.35	

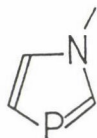
szerkezeti hasonlóság igen szemléletesen látszik 2 és 4 spektrumának összevetésében is. Nemcsak a sávpozíciók, de a relatív intenzitások is megdöbbentő hasonlóságot mutatnak, alátámasztván a szerkezeti hasonlóságot.

Mindezek alapján eldönthető, hogy a  $\lambda^5$ -foszfabenzolok szerkezete a "sziget" modellel rokon. Könnyen válaszolhatunk arra a kérdésre, hogy a kötésrendből számított aromaticitási index miért nem mutat szignifikáns különbséget a kétféle származékban. A  $\lambda^5$ -foszfabenzolok nem aromásak, de delokalizáltak. Ez a delokalizáció nem terjedvén ki az egész gyűrűre, hanem csupán három atomra, azzal a következménnyel jár, hogy a kötéshosszak az egyes és a kettőskötés hossza közötti értékek lesznek. Szerkezetükből következően a kötések nem alternálnak sem hosszban, sem a kettőskötés mértékében, ezért a kötésrenden alapuló aromaticitási indexek egyszerűen nem alkalmazhatók a vegyületek e körére.

### Öttagú gyűrűs vegyületek

Ebben a pontban a P=C kettőskötés delokalizációs hajlamát hasonlítjuk össze a foszfor magányos elektrópárjának delokalizációs készségével. Visszatérve a nitrogéntartalmú heterociklusok példájára, a legegyszerűbb vegyület, melyben "piridin" és "pirrol" típusú nitrogén is előfordul, az imidazol. Vizsgálataink szerint a két nitrogénatom hasonló konjugációs készséggel rendelkezik, sem kötéstávolságban, sem kötésrendekben vagy parciális töltésekben nincs közöttük lényeges különbség, és a molekula aromás jellegű. Ha

az imidazol egyik nitrogénjét P atommal helyettesítjük, az alábbi két tautomer vegyület képzelhető el, melyek egyike P=C egységet (piridin típus), másika PH-csoportot (pirrol típus) tartalmaz:



I.



II.

Így az 1,3-azafoszfolok kitűnő modellvegyületek, melyek segítségével a két különböző típusú foszforatom konjugációs készsége közvetlenül összemérhető.

A foszfol (a pirrolnak megfelelő foszforanalóg) aromaticitásával kapcsolatos korai vizsgálatok némileg ellentmondásos eredményeket adtak. UPS és MO analízis alapján Schäfer és munkatársai /41/, valamint Epiotis és Cherry /42/ delokalizált szerkezetet feltételeztek, dacára a piramidális P-atomnak. A kémiai reaktivitás alapján viszont az aromaticitás hiányára lehetett következtetni /43/. Mislów és munkatársai CNDO számítások alapján /44/ a foszfol meglepően kicsi (4 kcal/mol) inverziós gátját tapasztalták, s feltételezték, hogy az inverzió során az átmeneti planáris állapotot a megnövekedett delokalizáció stabilizálja, de ez nem elegendő ahhoz, hogy legyőzze a piramidalizáció energiáját. Ez utóbbi elméletet ma általában elfogadják /45/ és a foszfolt nem tekintik aromásnak.

A 3. táblázatban néhány foszfol- és arzolszármazék térszerkezeti adatait tüntettük fel ab initio számítások alapján. A számításokat 4-31G bázissal, a foszforon polarizációs függvényekkel kiegészítve, teljes geometria optimálással végeztük /46/. Összehasonlításuképpen bemutatjuk a foszfabenzol és arzabenzol geometriai adatait is. Zárójelbe tettük a vegyületekre fellelhető kísérleti geometriai adatokat /19, 20, 47/. A táblázatból jól megfigyelhető, hogy a gyűrűk heteroatomtól távol eső részein a kötéstávolságok alig függenek a heteroatomtól, viszont erősen függenek attól, hogy a heteroatom az I. vagy a II. típusba tartozik. Így a  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$  és  $\underline{d}$  kötэшosszak az imidazol, 1-H-azafoszfol és 1-H-azarzol esetében alig különböznek egymástól, de szignifikánsan eltérnek a foszfol, 3-H-azafoszfol és 3-H-azarzol megfelelő értékeitől. Érdeemes egy pillantást vetni a (formálisan egyeskötés)  $\underline{c}$  távolságra, melynek értéke az I. csoportban (ideértve a foszfa- és arzabenzolt is) 1,365–1,386 Å között van, és 1,424–1,468 Å között van a II. típusú molekulákban, tekintet nélkül arra, hogy C-C vagy C-N kötésről van-e szó, azaz a

3. táblázat

Azafoszfol- és azarzol-származékok térszerkezeti adatai (Å és fok)

a	1.299	1.821	1.698	1.837	1.873	2.001	1.719	1.878
		(1.783)*					(1.733)	(1.850)
b	1.369	1.333	1.361	1.275	1.339	1.264	1.381	1.371
		(1.343)					(1.413)	(1.390)
c	1.379	1.468	1.365	1.424	1.377	1.428	1.384	1.386
		(1.438)					(1.384)	(1.401)
d	1.352		1.353	1.329	1.341	1.324		
e	1.385		1.772	1.814	1.938	1.966		
α	106.3	89.08	88.9	86.4	83.6	82.4	100.5	96.3
		(90.7)					(101.1)	(97.3)
β	111.0	111.1	113.1	114.3	113.0	113.1	125.4	124.7
		(110.0)					(124.4)	(125.1)
γ	107.3	114.1	114.8	112.1	116.8	115.4	123.2	124.7
		(114.1)					(123.7)	(124.2)
δ	105.7		112.1	116.6	114.7	118.9	122.5	124.7
							(122.8)	(124.4)
ε	109.7		111.7	110.2	111.8	110.0		

\*A zárójelben lévő kísérleti adatokat /17/-ből vettük.

két típus molekulaszervezeti különbsége jóval nagyobb annál a különbségnél, amit a különböző atomok okoznak. Jól látható, hogy a II. csoportban a kötés-hosszak alternálnak, míg az I. csoportban kiegyenlítettek.

4. táblázat

Izolált egyes- és kettőskötések számított kötéstávolságai (Å)



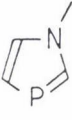
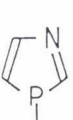


kötés	kovalens rádiuszából becsült érték	$H_2X-CH_3$	4-31G (P) $HX=CH_2$
C-N	1.47	1.451	1.256
C-P	1.87	1.867	1.635
C-As	1.98	2.022	1.801

A kötéstávolságokból következtetni lehet a P-C (As-C) kötések kettőskötés jellegére is. Az összehasonlíthatóság kedvéért a 4. táblázatban bemutatjuk a kovalens rádiuszokból, valamint ab initio számítások alapján becsült C-E (E=N, P, As) egyes- és kettőskötés-hosszakat. Utóbbiakat a  $CH_3-EH_2$ , ill.  $CH_2=EH$  molekulák teljes geometria optimalásával számítottuk, hasonló bázist véve, mint a gyűrűs vegyületekben. Az 5. táblázatban a  $CH_3-EH_2$  kötéshez viszonyított rövidülés %-át, illetőleg a  $CH_3-EH_2$  és  $CH_2=EH$  kötéshossz-különbségéhez viszonyított %-os értéket (%-os kettőskötés jelleg) tüntettük fel a formálisan egyes-kötés  $e$  távolságra. Amint látható, mindkét mutató éles különbséget tesz a két típus között. Igen érdekes, hogy az 1-H-azafoszfolban a két P-C kötéshossz átlaga 1,735 Å, ami alig különbözik a foszfabenzolban mért 1,733 Å-tól /19/. A számított As-C távolság (1,906 Å) kissé hosszabb ugyan, mint az arzabenzolban mért (1,850 Å) érték, de így is jóval rövidebb, mint az egyes-kötés várható hossza.

A heteroatom növekvő méretével a C-E-C szög csökken, és nem található egyértelmű különbség az I., ill. II. típusú molekulák között. Természetsze-

5. táblázat

Az  $e$  távolság kettőskötés jellege

						
Kötésrövidülés %	6.0	2.5	5.1	2.3	4.2	1.9
Kettőskötés %	45	20	41	18	38	18

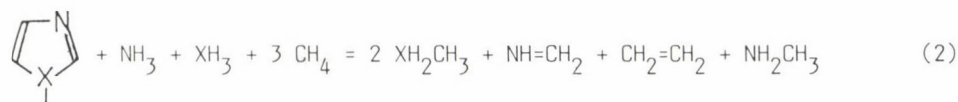
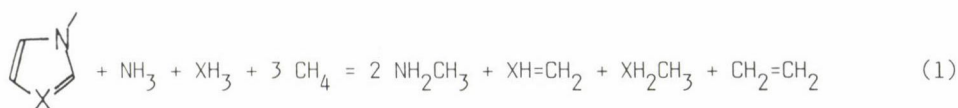


rúleg a megnövekedett kötéstávolság és a csökkenő C-E-C szög a gyűrű deformációját minimalizálja. Ez az oka annak, hogy a heteroatom változását a gyűrű távolabbi része "alig veszi észre".

Amíg az 1-H-szubsztituált vegyületek planárisak, a 3-H-szubsztituált gyűrű nem sík. A foszforatom kb.  $5^{\circ}$ -kal (az arzén kb.  $3^{\circ}$ -kal) mozdul ki a többi négy gyűrűatom síkjából, a P-H (ill. As-H) kötés pedig majdnem merőleges a gyűrű síkjára.

A fenti molekulaszervezeti tények az aromaticitás kérdéseire is választ adnak. Mielőtt azonban a választ kimondanánk, erősítsük meg érveinket energetikai vizsgálatok eredményeivel; hasonlítsuk össze az egyes molekulák delokalizációs stabilizációját!









A delokalizációs stabilizáció vagy rezonancia energia tradicionális fogalom konjugált molekulák MO-elméletében, melyet évtizedek óta gyakran használnak, és amely a teljes  $\pi$ -elektron energia különbségét jelenti egy adott konjugált molekula és egy megfelelően választott hipotetikus referencia szerkezet között. A klasszikus módon választott referencia szerkezet izolált kettőskötésekből (etilén molekulákból) állt /4/, később Dewar /36/ javaslatára aciklikus poliéneket választottak. Újabbán ún. izodezmikus reakciók reakcióhőjét tekintik a delokalizációs stabilizációs energiájának /14/. Ezek olyan reakciók, melyekben az adott típusú kötéseknek a száma megegyezik a reakcióegyenlet mindkét oldalán. Az alábbiakban az izodezmikus reakciók egy fajtáját, az ún. kötés-szeparációs reakciókat (melyek a molekula stabilitását azon legegyszerűbb molekulákhoz képest mérik, melyek az összes izolált egyes- és kettőskötést tartalmazzák) használjuk az I. és II. típusú molekulák összehasonlításához.



Az egyes reakciók reakcióhője,  $\Delta E$  (delokalizációs energia) a 6. táblázatban található. Feltüntettük még a pirrolhoz viszonyított %-os delokalizációs energiát is. Az eredményekből jól látható, hogy az I. és II. típusú molekulák delokalizációs stabilizációja jelentősen különbözik. Úgy tűnik, a kü-

## 6. táblázat

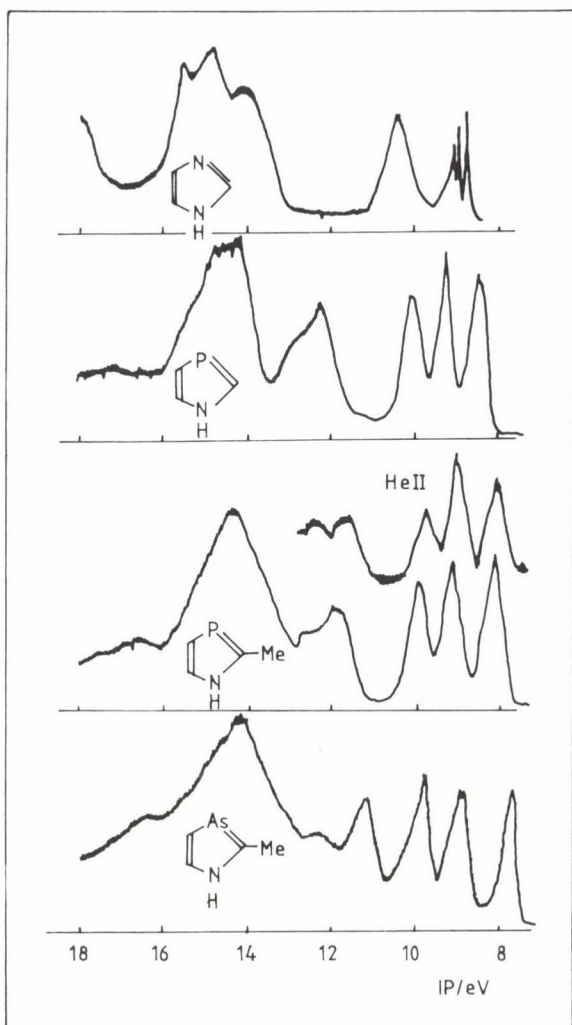
Kötésszétválasztási reakciókból számított delokalizációs energiák

Vegyület	$\Delta E$	%	Vegyület	$\Delta E$	%
	46.67	100		18.74	40
	52.74	113		18.15	39
	49.43	106		16.63	36
	53.82	115		14.67	31

\* $\Delta E$  kcal/mol-ban.

lönbség fő oka a heteroatomok különböző térbeli elhelyezkedése. A P, ill. As atomok  $90^\circ$ -hoz közeli kötésszögei miatt a heteroatom magányos elektronpárja erőteljesen "s" karakterű, és így szimmetriája miatt képtelen a  $\pi$  rendszerrel való konjugációra. Ugyanakkor a "piridin típus" esetében -- lévén a heteroatom gyűrűbeli kötésszöge továbbra is  $90^\circ$  körüli -- a gyűrű síkjára merőleges pálya p jellegű, és így részt vehet a konjugációban. Az I. csoport különböző molekulái között nincs nagy aromaticitás különbség. Hasonlóan nincs jelentős különbség a II. csoport aromaticitásban sem, de az I. csoporthoz képest az értékek 31-41%-ra estek le. Ez a maradék stabilizáció elsősorban a C=N-C=C fragmensekben meglévő delokalizáció miatt létezik, tehát nem a heteroatom delokalizációját bizonyítja. Várhatóan egy ezt figyelembe vevő ún. szuper-homodezmikus reakcióval mérve a stabilitást, a "maradék" 0 körüli értékre csökken /17/.

A sorozat eddig előállított vegyületeinek fotoelektron-spektruma a 6. ábrán, a mért és számított ionizációs energiák a 7. táblázatban láthatók /46/. A kis ionizációs energia tartományban három sáv jelenik meg, melyek két  $\pi$  pályához és egy nemkötő elektronpárhoz rendelhetők. Az imidazolban a második, intenzív sáv két ionizációhoz tartozik. Korábbi vizsgálatok alapján

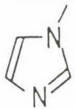
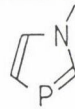
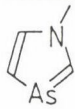
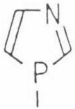



6. ábra. Azafoszfolok és azarzolok fotoelektron-spektruma

/48/ a nemkötő elektronpár megjelenése 10 eV körül várható, eszerint a spektrumok harmadik sávja rendelhető hozzá. Összehasonlítva a két típus számított ionizációs energiáit, mindössze egyetlen hasonlóságot találunk. A két sorozatban a magányos elektronpárokhoz rendelhető sávok gyakorlatilag ugyanott lelhetők meg, bizonyítván ismét, hogy az "s" karakterű magányos párok nem konjugálódnak, hiszen mindkét típusban többé-kevésbé a gyűrű síkjában fekszenek.

7. táblázat

Számított és mért ionizációs energiák (eV)

									
kís.*	szám.	kís.	szám.	kís.**	szám.	szám.	szám.	szám.	szám.
8.81	8.95 $\pi$	8.44	7.97 $\pi$	7.76	7.72 $\pi$	9.52 $\pi$	9.79 $\pi$		
10.38	10.74 $\pi$	9.19	9.17 $\pi$	8.80	9.54 $\pi$	10.18 $n_p$	10.18 $n_{As}$		
	11.40 $n_N$	9.93	10.23 $n_P$	9.79	10.19 $n_{As}$	11.27	11.21		
14.03	15.66 $\sigma$	12.06	13.14 $\sigma$	11.19	10.52 $\sigma$	11.33	12.84		
14.77	16.38 $\pi$	12.8	15.40 $\pi$	12.3	15.70 $\pi$	14.48	14.50		
15.38	16.51 $\sigma$	13.9	15.78	14.1	16.11	15.40	15.15		
	16.68	14.6	16.03		16.59	16.11	16.44		
	20.90		19.78		19.55	18.50	18.59		
						20.32	20.35		

\* /52/-ből reprodukált adatok.

\*\*A 2-metil-1,3-azarzol kísérleti adatai.

A számítások szerint a HOMO szint főként a C-E szegmensen lokalizálódik. Összehasonlítva a foszfaeten  $\pi(P=C) = 10,3$  eV ionizációs energia értékével /49/ az 1-H-azafoszfol 8,44 eV értékét, a majdnem 2 eV-os destabilizáció a molekula többi részével való erős konjugációra utal. Ugyancsak ezt támasztja alá az a tény, hogy az 1-H-azafoszfol  $\pi$  típusú ionizációs energiái rendkívül közel esnek a pirrol  $\pi$  IE-hez (8,22, 9,22, 12,7 eV) /50/. A negyedik és az ötödik sáv rendre a  $\sigma_{CPC}$  és  $\pi_1$ -pályákhoz rendelhető.

A továbbiakban arra a kérdésre keresünk választ, hogy hogyan változik a gyűrű aromaticitása, amennyiben a gyűrű szénatomjait nitrogénekre cseréljük. Vizsgálatunk tárgya az 1,2,4-diazafoszfol és az 1,2,3,4-triazafoszfol. Míg az előbbi molekulából két, az utóbbiból négy lehetséges tautomer képzelhető el.

A vegyületek számított térszerkezetét a 8. táblázat tartalmazza /51/. Az ab initio számításokban ugyanazt a bázist használtuk, mint az előzőekben tárgyalt azafoszfolokra. A térszerkezet alapján ezen vegyületek is alapvetően két csoportba oszthatók. Az egyik csoportba a nitrogéneken, a másikba a foszforon helyettesített származékok tartoznak. Míg az előbbieken sík szerkezetűek, az utóbbiaknál a foszforatom mintegy  $5^0$ -kal, szubsztituense mintegy

8. táblázat

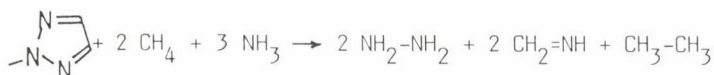
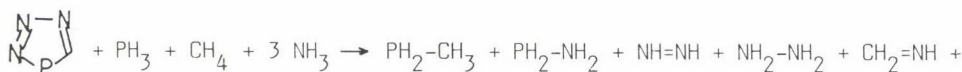
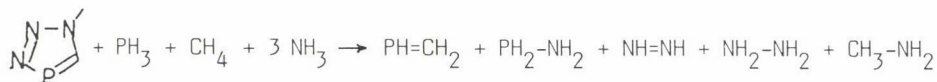
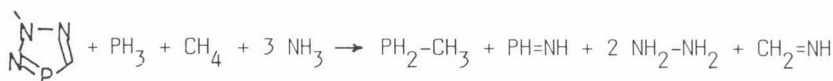
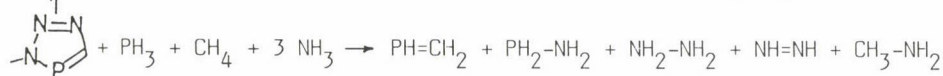
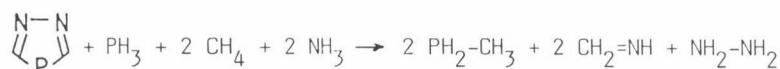
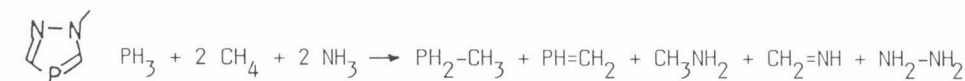
Azafoszfolok számított térszerkezeti adatai (Å-ben és fokban)\*

a	1.698	1.837	1.708	1.828	1.685	1.761	1.703	1.833
			(1.734)					
b	1.361	1.275	1.341	1.271	1.368	1.312	1.343	1.266
c	1.365	1.424	1.346	1.445	1.272	1.324	1.353	1.509
			(1.340)					
d	1.353	1.329	1.304	1.271	1.348	1.308	1.265	1.221
e	1.772	1.814	1.771	1.828	1.681	1.632	1.700	1.761
	(1.734)							
α	88.9	86.4	86.1	83.7	86	86.67	88.21	85.54
			(87.5)					
β	113.1	114.3	112.3	115.0	113.6	112.5	109.9	113.8
γ	114.8	112.1	116.6	113.0	113.4	108.6	115.3	110.4
δ	112.1	116.6	109.2	113.0	110.9	118.6	110.4	113.6
ε	111.7	110.2	115.9	115.0	116.6	111.6	116.2	116.3

\*A zárójelben található kísérleti adatokat /52/-ből vettük.




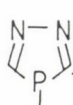
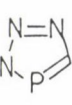

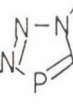
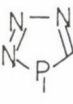
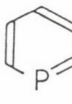

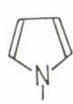
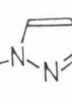
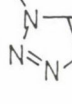
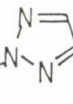
90<sup>0</sup>-kal kiemelkedik a gyűrű többi atomja által alkotott síkból. A foszfor körüli kötésszög mindkét molekulatípus esetében 90<sup>0</sup> körüli érték. A számított kötéshosszak, noha megőrzik a klasszikus képlet szerinti egyes- és kettőskötés jellegüket (minden azonos típusú formális egyeskötés hosszabb, mint a formális kettőskötés, pl. az a és e távolságok az 1,2,4-diazafoszfol esetén), mindazonáltal az egyeskötések rövidebbek, mint a PH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> esetén számított érték, és a kettőskötések hosszabbak, mint a PH=CH<sub>2</sub> esetén számított érték. A 3-H-1,2,3,4-triazafoszfol esetén a P-N kötés azonban kissé hosszabb a PH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-ban tapasztalt kötésnél, ami a cisz-helyzetű magányos párok taszításával indokolható. Ezen hatás a flexibilis nyíltláncú molekula esetén nem lép fel szükségszerűen. A foszforon helyettesített származékok esetén — hasonlóan a 3-H-1,3-azafoszfolnál tapasztaltakhoz — a P-C (P-N) kötések sokkal inkább egyeskötés jellegűek, mint a nitrogéneken helyettesített származékokban.

A vizsgált molekulákra az alábbi kötés-szétválasztási reakciók írhatók fel:



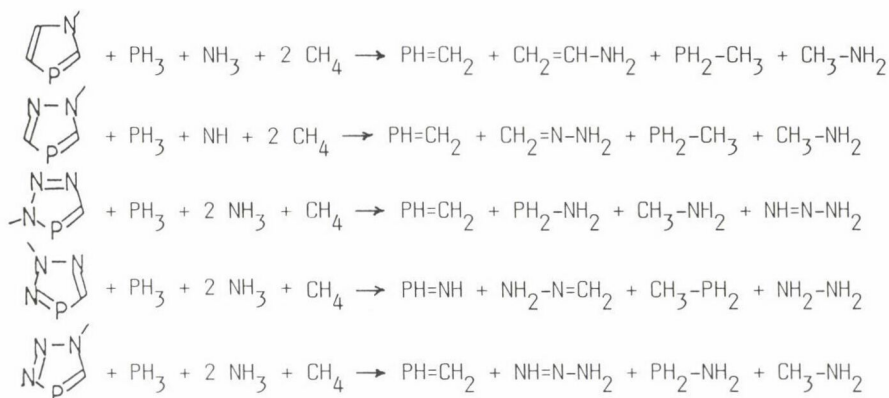
9. táblázat

Kötésszétválasztási és gyűrűfragmentációs reakcióhők (kcal/mol)

							
Kötésszétválasztási reakcióhő	49.43	18.15	55.46	16.22	68.19	57.65	62.62
Gyűrűfragmentálódási reakcióhő	36.17	-	42.88	-	44.26	45.62	38.66
							
Kötésszétválasztási reakcióhő	22.68	63.74	18.74	46.6	55.89	69.37	61.48
Gyűrűfragmentálódási reakcióhő	-	-	-	32.4	43.86	45.40	49.45

A kötés-szétválasztási reakciók reakcióhője a 9. táblázatban látható. Mint az az 1,3-azafoszfolok vizsgálatánál is megmutatkozott, jelentős a különbség a foszforon és a nitrogénen helyettesített származékok között. Míg az előbbieket 20 kcal/mol körül mozog a kötésszétválasztási energia, az utóbbinál ez az érték -- összhangban a nagyobb aromassággal -- 40-62 kcal/mol. A nitrogének növekvő számával ez az érték egyre növekszik, hasonlóan az azoloknál tapasztalhatóhoz.

Annak eldöntésére, hogy a nagyobb kötés-szétválasztási energia a P=C kötés jobb konjugációs készségének (a nitrogének elektronszívó hatása következtében a kombinálódó molekulapályák jobban kontrahálódnak, és nagyobb lesz közöttük az átfedés), avagy a nitrogéntartalmú fragmens jobb konjugációjának a következménye, a kötésszétválasztási reakciók egy különleges fajtáját, a gyűrűfragmentálódási reakciók hőjét vizsgáltuk:



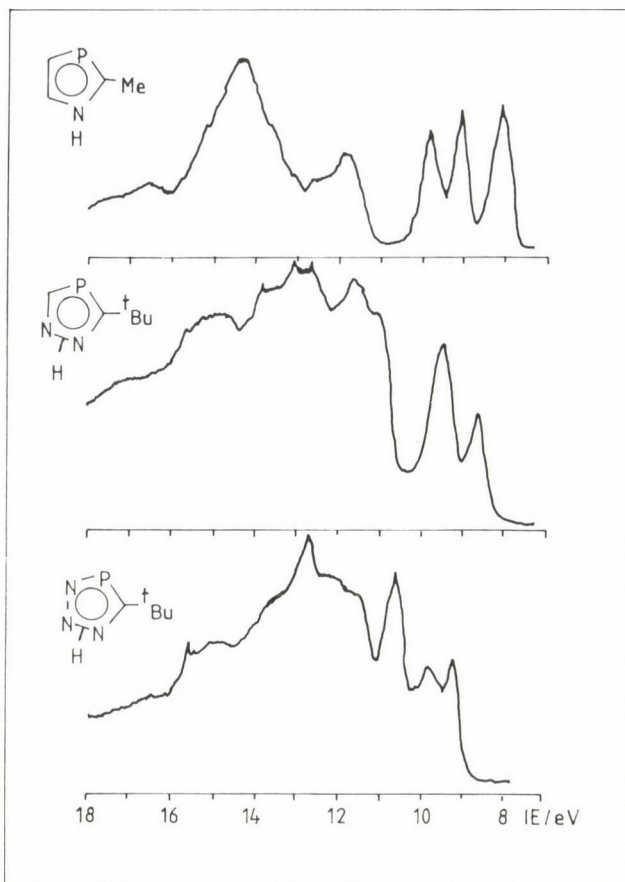
A reakcióhők a 9. táblázatban láthatók. Mint a táblázat adataiból kitűnik, ezen reakciók során is egyre nagyobb reakcióhő adódik a nitrogének növekvő számával, ami fokozódó aromásságra enged következtetni.

A triazafoszfolok aromasságának vizsgálatakor nemcsak a  $\pi$ -rendszert, hanem a nemkötő elektronpárok taszítását is figyelembe veszik a kötésszétválasztási reakciók. Azolokra elvégzett stabilitási vizsgálatok szerint a magányos párok taszítása határozza meg alapvetően a különböző tautomerek relatív stabilitását /52/. A triazafoszfolok esete is alátámasztja ezt az elméletet, lévén az 1-H-1,2,3,4-triazafoszfol stabilitása és kötésszétválasztási reakcióhője a legkisebb érték a tautomerek közül.

Összevetve az azafoszfolok és az azolok kötés-szétválasztási reakcióit, arra a következtetésre juthatunk, hogy az I. típusba tartozó vegyületek esetén a foszforatomot nitrogénre cserélve a kötés-szétválasztási energia nő (lásd pl. 1,3-azafoszfol vs. imidazol, 1,2,4-diazafoszfol vs. 1,2,4-triazol). Amennyiben a foszforatomot szénre cseréljük ki, a kötésszétválasztási energia értéke gyakorlatilag nem változik (1,3-azafoszfol vs. pirrol, 1,2,4-diazafoszfol vs. pirazol). Mindez arra enged következtetni, hogy foszfor--szén és szén--szén kettőskötések konjugációs készsége hasonló.

Még szembeűnőbb ez a hasonlóság a gyűrűfragmentációs reakciókat összevetve (9. táblázat), ahol is a gyűrűt az E=C kötésre és a maradék fragsmense bontjuk szét, s így közvetlenül az E=C kötésnek az aromás rendszerben való részvételére kapunk információt. A hasonlóság a P=C és a C=C kötés konjugációjakor fellépő energianyereség között ezen reakciók esetében is szembeűző. Amennyiben a P=C kötés viselkedését az N=C kötéshez viszonyítjuk a gyűrűfragmentálódási reakcióban, azt tapasztaljuk, hogy a -P=C fragsmens konjugációs stabilizálódása minden esetben kisebb az N=C kötésnél.








7. ábra. Di- és triazafoszfokok fotoelektron-spektruma

Az 1,2,4-diazafoszfol és az 1,2,3,4-triazafoszfol fotoelektron spektrumának vizsgálatából (7. ábra) is ezen vegyületek aromás jellegére következtethetünk. Anélkül, hogy a fotoelektron-spektrum sávjainak értelmezését részletesen taglalnánk, e helyütt csak a mért és a számított ionizációs energiákat és az asszignációt közöljük (10. táblázat). Az asszignációt a mért és a számított adatok összevetése, továbbá a rokon vegyületek spektrumával való korreláció alapján végeztük el /51/.

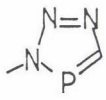
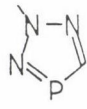
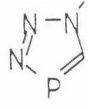
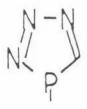
A több nitrogént tartalmazó vegyületek esetén lehetőség nyílik a foszfor és a nitrogén magányos párok téren keresztüli kölcsönhatására, mint ahogy a nitrogén magányos párok ilyen kölcsönhatását az azolok esetén korábban már észlelték /54/. Számos korábbi munkában azonban azt tapasztalták, hogy a

10. táblázat

Számított és mért ionizációs energiák (eV)

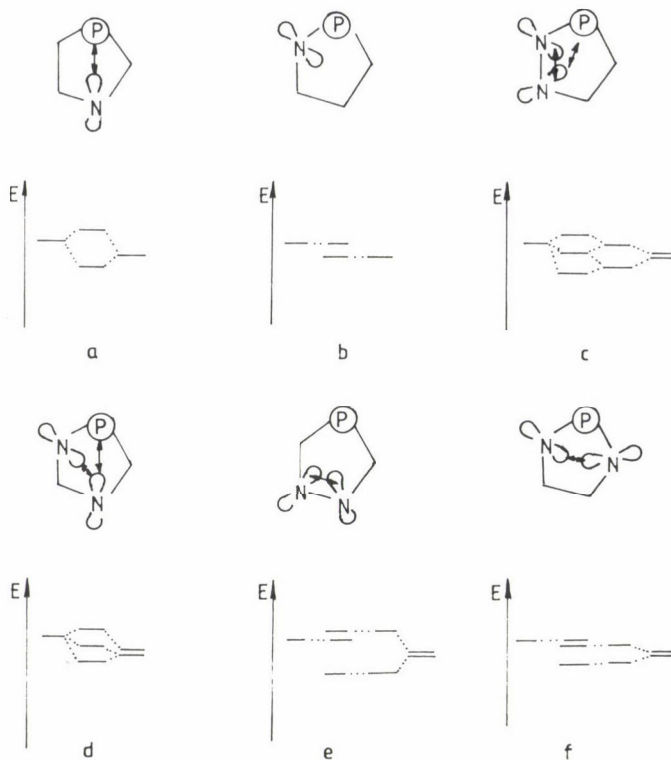
							
kís.	szám.	assz.	kís.	szám.	assz.	szám.	
8.44	7.97	$\pi$	8.69	8.71	$\pi$	10.77	
9.19	9.17	$\pi$	9.52	10.42	$\pi$	11.13	
9.93	10.23	$n_P$		10.63	$n_P - n_N$	12.57	
12.06	13.14	$\delta_{CPC}$	11.1	12.57	$n_P + n_N$	12.49	
12.8	15.40	$\pi$	11.7	14.78		15.29	
				16.68	$\pi$		

								
kís.	szám.	assz.	szám.	assz.	szám.	assz.	szám.	
9.25	9.77	$\pi$	9.78	$\pi$	9.37	$\pi$	10.70	
9.81	11.89	$\pi$	11.36	$\pi$	10.93	$n$	11.93	
10.63	11.48	$n_{N1} - n_{N3}$	11.48	$n$	11.97	$\pi$	12.51	
	12.30	$n_P$	12.59	$n$	12.01	$n$	12.94	
11.7	14.97	$n_{N1+N3}$	13.67	$n$	14.87	$n$	14.97	
	17.39	$\pi$	17.88	$\pi$	17.59	$\pi$	16.49	

foszfor magányos párja és a molekula többi részének  $\pi$ -rendszere között a kölcsönhatás csak igen kis mértékű /55/. Ezen kis kölcsönhatás, mint említettük, indokolható egyrészt a nehézatom diffúz pályáival való kismértékű átfedéssel, de azzal a ténnyel is, hogy a magányos pár a foszforatom körüli merőleges kötésszögek következtében /51, 55/ "s" karakterű, és így a molekula  $\pi$ -rendszerével nem képes átfedésbe kerülni.

Miután a  $\sigma^2$ ,  $\lambda^3$ -azafoszfolok esetén nagymértékű konjugációs készséget tapasztaltunk, a kis átfedéssel való indokolás nehezen tartható. A foszfor és a nitrogén magányos pároknak — a megfelelő szimmetria esetén tapasztalható — jelentős kölcsönhatása szintén azt mutatja, hogy a kölcsönhatás hiánya sokkal inkább szimmetriaokokra, semmint az átfedés hiányára vezethető



8. ábra. Nitrogén és foszfor magányos-pár kölcsönhatásainak lehetséges esetei azafoszfolokban

vissza. A 8. ábrán az azafoszfol  $n_N$  és  $n_P$  pályáinak szimmetria által megengedett, illetve tiltott kombinációi láthatók.

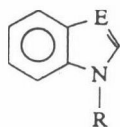
Az ábrán csak a molekula síkjában fekvő nemkötő elektronpárokat tartalmazó atomokat tüntettük fel (így pl. az NH-csoport az ábrán nem szerepel). Egy nitrogént és egy foszfort tartalmazó gyűrű esetén kétféle relatív helyzet képzelhető el, amelyből az egymás mellett elhelyezkedő magányos párok nem, míg az egymással szemben elhelyezkedők képesek a kölcsönhatásra. Ez a jelenség az azoloknál tapasztaltaknak éppen a fordítottja, ahol is a szomszédos elektronpárok kölcsönhatása bizonyult jelentősnek /54, 57/.

A két (piridin típusú) nitrogént és egy foszfort tartalmazó rendszerek esetében a foszforának a szomszédjában levő nitrogénnel való kölcsönhatása nem számottevő, hasonlóan a két, nem szomszédos nitrogén kismértékű kölcsönhatásához (lásd azolok /56/). Érdekes a helyzet az e esetben, ahol a két szomszédos nitrogén igen erős kölcsönhatása miatt egy kötő és egy lazító kombináció alakul ki. A lazító kombináció (energiája közel kerül a foszfor magá-

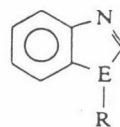
nyos páréhoz) szimmetria okokból nem képes kölcsönhatásba kerülni a foszfor magányos párral, míg a kötő kombináció energiája jóval mélyebb, s így a kölcsönhatás kismértékű lesz. Mindezek következtében a fenti vegyületben (3-H-1,2,3,4-triazafoszfol) a foszfor magányos párja nem kombinálódik a nitrogén magányos párokkal. Hasonló helyzet alakul ki az 1-H-1,2,4,3-triazafoszfol (f típus) esetében is. A fenti kvalitatív megfontolások alapján kapott következtetések a számításokból nyert pályaképekkel megegyezők, és megegyeznek az asszignált fotoelektron-spektrumokkal is.

A fotoelektron-spektrumok asszignációja során a  $\pi$ -sávok azonosíthatók. Amennyiben figyelembe vesszük a gyűrűn található t-Bu csoport hatását – mintegy 0,5 eV-os eltolódást (rokon vegyületek, pl. tBu-benzol, 2-tBu-furán, 2-tBu-tiofén, 1-tBu-pirrol esetén a megfelelő szimmetriájú  $\pi$ -sávokon az alapvegyülettel összevetve ez az eltolódás tapasztalható /58/) –, a  $\pi$ -sávok helyzete azon azol  $\pi$ -sávjának helyzetével egyezik meg, amelyben a foszfort szénre cseréltük.

Végül vizsgáljuk meg, hogy a P=C, ill. >PH egységek milyen kölcsönhatásba képesek kerülni egy szomszédos, már létező konjugált rendszerrel, és ezért "ragasszunk" egy fenilgyűrűt az I. és II. típusú öttagú gyűrűkre:



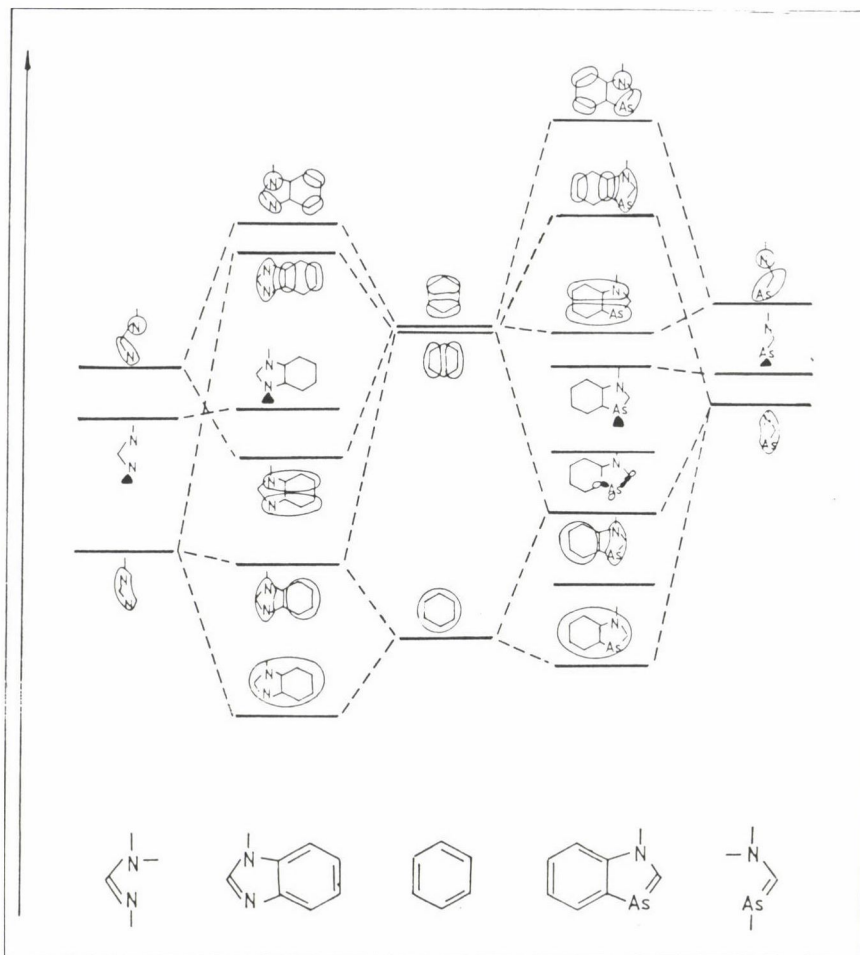
I.



II.

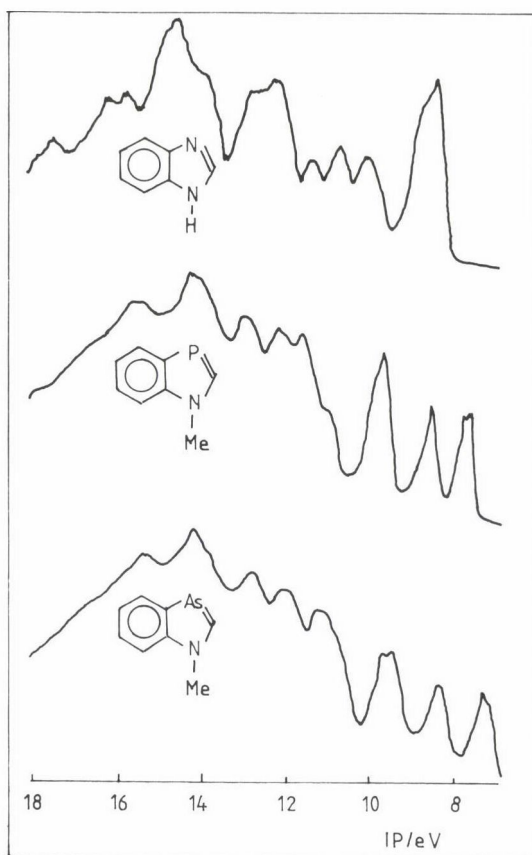
Az I. típus elektronszerkezete formálisan a benzol és egy E=C-N csoport kombinációja alapján képzelhető el. Az E=C-N fragmens 2 db  $\pi$ -pályával és az E atom magányos elektronpárjával járulhat hozzá a közös  $\pi$ -rendszerhez. A 9. ábrán a két fragmens pályakorrelációit tüntettük fel E=N és As esetében. Az ábrát a mért fotoelektron-spektrumok (10. ábra) és MNDO, valamint CNDO/S szemiempirikus kvantumkémiai számítások segítségével történt asszignáció alapján /55/ készítettük (11. táblázat).

Amint látható, a spektrumok első 3 sávja  $\pi$ -típusú MO-hoz rendelhető. A negyedik sáv, mely a foszfor- és arzénszármazék esetében összeolvadt a harmadik sávval, a heteroatom magányos elektronpárjától származik. Az 1. és 3. sáv a nitrogéntől az arzén irányába erőteljesen destabilizálódik, míg a 2. sáv helye alig változik. (Még a kb. 0,4 eV-os változás is elsősorban a



9. ábra. Pályakorreláció a benzol és az E=C-N fragmentek között

heteroatomon levő hidrogén metilcsoportra történő cseréjével függ össze.) Ez a számításokkal összhangban azt támasztja alá, hogy a heteroatom a p-óra csonósíkjában fekszik. A HOMO-ban az E=C kettőskötés, a benzimidazolban az N=C-N szegmens részvétele jelentős. Utóbbi esetben a két nitrogén p-p-óra lineárkoefficiense majdnem megegyezik, ami megerősíti, hogy mindkét típusú nitrogén könnyen lép konjugációba. A heteroatomok elektrópárjához rendelt sáv helyzete -- ahogyan az előzőekben is megfigyelhettük -- ez esetben is csak kevésbé változik a heteroatommal. A P=C egység konjugációs készségét jól



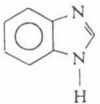
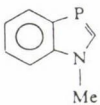
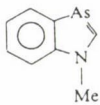
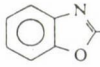
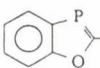
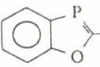
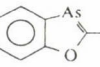
10. ábra. Benzimidazol-analógok fotoelektron-spektrumai

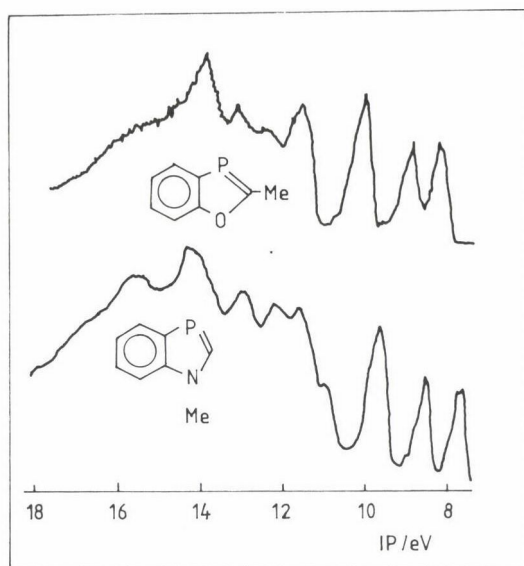
mutatja az 1-H-1,3-benzazafoszfol és az 1,3-benzoxafoszfol spektrumának a hasonlósága (11. ábra).

Az MNDO számítások szerint a molekulák szerkezete sík -- összhangban a kísérleti röntgenszerkezettel és aromás jellegükkel. Az 1-H-1,3-benzazafoszfol, illetve az 1,3-benzoxafoszfol fotoelektron-spektrumát összevetve az indol, illetve a benzofurán fotoelektron-spektrumával, az azafoszfolok esetén már tapasztalt kiváló egyezéshez jutunk a  $\pi$  sávok helyzetét vizsgálva. A 12. táblázat az eddig vizsgált P=C kettőskötést tartalmazó vegyületek és a C=C kettőskötést tartalmazó analógjaik  $\pi$ -sávjainak adatait tartalmazza. Az adatok meglepően jó egyezése a foszfor--szén és a szén--szén kettőskötéseknek nemcsak a hasonlóságára utal, hanem azt is mutatja, hogy viselkedésük különböző perturbációk hatására is hasonló.

11. táblázat

Mért és számított ionizációs energiák 1-H-1,3-benzazafoszfol és analóg vegyületek esetén

Vegyület		$\pi_5$	$\pi_4$	$\pi_3$	$n_E$	$\pi_2$	$\sigma_{CEC}$	$\pi_1$
	kís.	9.69			9.97			12.4
$\text{CH}_3\text{P}=\text{CH}_2$	MNDO	10.40	( $\pi_{\text{P}=\text{C}}$ )		10.60			13.21
[59]	CNDO/S	8.55			9.59			10.73
	kís.	8.42	8.81	10.74	10.05	11.40		
	MNDO	8.86	8.95	11.32	11.36	11.95		14.99
	CNDO/S	8.41	8.16	10.28	10.24	11.45		14.82
	kís.	7.68	8.41	9.56	9.71	10.9	11.5	
	MNDO	8.54	9.10	10.26	10.98	11.95	12.62	13.82
	CNDO/S	7.64	8.52	9.46	9.76	11.41	11.37	13.27
	kís.	7.49	8.49	9.37	9.66	11.1	10.6	
	CNDO/S	7.43	8.47	9.25	9.71	11.37	10.59	11.19
	kís.	9.08	9.35	11.65	10.75			
	CNDO/S	9.18	9.42	11.81	11.84	12.63		14.73
	kís.	8.15	8.81	9.88	10.15			
	MNDO	8.90	9.49	10.64	11.44	12.60	12.56	14.67
	CNDO/S	7.89	8.80	9.52	9.95			
	kís.	7.90	8.68	9.70	9.80			
	MNDO	8.91	9.49	10.61	11.30	12.48	12.23	12.69
	CNDO/S	7.75	8.77	9.46	9.69			
	kís.	7.85	8.75	9.62	9.90			
	CNDO/S	7.55	8.72	9.16	9.74			



11. ábra. Benzaza- és benzoxafoszfol fotoelektron-spektrumai





Mindez arra enged következtetni, hogy kémiai reakcióikban, melyek lefolyását nem pusztán a termodinamikai sajátságok (a reaktánsok és a termékek energetikai viszonyai), hanem a kinetikai sajátságok (átmeneti állapot, köztermék létrejöttéhez szükséges aktiválási energia) jellemeznek, a  $-P=C$  és a  $C=C$  kötések hasonlóak, mintegy alkalmassá téve a foszfort arra, hogy a szénkémiát "lemásolja". A fenti következtetéssel összecseng Appel egyik legújabb közleménye /59/, amelyben a  $P=C$  és  $C=C$  kötések reakcióinak hasonlóságát vizsgálja.

A 3-H-1,3-benzazafoszfol szerkezete a 3-H-1,3-azafoszfoléhoz hasonló az MNDO geometria-optimálás szerint /54/. A molekula nem sík, és a foszforon levő helyettesítő molekulára csaknem merőlegesen helyezkedik el. E molekulák fotoelektron-spektruma jelentősen különbözik az 1-H-1,3-benzazafoszfólétól (12. ábra, 13. táblázat). A konjugáció erős csökkenésére már abból is következtetni lehet, hogy az első négy ionizáció sokkal szűkebb energiatartományban található, mint az I. típus esetén. A számítások alapján az első két ionizáció a benzol csak kismértékben perturbált  $\pi$  szintjeihez rendelhető, míg a második a heteroatom magányos párjához, mely jelentős "s" karakterrel bír, és nem kombinálódik a  $\pi$  rendszerrel. Az a tény, hogy a sáv helye (és általában az egész spektrum) csak kismértékben változik, amennyiben a fosz-

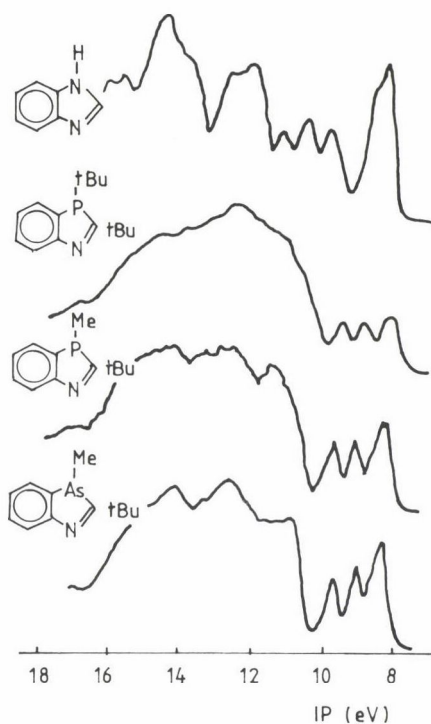


12. táblázat

Analóg foszfor- és szénvegyületek ionizációs energiái (eV)

Vegyület		$\pi$	$\pi$	$\pi$	$n_p$	ref.
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$			10.51		-	[62]
$\text{HP}=\text{CH}_2$			10.31		10.70	[49]
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$			10.03		-	[62]
$\text{CH}_3-\text{P}=\text{CH}_2$			9.60		9.97	[63]
$\text{HP}=\text{CH}-\text{CH}_3$			9.75		10.35	[49]
	E = C	9.25			-	[62]
	E = P	9.2			10.0	[29]
	C	8.22	9.22	12.6	-	[58]
	P	8.44	9.19	12.8	9.93	[46]
	C	7.76	8.37	9.78	-	[64]
	P	7.68	8.41	9.56	9.71	[55]
	C	8.13	8.73	10.02	-	[64]
	P	8.15	8.81	9.88	10.15	[55]

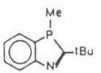
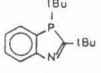
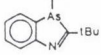
fort arzénre cseréljük, alátámasztja a konjugáció hiányát. Szintén erre utal, hogy a magányos párhoz rendelt sáv helyzete csak kevésbé tér el a  $\text{PMe}_3$ , ill.  $\text{AsMe}_3$  magányos párjának helyzetétől [60].



12. ábra. 3-H-benzazafoszfól-analógok fotoelektron-spektruma

13. táblázat

3-H-benzazafoszfól és benzazarzol-származékok ionizációs energiái (eV)

Vegyület		$\pi$	$\pi$	$n_E$	$n_N$	$\pi$	$\pi$
	kís.	8.25	8.40	9.17	9.76	10.8	11.6
	szám.*	9.19	9.44	10.47	11.20	11.77	12.23
	kís.	8.15	8.30	8.94	9.56	10.8	
	kís.	8.25	8.45	8.96	9.66	10.84	11.5

\*MNDO számítás eredménye

## Összefoglalás

A foszforatom konjugációs készségét kvantumkémiai és fotoelektron-spektroszkópai módszerekkel vizsgálva megállapítottuk, hogy a különböző típusú foszforatomokat tartalmazó heterociklusok aromássága jelentős eltérést mutat. Míg a (háromértékű)  $\sigma^2, \lambda^3$ -foszforatomot tartalmazó vegyületek (pl. foszfabenzol, 1-H-azafoszfolok) aromássága a benzolétól nem tér el jelentősen, a  $\sigma^3, \lambda^3$ -foszfort tartalmazó vegyületek (foszfol, a foszforon helyettesített azafoszfolok) aromássága minimális. Ez utóbbi vegyületekben az aromásság hiányának oka a foszforatom körüli kötőesszögekben keresendő. Ötértékű  $\sigma^4, \lambda^5$ -foszforatomot tartalmazó rendszerek — noha számos aromaticitási kritériumnak megfelelnek — nem aromások, hanem illid-szerkezettel rendelkeznek.

## Summary

The conjugation ability of phosphorus has been studied using quantum-chemical calculations and UV photoelectron spectroscopy. Comparing heterocycles containing different type of phosphorus the aromaticity of the compounds investigated changes considerably. The aromaticity of  $\sigma^2, \lambda^3$ -phosphorus compounds (phosphabenzene, 1-H-azaphospholes) is similar to that of benzene while it is negligibly small in compounds containing  $\sigma^3, \lambda^3$ -phosphorus atom (phosphole, P-substituted aza-phospholes). The difference can be explained by the inert pair effect in case of phosphorus. Molecules with pentavalent  $\sigma^4, \lambda^5$ -phosphorus are ylidic rather than aromatic although some of the aromaticity criteria matches in case of these compounds as well.

## Irodalom

- /1/ K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 70, 2140 (1948).  
R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
- /2/ R. Appel, F. Knoll, "Double Bonds between Phosphorus and Carbon", in: Adv. Inorg. Chem., Vol. 33. Ed. A. G. Sykes, Acad Press, N. Y. 1989.
- /3/ G. M. Badger, "Aromatic Character and Aromaticity". Cambridge Univ. Press, N. Y. 1969,  
P. J. Garratt, "Aromaticity". McGraw-Hill, London, 1971.
- /4/ A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists". Wiley, N. Y. 1961.
- /5/ T. Veszprémi, Chem. Phys. Lett. 88, 325 (1982).
- /6/ F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, G. Grandolini, J. Chem. Soc. Perkin II, 332 (1974),  
P. C. M. van Ziji, C. MacLean, A. A. Bother-By, J. Chem. Phys. 83, 4978 (1985).
- /7/ C. W. Bird, Tetrahedron, 41, 1409 (1985), *ibid.*, 42, 89 (1986), *ibid.*, 43, 4725 (1987),  
*ibid.*, 46, 5697 (1990).
- /8/ K. Jug, J. Org. Chem. 48, 1344 (1983).
- /9/ Z. Zhon, R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 111, 7371 (1989),  
Z. Zhon, R. G. Parr, J. F. Garst, Tetrahedron Lett. 29, 4843 (1988).
- /10/ B. K. Mishra, S. C. Varghese, M. R. Roy, R. K. Mishra, Indian J. Chem. 29, 370 (1990).
- /11/ M. J. S. Dewar, Adv. Chem. Phys., 8, 65 (1965),  
M. J. S. Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, 75 (1966),  
M. J. S. Dewar, C. J. de Llano, J. Am. Chem. Soc., 91, 789 (1969).
- /12/ W. C. Herndon, J. Am. Chem. Soc., 95, 2404 (1973).  
R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., 101, 1722 (1979),  
J. Aihara, J. Am. Chem. Soc., 98, 2750 (1976),  
I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *ibid.*, 99, 1962 (1977).
- /13/ A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, J. Am. Chem. Soc. 111, 7 (1989).
- /14/ W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radon, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796 (1970),  
P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, Theor. Chim. Acta, 38, 121 (1975),  
J. Chem. Soc. Perkin Trans, II 1976, 1222, Tetrahedron 32, 317, 1357 (1976),  
R. C. Haddon, K. Raghavachari, J. Am. Chem. Soc., 107, 289 (1985).

- /15/ H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr., J. Am. Chem. Soc., 100, 6499 (1978).
- /16/ M. S. Gordon, P. Bondjouk, F. Anwari, J. Am. Chem. Soc., 105, 4972 (1983).
- /17/ K. K. Baldrige, M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 110, 4204 (1988).
- /18/ A. J. Ashe III, J. Am. Chem. Soc., 93, 3293, 6690 (1971),  
A. J. Ashe III, M. D. Gordon, *ibid.*, 94, 7596 (1972),  
A. J. Ashe III, Tetrahedron Lett. 1976, 415.
- /19/ T. C. Wong, L. S. Bartell, J. Chem. Phys. 61, 2840 (1974).
- /20/ T. C. Wong, A. J. Ashe III, L. S. Bartell, J. Mol. Struct., 25, 65 (1975).
- /21/ A. J. Ashe III, R. R. Sharp, J. W. Tolan, J. Am. Chem. Soc., 98, 5451 (1976).
- /22/ R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III, J. Mol. Spectr., 42, 457 (1972).
- /23/ R. P. Lattimer, R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III, A. L. Meinzer, J. Mol. Spectr., 57, 429 (1975).
- /24/ R. L. Kuczkowski, G. Fong, A. J. Ashe III, J. Mol. Spectr., 70, 197 (1978).
- /25/ J. Waluk, H. P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, Organomet., 8, 2804 (1989).
- /26/ A. J. Ashe III, Acc. Chem. Res., 11, 153 (1978).
- /27/ P. Jutzi, Angew. Chem., 87, 269 (1975).
- /28/ A. J. Ashe III, Top. Curr. Chem., 105, 125 (1982),  
A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, M. Y. El-Sheikh, J. Am. Chem. Soc., 95, 5693 (1982).
- /29/ C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cogley, D. Kilcast, I. Scanlan, J. Am. Chem. Soc., 95, 928 (1973).
- /30/ J. Bastide, E. Heilbronner, J. P. Maier, A. J. Ashe III, Tetrahedr. Lett., 411 (1976).
- /31/ H. Bock, Pure Appl. Chem., 44, 343 (1975).
- /32/ P. D. Burrow, A. J. Ashe III, D. J. Bellville, K. D. Jordan, J. Am. Chem. Soc., 104, 425 (1982).
- /33/ MNDO számítások alapján az  $1\lambda^3, 3\lambda^3$ -difoszfabenzol és  $1\lambda^3, 3\lambda^3, 5\lambda^3$ -trifoszfabenzol elektronszerkezete leírható az  $1\lambda^3$ -foszfabenzol szerkezete alapján. T. Veszprémi, nem közölt adatok.
- /34/ H. R. Allcock, "Phosphorus-Nitrogen Compounds", Acad. Press, N. Y., 1972.
- /35/ D. P. Craig, J. Chem. Soc., 1959, 997,  
D. P. Craig, N. L. Paddock, *ibid.*, 1962, 4118,  
D. P. Craig, N. L. Paddock, Nature, 181, 1052 (1958).
- /36/ M. J. S. Dewar, E. A. C. Luchen, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., 1960, 2423,  
M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, 1969.
- /37/ M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. Ruiz, Pure Appl. Chem., 58, 67 (1986).
- /38/ G. Trinquier, J. Am. Chem. Soc., 108, 568 (1986).
- /39/ T. Veszprémi, R. Gleiter, E. Fluck, J. Svara, B. Neumüller, Chem. Ber., 121, 2071 (1988).
- /40/ R. Gleiter, T. Veszprémi, E. Fluck, Chem. Ber., 124, 2071 (1991).
- /41/ W. Schäfer, A. Schweig, F. Mathey, J. Am. Chem. Soc., 98, 407 (1976).
- /42/ N. D. Epiotis, W. Cherry, J. Am. Chem. Soc., 98, 4365 (1976).
- /43/ A. N. Hughes, S. Uaboonkul, Tetrahedron, 24, 3437 (1968).
- /44/ W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 92, 1442 (1970).
- /45/ F. Mathey, J. Organomet. Chem., 400, 149 (1990). Chem. Rev. 88, 429 (1988).
- /46/ T. Veszprémi, L. Nyulászi, J. Réffy, J. Heinicke, J. Phys. Chem., 96, 623 (1992).
- /47/ P. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc., 92, 5779 (1970).
- /48/ G. R. Branton, D. C. Frost, C. A. McDowell, I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Letters, 5, 1 (1970).
- /49/ S. Lacombe, D. Gonbeau, J.-L. Cabouch, B. Pellerin, J.-M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, J. Am. Chem. Soc., 110, 6964 (1988).
- /50/ A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp., R. E. Kirby, Anal. Chem., 42, 1064 (1970).
- /51/ L. Nyulászi, T. Veszprémi, M. Regitz, J. Am. Chem. Soc., 114, 9080 (1992).
- /52/ A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff: Azaphospholes in Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements (Ed.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, 1989, 307–343,  
A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff: Heterophospholes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry (Eds: M. Regitz, O. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, p. 158–286.
- /53/ J. R. Cox, S. Woodcock, I. H. Hillier, M. A. Vincent, J. Phys. Chem., 94, 5499 (1990),

- F. Tomas, J.-L. M. Abboud, J. Laynez, R. Notario, L. Santos, S. O. Nilsson, J. Catalan, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7348 (1989).
- /54/ S. Craddock, R. H. Findlay, M. H. Palmer, *Tetrahedron* 29, 2173 (1973).
- /55/ L. Nyulászi, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.*, 373, 49 (1989).
- /56/ H. Bock, *Pure Appl. Chem.*, 44, 343 (1975).
- /57/ M. H. Palmer, I. Simpson, J. R. Wheeler, *Z. Naturforsch.* 36a, 1246 (1981),  
M. H. Palmer, A. J. Beveridge, *Chem. Phys.* 111, 249 (1987).
- /58/ T. Veszprémi, Y. Harada, K. Ohno, H. Mutoh, *J. Organomet. Chem.* 252, 121 (1983),  
T. Veszprémi, L. Nyulászi, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 331, 175 (1987),  
L. Nyulászi, T. Tóth, Gy. Zsombok, G. Csonka, J. Réffy, T. Veszprémi, J. Nagy, *J. Mol. Struct.*, 218, 201 (1990).
- /59/ R. Appel, *Pure Appl. Chem.* 59, 977 (1987).
- /60/ S. Elbel, H. Bergmann, W. Ensslin, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 555 (1974).
- /61/ G. R. Branton, D. C. Frost, C. A. McDowell, I. A. Stenhouse, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 1 (1970).
- /62/ K. Kimura, S. Katsumara, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, "Handbook of HeI photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules". Japan Scientific Press, Tokyo, 1980.
- /63/ H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.*, 98, 287 (1986).
- /64/ H. Günster, L. Klasinc, B. Ruscic, *Z. Naturforsch.*, 31a, 1051 (1976).



EGYENSÚLYTÓL TÁVOLI, ÁLLANDÓ ÁLLAPOTÚ RENDSZEREK  
TERMODINAMIKÁJÁNAK FELDERÍTÉSE

BARANYAI ANDRÁS

(ELTE Elméleti Kémiai Laboratórium; 1518 Budapest 112, Pf. 32)

I. Bevezetés

A termodinamikát mind a mai napig nem sikerült mikroszkopikus, tehát mechanikai, illetve kvantummechanikai törvényszerűségekből kiindulva matematikai igényességgel levezetni. Igen komoly előrelépés történt azonban az atomi, molekuláris szintű folyamatok makroszkopikus hatásainak az értelmezése terán az elmúlt három évtizedben. A legfontosabb járulékot ehhez az ismeretgyarapodáshoz kétségkívül a számítógépek elterjedése és rohamos teljesítménynövekedése szolgáltatta /1/.

Sok részecskéből álló, kondenzált fázisoknak az atomi részletekben modellezett, kísérleti jellegű tanulmányozására két alapvető megközelítés van /2/: a sztochasztikus Monte Carlo-módszer, amely lényegében a Gibbs-féle sokaságok algoritmusbéli megvalósítása; valamint a determinisztikus molekula dinamika, amely a mozgásegyenletek numerikus integrálásával időben követi a rendszer viselkedését. Ezek a számítógépes szimulációs módszerek egy sor korábban vitatott kérdést döntöttek el. (Anekdotikus kitérő, hogy az ötvenes évek végén Hollandiában nemzetközi statisztikus fizikus kiválóságok nem tudtak megegyezni abban, hogy vajon a merev gömbök alkotta fluidum képes-e folyadék--szilárd elsőrendű fázisátalakulásra. Az egyik úttörő molekuladinamikai számítás még abban az évtizedben igennel válaszolt erre a kérdésre.)

Számtalan számítási csel és alkalmazásbeli ötlet keletkezett az elmúlt két évtizedben, javítandó a módszerek hatásfokát /2/. Ezek közül kiemelendő a molekuladinamikai szimulációk állandó hőmérsékleten tartásának a technológiája, ami lehetővé teszi, hogy a valóságosnak jobban megfelelő peremfeltételek mellett is vizsgálhassunk dinamikai problémákat. A ma tanulmányozott rendszerek és jelenségek nagyok sokfélék /3/: az 50-100 ezer részecskét tartalmazó hidrodinamikai modellektől kezdve, a biológiai óriásmolekulák kon-

formációs és szolvatációs viszonyain keresztül, egészen a kémiai reakciók oldatbeli lefolyásának vagy rendezetlen szilárd fázisoknak és ezek átalakulásainak (pl. üvegek, inkomenzurábilis kristályok, kvázikristályok, szuperionos vezetők stb.) a tanulmányozása végezhető el.

Egy fontos lehetősége az előbbieken a teljesség igénye nélkül felsorolt alkalmazásoknak az, amelyik nemegyensúlyi rendszerek modellezésével foglalkozik. Mivel ez a meghatározás lényegében minden természetbeni átalakulásra is érvényes, nem árt pontosítani, hogy milyen nemegyensúlyi jelenségek képezik tárgyát a jelen ismertetőnek. Egyensúlyi rendszerekben a kémiai potenciál nem helyfüggő. A továbbiakban olyan nemegyensúlyi folyadékokról lesz szó, amelyekben a kémiai potenciál, illetve az azt meghatározó hőmérséklet, nyomás vagy koncentráció értékei a hely függvényében változnak, s ily módon valamilyen mikroszkopikusan is észlelhető áramlást hoznak létre, kiegyenlítendő az inhomogenitásokat. Ha ezek az inhomogenitások kismértékűek, azaz a rendszer az egyensúly közelében van, akkor alkalmazhatjuk a Lineáris Irreverzibilis Termodinamika (LIT) elegáns, fenomenologikus formalizmusát /4/. Nagy inhomogenitásokra azonban az ennek az elméletnek az érvényességét biztosító kiindulási feltételek (mint pl. a lokális termodinamikai egyensúly) már nem teljesülnek, ezért más megközelítést kell választani. Az LIT formális és vitatható kiterjesztése helyett mi inkább számítógépes kísérleteket tervezünk és hajtunk végre, felderítendő a mikroszkopikusan, azaz klasszikus mechanikai értelemben pontosan definiált modellrendszerek statisztikus termodinamikai törvényszerűségeit. Nyilvánvaló, hogy ilyen problémákra csak a molekuladinamika egy speciális típusa az ún. nemegyensúlyi molekuladinamika (NEMD) alkalmazható /5/, hiszen a Gibbs-féle eloszlások csak az egyensúlyi rendszerekre érvényesek, s az időbeliség sem szerepel bennük.

A következő fejezetben bemutatjuk a NEMD szimulációk jellegzetességeit, különös tekintettel a planáris Couette-áramlás modelljére, amely a legelőnyösebben tanulmányozható rendszer /5/. A harmadik részben pedig röviden ismertetjük az ilyen típusú, egyensúlytól távoli rendszerek statisztikus termodinamikájának eddigi legfontosabb eredményeit. Terjedelmi korlátok miatt mellőzzük a részletes levezetéseket és bizonyításokat, annál is inkább, mivel a kémikusok többsége számára az alkalmazott formalizmusok nem ismerősek. E dolgozatot inkább egy bevezető jellegű ismertetőnek szánjuk. Részletes referenciákat csak a legújabb publikációkról adunk, a régebbi eredményekre csak a legfontosabb összefoglaló munkákon keresztül hivatkozunk.



## II. A nemegyensúlyi molekuladinamika

### a) A megközelítés lényege

Nemegyensúlyi rendszereket úgy kényelmes vizsgálni, ha időben nem változnak, azaz valamilyen külső hatás állandó jelenléte megakadályozza, hogy egyensúlyba relaxáljanak. A tranziens jelenségek kiküszöbölésén túl azonban az is kívánatos lenne, ha a külső hatás, mint valamilyen általánosított termodinamikai erő, csak egyfajta áramot, transzportfolyamatot tartana működésben jól definiált körülmények között. Utóbbi kívánalmak nem teljesíthetők egy, a valóságos viszonyokat minden részletében hűen tükröző modellkísérletben. Képzelnünk el például egy folyadékréteget, amelyet az  $y$  koordináták határainál két, az  $x$ -tengely mentén ellentétes irányba mozgó fal határol. A falak mozgása viszkózus folyást hoz létre a folyadékban belül, mert a folyadékrétegek  $x$  irányú sebessége eltérő az  $y$  koordináta függvényében. Ha a falakat állandó sebességgel mozgatjuk, a rendszerbeli viszonyok is állandósulnak az időben. Nem állandó azonban az áramlási sebesség  $y$  szerinti gradiense,  $\gamma \equiv \partial v_x / \partial y$ , ami a rétegek közötti impulzustranszportot előidéz. (A falközeli rétegek sűrűldése nem azonos a középen levő rétegek sűrűldésével.) A folyadékrétegek belső sűrűldése hőt termel, ami áramlik a környezet felé a falakon keresztül. A folyadék áramlási sebesség gradiense és a hőmérsékletnek az inhomogenitásai megváltoztatják a sűrűséget is az  $y$  koordináta mentén, ami végső soron azt eredményezi, hogy a rendszerről szerezhető információk valamilyen, nemtriviális átlagai lesznek a különböző sűrűségű, hőmérsékletű és  $\gamma$ -jú folyadékrétegeknek. Ezeket a gondokat tovább növeli az a tény, hogy a tanulmányozható rendszernek és időtartamnak a valóságos viszonyított kis mérete miatt a jel/zaj viszony kedvezőtlen, amit csak igen nagy inhomogenitásokkal (nagy külső erővel) lehet javítani.

A mostanra kifejlődött szimulációs algoritmusok úgy kerülnek el a fentiekben vázolt ún. naiv megközelítések nehézségeit, hogy a valóságtól eltérően az inhomogenitásokat szintetikus, mechanikai erőkkel helyettesítik, amelyeket explicite be lehet írni a rendszer mozgásegyenleteibe /5/. A szintetikus erőket úgy választják meg, hogy a rendszer pontosan ugyanazt a lineáris választ adja rájuk, mint a megfelelő állapotjelzők gradienseire. A valóságban, természetesen, a részecskék mozgását ugyanazok az "egyenletek" adják meg a nemegyensúlyi esetben is, mint az egyensúlyiban, csak az inhomogenitásokból következő peremfeltételek különbözőek a két esetben. Ezért nevezik a valós rendszerek áramait peremfeltételek által hajtott transzportnak, míg a szintetikus erő által kiváltottat mechanikainak. A praktikus

könnyebbségen túlmenően további haszna ennek a megközelítésnek, hogy az elméleti manipulációk számára is sokkal jobban megragadhatók így a rendszer tulajdonságai.

A termelődő hő elvezetésének a problémája nyilvánvalóan a szintetikus algoritmusoknál is megmarad, ezért nem véletlen, hogy a molekuladinamikai termosztálás szükségessége és első, elvileg igényes megoldása is legelőször a NEMD szimulációknál történt meg /5/. Mivel itt még számos nyitott, izgalmas kérdés megválaszolatlan, a megoldásnak csak a legegyszerűbb megközelítést tárgyaljuk. A folyamatszabályozásból ismeretes visszacsatolási (feedback) technika lehetővé teszi, hogy a mozgásegyenletekben szintén expliciten végezzük el a rendszer (kinetikus) energiájának vagy annak időbeli átlagának egy meghatározott értéken való tartását. Ez rendre a differenciális vagy integrális visszacsatolásnak felel meg, mivel a mozgásegyenletek mindkét esetben megőrzik mechanikai reverzibilitásukat, ellentétben az arányos visszacsatolással (proportional feedback), amelyre ez nem igaz. Érdekes módon a mechanikában ritkán említett Gauss-féle extrémum elv felhasználásával, mind a differenciális, mind az integrális termosztát azonos alakú mozgásegyenletet eredményez, csak a termosztáló multiplikátor meghatározása lesz különböző. Egy nemegyensúlyi rendszer mozgásegyenletei így általánosan a következő módon adhatók meg:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m} + C_i F_e \\ \dot{p}_i &= F_i + D_i F_e - \alpha p_i, \end{aligned} \quad (1)$$

ahol  $p_i, q_i$  és  $F_i$  az  $i$ -edik részecske impulzusát, helyét és a reá ható belső erők összességét jelöli. Az egyszerűség kedvéért a rendszer egykomponensű, részecskéinek tömege  $m$ ,  $F_e$  a külső, szintetikus erőt,  $C_i$  és  $D_i$  pedig e külső térnek a rendszerhez való kapcsolódását reprezentálja.  $\alpha$  az úgynevezett termosztáló multiplikátor, ami másként határozható meg integrális, ill. differenciális feedback esetén. Az integrális alak egyensúlyban a kanonikus eloszlásnak megfelelően állítja elő az állapotokat, ha a rendszer egyébként ergodikus, míg a differenciális forma szigorúan állandó összkinetikus energiát és kanonikus konfigurációs energiát eredményez. Bebizonyítható, hogy a lineáris válasz szintjén, azaz a végtelenül gyenge külső tér határesetében a termosztátok nem változtatják meg a NEMD rendszer által számítható, az egyensúlyi viszonyokra jellemző (Green—Kubo) transzportegyütthatókat /5/.

A legegyszerűbben megérthető NEMD algoritmus az egykomponensű rendszer részecskéinek öndiffúzióját adja meg. Itt az (1) egyenletben  $C_1=0$ ,  $D_1=(-1)^1$ ,  $F_e=F_x$ , azaz a külső erő csak az x tengely irányába hat. Ezek a mozgásegyenletek formailag azonosak egy állandó külső elektromos tér hatása alatt levő egy-egy töltésű ionokból álló folyadék (pl. alkáli-halogenid olvadék) mozgásegyenleteivel. Ha a töltéseket csak ún. szintöltéseknek tekintjük, ami azt jelenti, hogy a részecskék illetően különbözősége (színe) csak a külső tér számára érzékelhető, a létrejövő részecske áramnak,  $J_x(t)$ -nek, a külső erővel vett hányadosa a végtelenül gyenge tér határesetében a részecskék egyensúlyi, öndiffúziós együtthatójával lesz arányos.

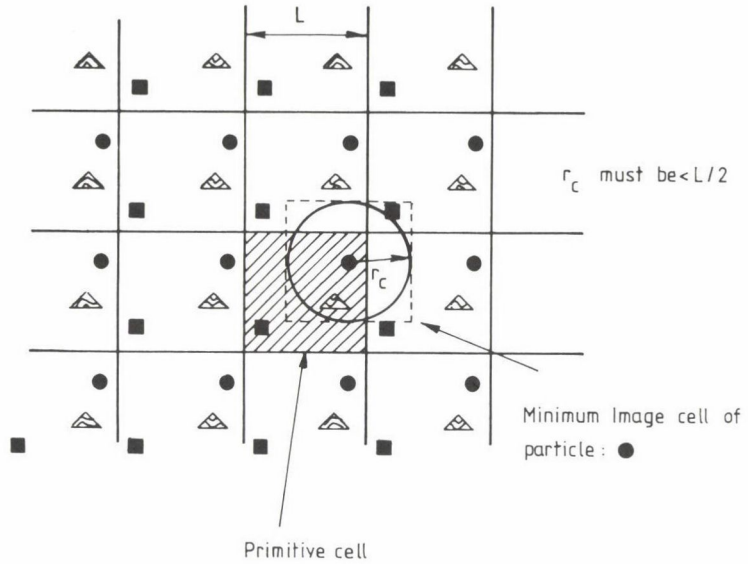
$$D = \frac{1}{\beta \varrho} \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F_e \rightarrow 0} \frac{J_x(t)}{F_e}, \quad (2)$$

ahol  $\beta=1/k_B T$ ,  $\varrho=N/V$  pedig a darabsűrűség.

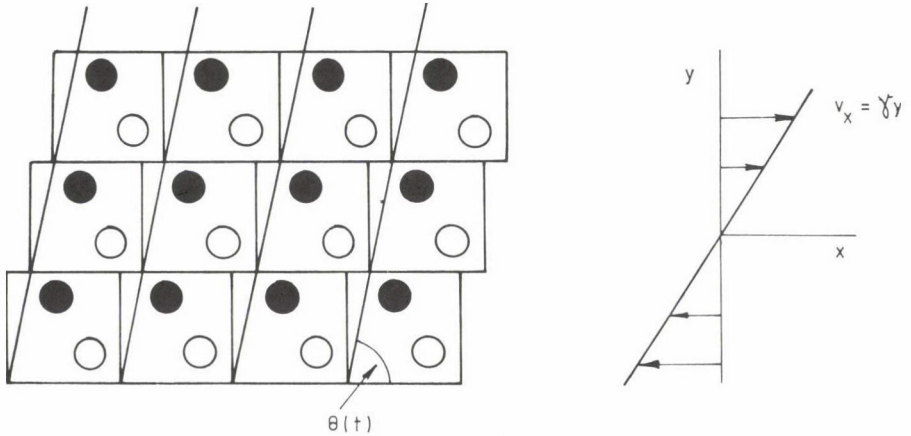
A nemegyensúlyi áramnak a lineáris válasz módszerével egy egyensúlyi transzport tulajdonsághoz való, az előző egyenletben látható kötése különösen a hővezetési algoritmus esetében fontos. Itt ugyanis éppen ennek segítségével lehetett levezetni azt a fiktív külső erőt tartalmazó mozgásegyenletet, amely a nulla tér határesetben a rendszer egyensúlyi hővezetési együtthatójával arányos áramot hozott létre. Ennek és még több NEMD algoritmusnak a részleteit most mellőzzük. Ismertetjük viszont a legvalóságosabb NEMD rendszer, a planáris Couette-áramlás modelljének a részleteit /5/.

### b) A SLLOD algoritmus

Egyensúlyi szimulációkban, ha valaki tömbfázisbeli tulajdonságokra kíváncsi, elkerülendő a kis rendszer miatt fellépő, zavaró felületi effektusokat, a szimulálandó részecskéket egy (általában kocka alakú), a darabsűrűségnek megfelelő térfogatú dobozba teszi, s a dobozt a tér minden irányában annak eltoltjaival veszi körül /2/ (1. ábra). Ezek a periodikus peremfeltételek száznál több részecske esetén már csak elhanyagolható mértékű transzlációs szimmetriát kényszerítenek az izotróp folyadékot reprezentáló rendszerre. Alkalmazásuk a NEMD algoritmusokban is elkerülhetetlen. A viszkózus folyás szimulálásánál azonban ezt a kényszerű periodicitást a nyíróerők peremfeltételekkel történő létrehozására lehet felhasználni /5/. A 2. ábrán látható módon, ha az egymáson levő kockákat az áramlási sebesség y irányú gradienseinek megfelelő mértékben különböző, de állandó x irányú sebességgel mozgatjuk, lineáris áramlási profilt ( $\gamma$ =konstans) hozunk létre. Ez a Lees-



1. ábra. A végtelen kiterjedésű — itt csak kétdimenziós — rendszerben a különböző szimbólumok (négyzet, háromszög, kör) kiválasztott részecskék elhelyezkedését jelölik.  $L$  a cella hossza. Az eredeti dobozt szürkével különböztetjük meg. A további jelölések pedig a számítás — itt nem részletezett — módjára utalnak



2. ábra. A Lees—Edwards-féle peremfeltételek planáris, Couette-áramlást tudnak kiváltani

Edwards-féle peremfeltételeknek az ún. csúszó kockákkal történő reprezentációja teljesen ekvivalens az ún. deformált kockák reprezentációval. Az  $x$  irányú translzációs periodicitás miatt ugyanis a paralelogramma által az egyik kockából lehangyott rész teljesen azonos lesz a következő kockából bevett résszel.

A Lees--Edwards peremfeltételek a mozgásegyenletekben explicite is megfogalmazhatók, ami azt jelenti, hogy erre az algoritmusra a peremfeltételek által kiváltott transzport teljesen ekvivalens a mechanikai transzporttal. Az (1) egyenletben a  $C_i = iy_i$ , a  $D_i = -ip_{y_i}$  és az  $F_e = \gamma$  helyettesítést elvégezve a termosztátmentes mozgásegyenletek ekvivalensek lesznek a következő egyenlettel:

$$m \frac{d^2 q_i}{dt^2} = F_i + im \frac{d\gamma}{dt} y_i, \quad (3)$$

ahol  $i$  az  $x$  irányt jelölő egységvektort,  $p_{y_i}$  pedig az  $i$ -edik részecske  $y$  irányú momentumát jelöli. Ha  $\gamma$  időfüggése Heaviside-féle lépcsőfüggvény alakú, azaz  $\gamma(t) = \gamma_0 \theta(t)$ , akkor  $d\gamma/dt = \gamma_0 \delta(t)$ . A (3) egyenlet hatása tehát úgy képzelhető el szemléletesen, mintha a newtoni mozgásegyenletekhez a  $t=0$  időpillanatban egy  $\gamma_0$ -val arányos, pillanatszerű lökést adunk minden  $x$  irányú sebességkomponensnek, ezután viszont újra csak a newtoni egyenletek határozzák meg a részecskék mozgását. Emiatt a  $p_i$  momentumok nem a teljes impulzust, csak az adott  $y_i$ -nek megfelelő áramlási sebességhez képest mértet adják meg. Az (1) egyenletből az említett behelyettesítések elvégzése után kapott mozgásegyenletek a planáris Couette-áramlás alacsony Reynolds-számokig -- ameddig a lineáris profil feltételezhetően stabil -- egzaktnak tekinthető modelljét szolgáltatják /5/. Eltérően az öndiffúzió, valamint a hővezetés szintetikus algoritmusaitól, amelyek ugyan nagy külső erők esetében is tanulmányozhatóak, bizonyítottan azonban csak a lineáris tartományban (az egyensúly közelében) valóságűek, a Couette-áramlás ún. SLLOD algoritmus a nemlineáris rendszerben is igaz, éppen a peremfeltételek által hajtott volta miatt. Az egyetlen nem valóságos részlet a modellben a termosztát. Az eddigi szimulációs összehasonlító vizsgálatok azonban azt mutatják, hogy a SLLOD-dal létrehozott folyadék rétegek éppen úgy viselkednek, mint óriás rendszerekre (néhány 10 vagy 100 ezer részecskére) elvégzett reális, azaz naiv szimulációk folyadékjának keskeny rétegei, amin belül mind a hőmérséklet, mind  $\gamma$  állandónak vehető.

Ez -- a bevezetőben már hangsúlyozott -- homogenitás, természetesen, nemcsak a SLLOD-nak, hanem minden NEMD algoritmusnak is elengedhetetlen tu-

lajdonsága. A valós folyadékokban az inhomogenitások idézik elő az egymástól általában gyakran külön nem választható áramlásokat -- a NEMD szimulációkban a külső erők a rendszer homogenitását megtartva, egymástól szigorúan különválasztva modellezik a transzportfolyamatokat.

### III. A NEMD modellek statisztikus termodinamikája

#### a) A mozgásegyenletek és a molekuláris káosz

Mivel az előbbi fejezetben bemutatott NEMD algoritmusok is jól definiált nemlineáris mechanikai rendszereket képviselnek, statisztikus mechanikájuk tárgyalásánál elkerülhetetlen a nemlineáris dinamikai rendszerek vizsgálatára bevezetett fogalmak használata.

A rendszer viselkedését -- az egyensúlyi Gibbs-féle sokaságokkal analóg módon -- egy fázistérbeli eloszlást jellemző valószínűségi sűrűségi függvény,  $f(\Gamma, t)$  bevezetésével jellemezhetjük, ahol  $\Gamma \equiv (\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)$  egy helyvektort jelent a  $6N$  dimenziós fázistérben,  $t$  pedig az idő változója. A fázistérbeli áramlást jellemző Liouville-egyenletből azt kapjuk, hogy /5/

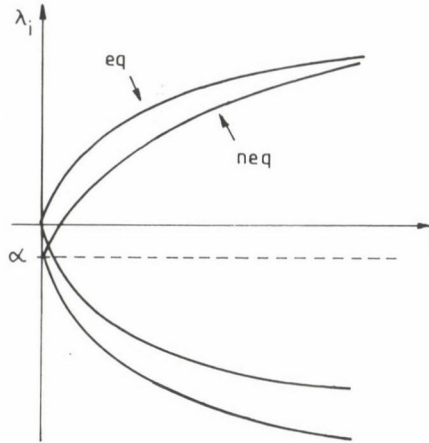
$$\frac{d \ln f(\Gamma, t)}{dt} = - \frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} \equiv -\Lambda(\Gamma, t). \quad (4)$$

A fenti egyenlet a fázistér összenyomhatóságának jellemzésére bevezetett ún. kompressziós faktor,  $\Lambda$  definíciójának tekinthető. Disszipatív rendszerekre  $\Lambda < 0$ , azaz a fázistérbeli térfogatelemek nagysága csökken a mozgás során. Ez az összenyomhatóság egyszerű kapcsolatban áll a rendszer Ljapunov-exponenseivel /1/. (A mozgásegyenletek megoldásának stabilitás vizsgálata kis  $\delta$  perturbációkra  $\delta \sim \delta$  típusú lineáris összefüggésre vezet, ami az előjeltől függően stabil vagy instabil megoldást jelent. Ebből következően az instabilitást exponenciális,  $\exp(\lambda t)$  alakú hibaterjedés jellemzi, amiben a kitevő,  $\lambda$  az ún. Ljapunov-exponens.)

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} \right\rangle = \sum_i \lambda_i. \quad (5)$$

A Ljapunov-exponensek összege tehát éppen a  $\Lambda$  kompressziós faktor értéke. Konzervatív rendszerekre ez nulla. Ha a mozgásegyenletek reverzibilisek, a Ljapunov-exponensek párokat alkotnak (ún. Smale-párok), amelyekre  $\lambda_+ = -\lambda_- / 1$ .

A NEMD rendszerek mozgásegyenletéből (1)  $\Lambda$  triviálisan számíthatóan a termosztát által időegység alatt eltávolított hőmennyiséggel lesz arányos.



3. ábra. Sok részecskéből álló mechanikai rendszerek. Ljapunov exponensei egyensúlyi esetben az (eq.-val jelölt)  $x$  tengelyre tükörszimmetrikus görbe mentén található. SLLOD rendszerre a spektrum lentebbre csúszik (neq. görbe), az új szimmetriatengely az  $y = -\alpha$  egyenes lesz. A legnagyobb, pozitív exponensek alig, a legnagyobb negatívok viszont erőteljesen térnek el a megfelelő egyensúlyi értékektől

$$\langle \Lambda(\Gamma) \rangle = -3N \langle \alpha \rangle. \quad (6)$$

Az is bebizonyítható, hogy ha a rendszer termostát nélküli mozgásegyenletei Hamilton-függvényből származtathatóak (mint pl. a színvezetési algoritmus), de legalábbis a rendszer termostátmentes stabilitás mátrixának sajátértékeit (pl. a SLLOD egyenletek) a külső erő változatlanul hagyja, akkor ezen rendszerek Ljapunov-exponensei is párokba állnak a következő összefüggés szerint /6/.

$$\lambda_+ + \lambda_- = - \langle \alpha \rangle. \quad (7)$$

A 3. ábrán egy egyensúlyi és egy SLLOD rendszer Ljapunov-spektrumának sematikus ábrája látható. A (7) összefüggés kapcsolatot teremt a rendszer molekuláris szintű dinamikáját jellemző Ljapunov-exponens és a "makroszkopikus" észlelhető energia disszipáció között.

b) Számítógépes kísérletek a nemegyensúlyi entrópia meghatározására

A nemlineáris mikroszkopikus dinamika, a molekuláris káosz jellemzőiből kiindulva meg lehet kísérteni a rendszer makroszkopikus, termodinamikai leírását is. Gibbs szerint egy egyensúlyi rendszer entrópiáját a következő összefüggésből lehet számítani:

$$S(t) = -k_B \int d\Gamma f(\Gamma) \ln f(\Gamma), \quad (8)$$

ahol  $f(\Gamma)$  az időtől explicite független egyensúlyi eloszlásfüggvény. Gibbs entrópia függvénye Boltzmann híres H függvényének általánosításaként keletkezett, amelyről Boltzmann bebizonyította, hogy híg gázok esetében H addig csökken, amíg időben állandó, azaz egyensúlyi állapotba nem jut a rendszer. A H függvény megszorozva  $(-k_B)$ -vel úgy tekinthető, mintha a (8) egyenletben  $f(\Gamma)$  alacsonyabb dimenziójú korrelációk szerinti kifejtéséből elhagynánk a járulékot nem adó tagokat. (Az eloszlásfüggvény ugyanis egyensúlyi rendszerre pl. a következő módon alakítható át:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N) &= \left( \prod_i f(\mathbf{p}_i) \right) g(\mathbf{q}_N) = \\ &= f(p)^N g(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)^{N(N-1)/2} \delta g(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)^{N(N-1)(N-2)/6} \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

ahol  $f(p)$  a sebességek Maxwell–Boltzmann eloszlását,  $g(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  a kétrészecske korrelációt, az itt utolsóként feltüntetett tag pedig a kétrészecske korreláción túlmenő háromrészecske korrelációt jelenti stb. A (9) egyenletben kihasználtuk, hogy egyensúlyban a részecskék sebességei sem egymással, sem a részecskék pozícióival nem korreláltak. Híg gázra a hely szerinti korrelációk is elhanyagolhatóak. Erre a rendszerre a (9) egyenletet a (8)-ba beírva a tökéletes gáz entrópiáját kapjuk meg.) Boltzmann kinetikus egyenlete nem hanyagolta el az impulzus és a hely korrelációját, sőt az időt is explicite figyelembe vette, ezért az alkalmazott eloszlásfüggvény  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  alakú volt. A Boltzmann-egyenlet ugyanis híg gázokra általában — tehát nem egyensúlyi körülmények között is — érvényes.

Az utóbbi gondolatmenet azt kívánta igazolni, hogy a (8) egyenlet kiterjeszhető egyensúlytól távoli rendszerekre is, ha  $f(\Gamma)$ -t  $f(\Gamma, t)$ -vel helyettesítjük. Ez a helyettesítés azt adja egy NEMD rendszer entrópiájának idő szerinti deriváltjára, hogy

$$dS/dt = \langle \Lambda \rangle. \quad (10)$$

Az entrópia tehát időben minden határon túl csökken, hiszen állandó állapotba jutva  $\Lambda$ , illetve végső soron  $\alpha$  várható értéke nem változik az időben. Ez a viselkedés csak akkor meglepő, ha nem tudjuk, hogy a Gibbs-féle entrópia már egyensúly közeli rendszerekre is furcsán viselkedik, azokra ugyanis  $dS/dt=0$  a Liouville-egyenlet alapján. Gibbs maga is ismerte ezt a problémát, s ennek feloldására vezette be a durva szemcsézés (coarse graining) szükség-



gességét. Eszerint a fázisteret apró, de véges nagyságú kis tartományokra szükséges osztani, ezeken átlagolni kell az eloszlásfüggvényt, s csak ezután lehet integrálni /5/.

A külső erők valamilyen formában korlátozzák a részecskék számára egyébként rendelkezésre álló fázistérfogatot. A fázistér összenyomódása lényegében alacsonyabb, mint — a szabadsági fokok által meghatározott —  $6N$  dimenziós tartományba kényszeríti a rendszert. (Itt most a kaotikus disszipatív rendszerek jellemzésére használt általánosított dimenzió meghatározások valamelyikét kell érteni.) Az  $f(\Gamma, t)$  eloszlásfüggvény egy ún. különleges attraktoron lesz csak nullától különböző, ami egy fraktál dimenziójú objektum. A dimenziócsökkenést mind NEMD, mind naiv rendszerekre szimulációkból mérték, s igazolták /7/. Így a nemegyensúlyi entrópia divergenciája is érthető, hiszen egy magasabb dimenziójú térben egy alacsonyabb dimenziójú objektum térfogata nulla (egy térbeli felület térfogata pl.), aminek a logaritmusa  $-\infty$ . Ez mintegy kvalitatíve a termodinamika második főtételét is értelmezi, hiszen a nemegyensúlyi helyzetből indulva (felület) mindig egyensúlyba jutok (kilépek a felületről a térbe), fordítva viszont ennek (hogy a térből éppen a felület egy pontjára kerülök) a valószínűsége nulla /8/.

A durva szemcsézés természetes módja a (9) egyenletben bemutatott sorfejtés, hiszen az alacsonyabb dimenziójú korrelációfüggvények — ahogy a Boltzmann-egyenletben is — természetesen készítene kis környezetekre átlagokat. Remélhető, hogy egy folyadékra még jóval az attraktor dimenziójának az elérése előtt már jó közelítéseket kaphatunk. Sajnos, ez a módszer csak igen korlátozottan alkalmazható, mivel még a jelenlegi számítási kapacitások sem elegendőek 3-nál több változót tartalmazó korrelációfüggvények meghatározására. Ez pedig általában már a sűrű, egyensúlyi folyadékok esetében sem elegendő /9/. Nemegyensúlyi rendszerekre a sebességek egymással és a helykoordinátákkal is korrelálnak /10/, ezért a módszer itt még jobban limitált.

Az elmondottak miatt közelítő entrópia számításokra, csak híg, 2 dimenziós SLLOD rendszerre lehetett alkalmazni /11/. A SLLOD rendszer energiája jól definiálható, hiszen az egyenletben szereplő impulzusok eleve az áramlásra szuperponálódó rendezetlen mozgást jelentik, ami ilyenformán a hőmérséklet kinetikus definíciójával hozható összefüggésbe.

$$E = \sum_i p_i^2/2m + \phi(q_N). \quad (11)$$

A számítás meglepő eredményt adott. A közelítés hibáját jóval meghaladó mértékben, szisztematikus különbség mutatkozott a termodinamikailag

$$T_{th} = (\partial E / \partial S)_{V, N, \tau} \quad (12)$$

és a kinetikai értelemben

$$T_K = 1/dNk_B \sum_i p_i^2/m \quad (13)$$

definiált hőmérséklet között ( $d =$  a vizsgált rendszer dimenziója). Hasonlóan a számított termodinamikai nyomás sem egyezett a nyomás tenzor diagonális elemeinek az átlagával. Utóbbi esetben a termodinamikai nyomás a számítás hibahatárain belül megfelelt a nyomás tenzor legkisebb sajátértékének. (A SLLOD rendszer nem izotróp!)

Hasonló eredményre jutott a következő, az előbbitől eltérő megközelítés alapján végrehajtott kísérlet is /12/. Egy állandó állapotú, egyensúlytól távoli rendszer nyilván alacsonyabb entrópiával bír, mint azonos energiájú egyensúlyi megfelelője. Ez az entrópia különbség megfelel annak a munkának, amit a külső tér végez a rendszeren, amikor egyensúlyi helyzetből az adott nemegyensúlyiba hozza. (E gondolatmenet alapján egyensúlyi rendszerek entrópiakülönbségét is számíthatjuk NEMD szimulációval úgy, hogy egy adott állapotból egy másikba történő átmenetet, pl. összenyomást, időben folyamatosan modellezünk, és a végtelenül lassú, kváziszztatikus határesetre extrapolálunk /13/.) Ha a rendszer belső energiáját szigorúan állandó értéken tartjuk, akkor állandó állapotba kerülve a termostát éppen annyi energiát távolít el, mint amennyi a külső tér által a rendszeren végzett munka. Nyilvánvaló, hogy eközben a rendszer entrópiája már nem változik, ezért ez a munka nem jöhet számításba. Az is belátható, hogy az entrópia állapotfüggvény sajátosságai miatt az átmenetnek itt is végtelenül lassan kell végbemennie. Az elmondottakból, valamint az entrópiának a külső tér ( $\mathcal{J}$ ) szerinti, állandó belső energiánál megkövetelt monoton csökkenéséből arra a következtetésre lehet jutni, hogy a lineáris viszkoelaszticitással kapcsolatba hozható többletmunka sem járul hozzá az entrópia különbséghez /12/. Figyelembe véve, hogy konstans  $E$ -nél a termostáló multiplikátor értéke

$$\alpha = -P_{xy} V \mathcal{J} / (\sum_i p_i^2/m), \quad (14)$$

ahol  $P_{xy}$  a nyomás tenzor  $xy$  eleme,  $V$  pedig a SLLOD rendszer térfogata, a végső entrópia különbséget számító összefüggés a következő alakban írható:

$$\Delta S(t) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \int_{t_0}^{t_1} dt \frac{\gamma(t)V}{T_K(t)} \langle P_{xy}^{NL}[\gamma(t)] - \langle P_{xy}^{NL}[\gamma(t)] \rangle_{ss} \rangle, \quad (15)$$

ahol

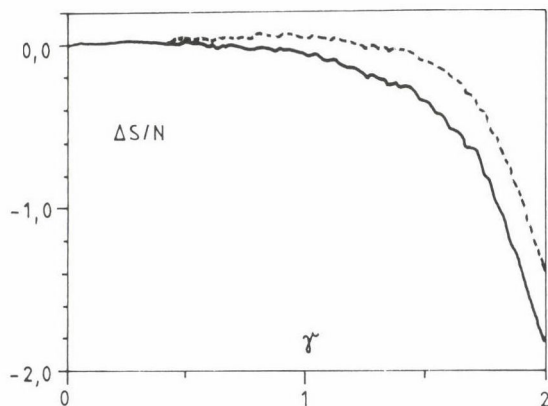
$$\begin{aligned} \langle P_{xy}^{NL}[\gamma(t)] \rangle &= \langle P_{xy}[\gamma(t)] \rangle - k_B \langle T_K(0) \rangle V \\ &\times \int_{t_0}^{t_1} ds \langle P_{xy}(t-s) P_{xy}(0) \rangle_{eq} \gamma(s) \end{aligned} \quad (16)$$

és

$$\begin{aligned} \langle P_{xy}^{NL}[\gamma(t)] \rangle_{ss} &= \langle P_{xy}[\gamma(t)] \rangle_{ss} - k_B \langle T_K(t) \rangle V \\ &\times \int_{t_0}^{t_1} ds \langle P_{xy}(s) P_{xy}(0) \rangle_{eq} \gamma(t). \end{aligned} \quad (17)$$

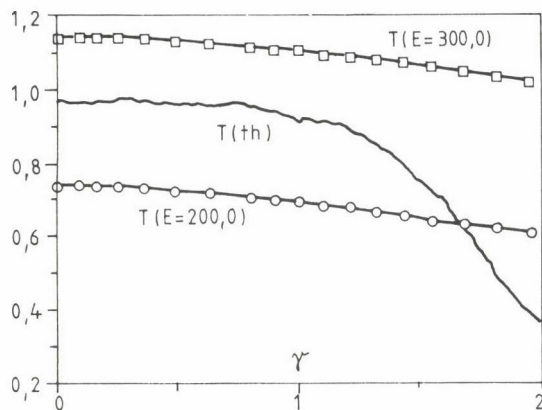
A fenti egyenletek a (10) egyenlet integrálását jelentik egy egyensúlyi és egy  $\gamma(t_1)$  külső erő hatása alatt álló SLLOD rendszer közötti entrópia különbség számítására. A (16) és (17) egyenletek jobb oldalának a második tagja a lineáris viszkoelaszticitástól származó járulékot jelenti. Az ss index az állandó állapot (steady state) jelölésére szolgál, ezeket az átlagokat nem az átmeneti,  $\gamma$ -t fokozatosan növelő szimulációkból, hanem konstans  $\gamma$  mellett, külön számításokból kell meghatározni. Az átmenet, természetesen, a másik irányba ( $\gamma = \gamma(t_1)$ -től  $\gamma = 0$ -ig) is elvégezhető, és azonos eredményre vezet. A 4. ábrán az így számolt entrópia különbségek láthatóak. Az 5. ábra pedig két, különböző belső energia érték mellett végrehajtott átmenet állandó állapotaihoz tartozó kinetikus hőmérséklet értékeit, valamint az entrópia különbségeknek az adott belső energia különbséggel való hányadosából adódó termodinamikai hőmérsékletet ábrázolja. A durva módszer ellenére egyértelmű, hogy bár gyengén a kinetikus hőmérséklet is csökken növekvő nyíróerők hatására, állandó belső energia mellett, jóval nagyobb ez a csökkenés a termodinamikailag definiált hőmérséklet esetére.

Az eddigi eredmények nyilvánvalóvá teszik, hogy az egyensúlyi statisztikus mechanikától eltérően, a (12) szerint definiált hőmérsékletet nem lehet azonosítani az ideális gázhőmérő hőmérsékletével, egyensúlytól távoli rendszerekre. Természetesen vetődik fel a kérdés, hogy akkor milyen állapotjelző



4. ábra. Egy részecskére jutó entrópia különbség  $\gamma$  függvényében, ahogy a (15) egyenlet definiálja. A szaggatott vonal a lineáris viskoelaszticitás járuléknak kivonása nélküli értéket mutatja. A modell egy  $N=108$ ,  $E=200,0$  és  $\rho=N/V=0,8442$  állapotjelzőkkel megadott, ún. WCA kölcsönhatásokkal (egyfajta rövidített Lennard–Jones) leírható SLLD rendszer

határozza meg egyensúlytól távoli, de egymással kontaktusban álló rendszerek termikus egyensúlyát. Feltételezzük, hogy két, egymástól el nem szigetelt rendszer termikus egyensúlyban van, ha az eredő hőtranszport közöttük nulla.



5. ábra. Az előző ábrán látható SLLD rendszerre ( $E=200,0$ ) és attól csak a belső energia értékében ( $E=300,0$ ) különbözőre számított kinetikus hőmérséklet értékek vannak megadva  $\gamma$  függvényében.  $T(th)$  a numerikus differenciálással kapható termodinamikai hőmérsékletet jelöli, aminek a kinetikus hőmérséklettel való azonossága esetén a két másik görbe számtani közepének a táján kellene húzódnia. (A hőmérsékletet, mint minden egyéb paramétert, a számítógépes szimulációkban ún. redukált értékekkel célszerű megadni, aminek a definícióját itt mellőzzük.)

Egymással termikus és mechanikai egyensúlyban lévő, nemegyensúlyi rendszerek tanulmányozására az ún. szinuszos transzverzális külső tér által kiváltott viszkózus áramlás modelljét célszerű alkalmazni /5/. Ez nem tartalmazza a SLLOD módszer peremfeltételeit, az áramlást egy  $F_x(y) = F_0 \sin(q_1 y)$  tér hozza létre, ahol  $q_1 = 2\pi/L_y$ ,  $L_y$  pedig a rendszer  $y$  iránybeli hossza. Belátható, hogy nem túl nagy  $F_0$ -ra az áramló folyadék áramlási sebesség profiljának Fourier-sorfejtése csak páratlan szinusz függvényeket fog tartalmazni /14/. Az áramlási sebesség meghatározása után már az összes többi tulajdonság, az előbbihez hasonlóan Fourier-sorfejtés formájában megadható. Mivel  $y$  függvényében az egyes rétegek tulajdonságai különbözőek lesznek, ezek a rétegek úgy tekinthetők, mint egymással kontaktusban lévő nemegyensúlyi rendszerek. Az áramlási sebesség  $y$  szerinti modulációja hőáramot indít a nagyobb  $\gamma$ -val jellemezhető rétegektől a kisebb  $\gamma$ -júak felé. Ennek oka az, hogy az erősebben sűrűlő rétegek jobban felmelegsznek, mint a kevésbé sűrűlőök. A hőmérséklet modulációt azonban kontrollálni tudjuk a korábbiakban már említett feedback mechanizmus segítségével.

A számítások eredménye szerint a hőáram nem válik nullává a hőmérséklet moduláció hiányában sem! A hőmérséklet alatt most, nyilvánvalóan, a (13) egyenletben definiált kinetikus hőmérsékletet kell érteni, hiszen a másik pontos meghatározása nem triviális feladat. Ez a kísérlet tehát azt bizonyítja, hogy a kinetikus hőmérséklet azonossága önmagában nem elegendő a termikus egyensúly biztosításához egyensúlytól távoli, állandó állapotú rendszerek esetére. Az utóbbi kísérletnek, természetesen, további következménye van minden nemlineáris sebességprofilú (pl. Poiseuille) áramlás hőmérséklet viszonyaira nézve is /14/, amibe azonban most nem kívánunk belemenni.

Összefoglalva az eddig elmondottakat: a NEMD entrópia meghatározási kísérleteinek a legfontosabb eredménye az, hogy — bár a számításokban használt modellek csak valamilyen idealizált határesetei a valóságos, nemegyensúlyi rendszereknek, még ha statisztikus mechanikai értelemben a mozgásegyenletekkel és a periodikus peremfeltételekkel egyértelműen vannak is definiálva — állandó állapotú, nemegyensúlyi rendszerek termodinamikai leírásánál a kétféle hőmérséklet szétválásának a lehetőségét figyelembe kell venni. Erre vonatkozóan mielőbb valóságos kísérleteket célszerű végrehajtani /15/. Ugyanez vonatkozik a nyomás esetére is.

c) A minimális entrópiaprodukció elvének kiterjesztése: a fázistér összenyomódásának a minimuma

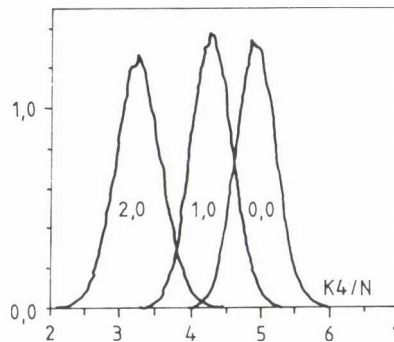
Az előzőekben felsorolt entrópiaszámítási kísérletek erősen számításigényesek, ami rutinszerű alkalmazásukat lehetetlenné teszi. Sok esetben nem is feltétlenül szükséges a rendszer teljes entrópiájának az ismerete. A következőkben egy számítógépes kísérleti eredményekkel alátámasztott, de nem bizonyított, lehetséges variációs elvet ismertetünk /16/, amely a jól ismert, Prigogine-féle minimális entrópiaprodukció (MEP) elvének /4/ mikroszkopikus általánosításaként fogható fel.

A MEP elve a LIT tartományában érvényes, ahol mind a lokális termodinamikai egyensúly, mind az Onsager-féle reciprocitási reláció teljesül /4/. Egyensúlytól távol ezek egyike sem igaz. (Meg kell jegyezni, hogy a SLL0D szimulációk az egyensúlytól meglehetősen távoli viszonyokat tanulmányoznak. Fulyékony argonra pl.  $\sim 10^{12}$  Hz nagyságrendű  $\gamma$  a tipikus.)

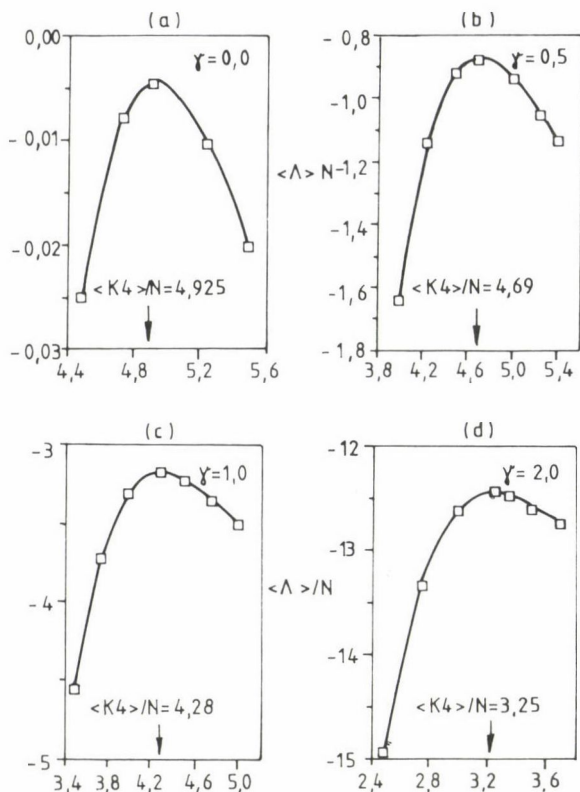
A lokális extrémum elvét egy alkalmas, belső (endogenous) teszt változó függvényében vizsgálhatjuk. Erre a célra az impulzus eloszlás negyedik momentumát,  $K_4 \equiv \sum_i p_i^4$ -t választva, a mozgásegyenletek a következőképpen írhatók:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= p_i/m + i\gamma y_i \\ \dot{p}_i &= F_i - i\gamma p_{yi} - \alpha_E p_i - \alpha_{K4} p_i^3. \end{aligned} \tag{18}$$

A fenti egyenletek csak annyiban különböznek a standard SLL0D egyenletektől, hogy a szokásos,  $-\alpha p$  tag mellett, ami ebben az esetben is a belső energia



6. ábra. Az egy részecskére jutó negyedik momentumok eloszlása különböző  $\gamma$  esetére. A 4. ábrának megfelelő SLL0D rendszerre készült, csak a részecskeszám nagyobb.  $N=500$



7. ábra. A fázistér kompressziós faktorának várható értéke  $K_4$  néhány rögzített értéke mellett, azonos  $\gamma$ -val végrehajtott szimulációk esetére. A maximum minden esetben a negyedik momentum várható értékénél található. (Az előző ábrán látható eloszlások szimmetrikussága miatt a legvalószínűbb és a várható érték megkülönböztethetetlen.)

szigorúan azonos értéken tartását végzi, van még egy másik visszacsatolás is, ami az előbbieken definiált negyedik momentumot tartja állandó értéken. A két multiplikátor értékeit a számítás során egyidejűleg kell meghatározni.

A (18) egyenlet lehetővé teszi, hogy  $K_4$ -et tetszőleges értéken tartva vizsgáljuk a rendszer legfontosabb, számítható tulajdonságait, mint  $K_4$  függvényét. A 6. ábra a negyedik momentumok eloszlását mutatja különböző  $\gamma$ -k esetében,  $N=500$  részecskéből álló SLLOD rendszerre, értelemszerűen, ebben az esetben még nem rögzítettük a negyedik momentumot. A következő, a 7. ábra a  $\Lambda$  fázistér kompresszió várható értékét adja meg különböző, állandó értéken tartott  $K_4$ -ek esetében. A 6. és a 7. ábra összevetéséből látható, hogy  $\langle \Lambda \rangle$  kifejezett maximumot mutat  $K_4$  azon értékeinél, amelyeknél a negyedik momentum megkötése nélküli számításokban  $K_4$  eloszlása maximumokkal bírt. Ilyen

egyértelmű szélsőértéket mutató viselkedés semmilyen más mennyiségnek sem volt jellemzője /16/.

Vegyük észre, hogy ha a (18) egyenletből meghatározzuk  $\Lambda$ -t, akkor egy újabb járulékot is kapunk.

$$\Lambda = - (3N\alpha_E + 3\alpha_{K4}K_2), \quad (19)$$

ahol  $K_2 \equiv \sum_i p_i^2$ . A (6) és (14) egyenlet alapján (az egyszerű SLLD egyenletek szerint)  $\Lambda$  megfeleltethető volt az  $F_e = \mathcal{J}$  általánosított erő, és az általa létrehozott  $J = -P_{xy}V$  áram szorzata által definiált disszipációnak. Lineáris rendszerben azonban  $\Lambda$  éppen az entrópiaprodukciót jelenti! Az LIT érvényességi tartományán kívül a (10) egyenlet a korábbi fejezetben tárgyalt okok miatt értelmét veszti.  $\Lambda$  viszont továbbra is értelmes, számítható, még ha a valóságban nem is mérhető, mert mikroszkopikus mennyiség. A (18) egyenlet miatt viszont  $\Lambda$  már nem egyenlő  $\mathcal{J}P_{xy}V/k_B T_K$ -vel, ami továbbra is az energiadisszipáció! Ezt a kísérletet egyéb teszt változókkal is elvégezve ugyanezt az eredményt kaptuk. Feltételezésünk szerint ez a lokális extrémum elv érvényes minden egyensúlytól távoli, de időben állandó, ergodikus rendszerre a belső változók függvényében /16/. ( $\mathcal{J}$  pl. külső változó!)

Egy ilyen rövid ismertetőben nincs mód arra, hogy az olvasóban felmerülő összes kérdésre választ adjunk. Az eredeti közlemények a fentieknél jóval részletesebben és igényesebben tárgyalják az itt elmondottakat. A cél inkább csak az volt, hogy egy fontos terület érdekes eredményeire felhívjuk a figyelmet, valamint hogy bemutassuk a számítógéppel művelhető tudomány egy újabb, itthon valószínűleg még kevésbé ismert arcát.

### Összefoglalás

A közlemény bevezető jelleggel röviden tárgyalja a nemegyensúlyi molekula dinamikai szimulációk algoritmusainak a lényegét. Ismerteti a legfontosabb tulajdonságokat, amelyek ezeket a modelleket mint nemlineáris dinamikai rendszereket jellemzik. Számba veszi a szimulációkból nyert legfontosabb termodinamikai eredményeket, amelyek az egyensúlytól távoli, állandó állapotú rendszereknél a termodinamikailag, illetve kinetikailag definiált hőmérséklet eltérésére utalnak. Végül bemutat egy lehetséges variációs elvet, amely a minimális entrópiaprodukció mikroszkopikus kiterjesztéseként fogható fel.



## Summary

The paper provides a short introduction into nonequilibrium molecular dynamics simulations and describes the major characteristics of these systems using the concepts of nonlinear dynamical systems. The author briefly discusses the most remarkable, recent achievements of such simulations in the field of thermodynamics of steady state systems far from equilibrium.

## Irodalom

- /1/ **Wm. G. Hoover**, Computational Statistical Mechanics (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- /2/ **M. P. Allen, D. J. Tildesley**, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- /3/ **G. Ciccotti, Wm. G. Hoover** eds., Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems (Proc. of Int. School of Phys. "Enrico Fermi", North-Holland, Amsterdam, 1986).
- /4/ **S. R. de Groot, P. Mazur**, Non-Equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam, 1962; magyarul: **I. Gyarmati**, Nemegyensúlyi termodinamika (Műszaki, Budapest, 1967).
- /5/ **D. J. Evans, G. P. Morriss**, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids (Academic Press, 1990).
- /6/ **D. J. Evans, E. G. D. Cohen, G. P. Morriss**, Phys. Rev. A, 42, 5990 (1990).
- /7/ **Wm. G. Hoover, H. A. Posch**, Phys. Lett., 113A, 82 (1985); Phys. Rev. A, 38, 473 (1988); ibid., 39, 2175 (1989); **G. P. Morriss**, Phys. Rev. A, 37, 2118 (1988).
- /8/ **B. L. Holian, Wm. G. Hoover, H. A. Posch**, Phys. Rev. Letters, 59, 10 (1987).
- /9/ **A. Baranyai, D. J. Evans**, Phys. Rev. A, 40, 3817 (1989); ibid., 42, 849 (1990); Z. Naturforsch., 46a, 27 (1991).
- /10/ **W. Loose, S. Hess**, Physica A, 174, 47 (1991).
- /11/ **D. J. Evans**, J. Stat. Phys., 57, 745 (1989).
- /12/ **A. Baranyai, D. J. Evans**, Mol. Phys., 74, 353 (1991).
- /13/ **A. Baranyai, D. J. Evans**, Mol. Phys., 72, 229 (1991).
- /14/ **A. Baranyai, D. J. Evans, P. J. Davis**, Phys. Rev. A, 46, 7593 (1992).
- /15/ **D. Jou, J. Casas-Vazquez**, STATPHYS 18, Berlin, abstract (1992).
- /16/ **D. J. Evans, A. Baranyai**, Phys. Rev. Letters, 67, 2597 (1991).



A FORDÍTOTT MONTE CARLO SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓ:  
ELŐZMÉNYEK, METODIKA, ALKALMAZÁS

PUSZTAI LÁSZLÓ

(ELTE Elméleti Kémiai Laboratórium, Budapest 112, Pf. 32)

**I. Bevezetés**

1.1. Általános megjegyzések

A nem kristályos kondenzált állapotú rendszerek, azaz a folyadékok, az amorf és üvegszerű anyagok szerkezetének felderítése olyan kiemelt fontosságú tudományos feladat, amely napjainkban még nem tekinthető megoldottnak. Az említett fázisok jelentőségét talán alátámasztja néhány közismert rendszer felsorolása, amelyekben a részecskék térbeli elhelyezkedése, azaz az atomi-molekuláris szintű szerkezet nagymértékben meghatározza az illető anyag makroszkopikus fizikai, kémiai, sőt, biológiai viselkedését: oldószerrek és oldatok (beleértve a minden szempontból alapvető vizet és oldatait); az egyre nagyobb teret hódító fémüvegek és szuperionos vezetők vagy akár a különböző megjelenési formájú kolloidok. Ezek a rendszerek jórészt bonyolult mikroszkopikus szerkezettel rendelkeznek, amelynek részletes meghatározása mai tudásunk szerint nem lehetséges. Ez az állítás főleg a nagyméretű molekulák halmazára igaz, amelynek pl. a polimeroldatok vagy akár az élő szervezetek. Ehhez kapcsolódóan két megjegyzés kívánkozik ide. Mivel az atomi pozíciók folyadékállapotban csakúgy, mint gázállapotban, igen gyorsan változnak, a részecskék összes koordinátáinak állandó ismerete helyett elegendő lenne egy olyan részecske-eloszlást ismernünk, ami egy átlagos ('egyensúlyi') állapotnak felel meg. Másrészt a fontos funkciós csoportokat hordozó makromolekulák (pl. fehérjék) esetében általában megelégednénk a kulcspozíciók (pl. kötőhelyek) koordinátáinak ismeretével. Azonban az esetek túlnyomó többségében még ezen korlátozott elvárásaink sem teljesülnek.

Az említett bonyolult rendszerek szerkezetének megismeréséig az egyszerűbb nem kristályos anyagok viselkedésének részletes megértésén át vezet út.

Ilyen egyszerűbb valós rendszerek például (a legegyszerűbbtől kezdve): a folyékony nemesgázok (a hélium kivételével), a sóolvadékok, ezen belül is főleg az alkáli-halogenidek olvadécai vagy a homonukleáris, kétatomos molekulák (pl.  $N_2$ ) halmazának folyékony formája. Ezen anyagok szerkezeti tulajdonságai nagy általánosságban ismertek, ami azt jelenti, hogy viselkedésük több esetben elsődleges fizikai elvek alapján elméletileg is megjósolható. Rögtön megemlítendő azonban, hogy az esetek többségében még eme egyszerű szerkezetek leírása sem kielégítő, kiterjedt kísérleti információk birtokában sem.

Annak érdekében, hogy a fent nevezett 'egyszerű' rendszerek tulajdonságait megérthessük, sokszor olyan modellrendszerek alkalmazására van szükség, amelyek a rendelkezésre álló matematikai (és nem utolsósorban számítástechnikai) eszközökkel, megalapozott fizikai elvek alapján jól kezelhetők, valamint a valódi rendszereknek legalább néhány fontos tulajdonságát hűen visszaadják. A legismertebb ilyen modell az ún. 'meregvgömbi folyadék', amely olyan térfogattal rendelkező gömbök halmaza, amelyek között az egyetlen elképzelhető fizikai kölcsönhatás a rugalmas ütközés. Meglepő módon már ez az igen primitív modell is képes néhány makroszkopikus tulajdonságnak (pl. nyomás) a valóságtól nem túl messze álló visszatükrözésére, ami azt jelzi, hogy a gázokénál sokkal nagyobb sűrűségű rendezetlen rendszerekben pusztán a kiszorított térfogat hatása is jelentős.

E dolgozat témája a fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) számítógépes szimuláció, egy olyan szerkezetmodelllező módszer kidolgozása és alkalmazása, amely az egyszerű valós rendszerek szerkezetének minden eddiginél részletesebb leírását teszi lehetővé, megbízható kísérleti (elsősorban diffrakciós) adatok ismeretében. A módszer sikeresen használható bonyolultabb amorf, illetve molekuláris struktúrák jellemzésére is. Mivel a metodológia kiterjedten támaszkodik a kísérleti, valamint az elméleti megközelítés elemeire, bevezetésként a rendezetlen szerkezetek vizsgálatának eddigi eredményeit összegezzük.

## I.2. A nem kristályos kondenzált fázisok szerkezetének mikroszkopikus leírása

### I.2.1. Bevezetés

A folyadék, valamint a vele rokon amorf vagy üvegszerű szerkezetek a tökéletes gáz és a tökéletes kristály szerkezetei által határolt skálán nagyjából félúton helyezkednek el. Tömören megfogalmazva: rövid távon általában felismerhető rendezettség, hosszú távon rendezetlenség jellemző rájuk.

Ez azt is jelenti, hogy leírásukra egyik szélsőség ('abszolút rendezetlenség'; 'abszolút periodicitás') sem alkalmas, sőt, az eme szélsőségekből perturbáció útján levezetett elméletek (pl. a van der Waals elmélet /1/) is csak igen korlátozottan. Megjegyzendő, hogy az egyszerű folyadékok termodinamikai tulajdonságainak leírása terén a modern perturbációs elméletek sikeresnek mondhatók /2/.

A szerkezet jellemzésének több szintje létezik, melyek a teljesen általános, kvalitatív képtől az összes Descartes-koordináta ismeretéig, illetve az azokból meghatározható kvantitatív információig terjednek. E szintek közül a legalapvetőbbek bemutatása található a következő alfejezetekben.

### I.2.2. Korrelációs és szórási függvények

A folyadékállapot komplexitása következtében a szerkezet leírása általánosságok szintjén is csak többtest-eloszlás függvényekkel lehetséges. Ez az állítás már viszonylag hosszú ideje, e század 20-as éveitől kezdve elfogadott tény. Azóta sokan sokféle módon próbálták a szerkezetet, a termodinamikát, valamint e kettő összefüggéseit matematikai formában megadni (lásd pl. /3/). A legáltalánosabb összefüggéseket legegységesebben talán van Hove /4/ fogalmazta meg, ezért a következőkben az általa leírt rendszert, illetve az abból levezethető fontosabb eredményeket ismertetjük.

Egy tetszőleges rendszerben  $N$  részecske térbeli elhelyezkedésének időtől való függése az ún. van Hove korrelációs függvényekkel írható le /4/:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k=1}^N \int \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)) d\mathbf{r}' \right\rangle, \quad (\text{I.1})$$

ahol  $\delta$  a Dirac-féle delta függvény, a  $\langle \dots \rangle$  pedig a rendszerátlagot jelöli. A térbeli integrál normálása /5/:

$$\int G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N. \quad (\text{I.2})$$

A van Hove korrelációs függvény jelentését a következőképpen lehetne megfogalmazni:  $G(\mathbf{r}, t)$  annak a valószínűségét adja meg, hogy ha a 'nulla' időpontban egy részecske a  $\mathbf{0}$  pontban található, akkor  $t$  időpontban lesz egy részecske az  $\mathbf{r}$  pontban. A  $G(\mathbf{r}, t)$  függvény a következő információt hordozza:

- a) A rendszer átlagos szerkezete;
- b) A részecskék individuális mozgása ( $\Rightarrow$  diffúzió);
- c) A részecskék korrelált mozgása ( $\Rightarrow$  rácsrezgések, vezetési jelenségek).

E munka szempontjából természetesen az a) pont a legfontosabb.

A van Hove korrelációs függvény térbeli Fourier-transzformáltja az ún. közbülső szórási függvény,  $S(Q,t)$ :

$$S(Q,t) = \int e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r},t) d\mathbf{r}, \quad (\text{I.3})$$

ahol  $\hbar\mathbf{Q}$  az impulzustranszfer,  $\mathbf{Q}$  önmagában az inverz (azaz transzformált) vektortérben értelmezett hullámszámvektor. A közbülső szórási függvény időbeli Fourier-transzformáltja,  $S(Q,\omega)$ , dinamikus struktúra faktor néven ismert:

$$S(Q,\omega) = \int e^{-i\omega t} S(Q,t) dt, \quad (\text{I.4})$$

ahol  $\omega$  a körfrekvencia. A dinamikus struktúra faktor, mint az később látni fogjuk, közeli kapcsolatban van a szórási kísérletekből közvetlenül nyerhető szórási keresztmetszettel, így alapvető fontosságú. Az inverz transzformáció, amely visszaadja a van Hove korrelációs függvényt:

$$G(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint e^{i(\omega t - \mathbf{Q}\mathbf{r})} S(Q,\omega) dQ d\omega. \quad (\text{I.5})$$

Nagyszámú részecskét ( $N \rightarrow \infty$ ) tartalmazó, egyensúlyban lévő rendszerekben a részecskék térbeli eloszlása meghatároz egy 'átlagos' szerkezetet, amely időtől független. Ebben az esetben (I.1) a következő alakot veszi fel /6, 7, 8/:

$$G(\mathbf{r},0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_j(0)) \right\rangle \quad (\text{I.6})$$

$$= \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r}), \quad (\text{I.7})$$

ahol  $\rho = N/V$ , valamint

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{k \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (\text{I.8})$$

a jól ismert párkorrelációs függvény, amely izotrop rendszerekben csak  $r$ -től függ.  $g(r)$  egy központi részecskétől  $r$  távolságban észlelhető részecskesűrűségnek az átlagos sűrűséghez való viszonyát adja meg. Amennyiben a rendszerben különféle részecskék (azaz különböző kémiai minőségűek) találhatók, akkor a szerkezetet  $n(n+1)/2$  parciális párkorrelációs függvény,  $g_{\alpha\beta}(r)$ , írja

le, ahol  $n$  a rendszert alkotó kémiai elemek száma. A részecskék koordinátáinak ismeretében  $g_{\alpha\beta}(r)$  elemi úton is meghatározható. Ha egy  $\alpha$  típusú részecskétől  $r$  távolságban lévő  $dr$  vastagságú gömbhéjban  $n_{\alpha\beta}$   $\beta$  típusú részecske van, akkor

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{\rho_{\alpha\beta}(r)}{\rho_{\beta}} = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_{\beta}}. \quad (\text{I.9})$$

Ez az összefüggés alapvető mind a számítógépes szimulációk, mind a jelen munkában kifejtendő módszer szempontjából.

Rendezetlen rendszerekben hosszú távon nincs a részecskék pozíciója között korreláció, így

$$\lim(r \rightarrow \infty)g(r) = 1. \quad (\text{I.10})$$

Mivel az atomok többé-kevésbé jól meghatározható saját térfogattal is rendelkeznek:

$$\lim(r \rightarrow 0)g(r) = 0. \quad (\text{I.11})$$

Megemlíthető, hogy a párkorrelációs függvény mintájára többtest-korrelációs függvényeket is definiálhatunk. A statisztikus mechanikában szokásos általános bevezetéstől eltekintve álljon itt példaként a  $g^{(3)}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})$  háromtest-korrelációs függvény jelentésének meghatározása:  $g^{(3)}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \mathbf{r}_{23})$  kifejezi az  $\mathbf{r}_{12}$ ,  $\mathbf{r}_{13}$ ,  $\mathbf{r}_{23}$  vektorokkal meghatározott térbeli elrendeződés ('konfiguráció') előfordulási gyakoriságának az egyenletes eloszlásból származtatható valószínűséghez való viszonyát. ( $g^{(4)}$ ,  $g^{(5)}$  stb.... definíciója ezzel analóg.) A magasabb rendű (vagy többtest-) korrelációs függvények közül szemléletesen ábrázolni csak  $g^{(3)}$  kétdimenziós projekcióit lehet. A bonyolultabb szerkezetek jellemzése a magasabb rendű korrelációs függvények segítségével lehet csak egyértelmű, ezek viszont a kísérleti adatokból közvetlenül nem hozzáférhetők, csak az összes részecske-koordináta ismeretében számíthatók ki.

A van Hove korrelációs függvényen elvégzett átalakítások mintájára (lásd (I.4)--(I.6):

$$S_{\alpha\beta}(Q) = c_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + c_{\alpha} c_{\beta} e^{-iQr} g_{\alpha\beta}(r) dr, \quad (\text{I.12})$$

ahol  $c_{\alpha}$  és  $c_{\beta}$  móltörtben kifejezhető koncentrációk. Izotróp rendszerben  $S(Q)$  csak  $Q$ -tól függ. Ezt, valamint  $g(r)$  1-re történő normálását (lásd (I.10)) felhasználva az (I.12) integrál a következő alakban is felírható:

$$S_{\alpha\beta}(Q) = c_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + c_{\alpha} c_{\beta} e \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr. \quad (I.13)$$

A parciális (statikus) struktúra faktor definíciója:

$$A_{\alpha\beta}(Q) = 1 + e \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr. \quad (I.14)$$

Az inverz transzformáció:

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 e} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 (A_{\alpha\beta}(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ. \quad (I.15)$$

Néhány szerző (lásd pl. /9/)  $S_{\alpha\beta}(Q)$ -t nevezi parciális struktúra faktornak. Mivel

$$S_{\alpha\beta}(Q) - c_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} = c_{\alpha} c_{\beta} (A_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad (I.16)$$

csak a terminológiában van különbség. A statikus struktúra faktorok szorosan kötődnek a rugalmas neutronszerzési kísérletek eredményeként kapott szórási keresztmetszetekhez, ezért pontos definíciójuk megadása elengedhetetlen.

### I.2.3. A szerkezet jellemzésére alkalmas eloszlásfüggvények

Ebben a részben olyan függvényekről lesz szó, amelyek -- az I.2.2.-ben bemutatottakkal ellentétben -- csak a részecskék koordinátáinak ismeretében számíthatók ki. Mivel e munka témája egy olyan módszer ismertetése, amely szolgáltatja ezt az információt, a bevezetendő függvények azt is demonstrálják, hogyan lehet akár egy folyadék összetett szerkezetét is viszonylag egyszerű eszközökkel analizálni, majd interpretálni.

#### I.2.3.1. Koordinációs szám- vagy elsőszomszéd-eloszlás

Rendezetlen rendszerekben a koordinációs szférák kijelölése nem egyértelmű, hiszen a szomszéd-távolságok sincsenek olyan szigorúan meghatározva, mint a kristályokban vagy a kémiai komplexekben. A pátkorrelációs függvény nyújt némi támpontot: ahol a  $g_{\alpha\beta}(r)$  értéke nagyobb egynél, ott az átlagosnál sűrűbben, ahol annál kisebb, ott az átlagosnál ritkábban található részecskék. Ily módon a  $g_{\alpha\beta}(r)$  függvény minimumai jelölik ki az egyes koordinációs szférák határait. A lokális elrendeződésre legjellemzőbb első koordinációs



nációs szféra határát a párkorrelációs függvény első minimuma,  $\min^1(g_{\alpha\beta}(r))$ , jelzi. E határon belül természetesen nem egy mereven meghatározott számú részecskét fogunk találni, mert maga  $g_{\alpha\beta}(r)$  is csak az 'átlagos' szerkezetre jellemző. A helyi elrendeződést nagy vonalakban jellemzi az első koordinációs szférában található részecskék száma,  $n^1$ , valamint  $n^1$  eloszlása a vizsgált rendszerben. Jelölje  $C_{\alpha\beta}$  azon  $\alpha$  típusú részecskék arányát, amelyek  $\min^1(g_{\alpha\beta}(r))$  környezetében  $n^1$   $\beta$  típusú részecske található. Ekkor:

$$\sum_{n^1} n^1 C_{\alpha\beta}(n^1) = n_{\alpha\beta}, \quad (I.17)$$

ahol  $n_{\alpha\beta}$  a rendszerre jellemző tálagos koordinációs szám, amelyet (I.18) alapján számíthatunk a  $g_{\alpha\beta}(r)$  függvényből (és amely nem azonos az (I.10)-ben megismert  $n_{\alpha\beta}(r)$  függvénnyel):

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi \int_0^{\min^1(g_{\alpha\beta}(r))} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (I.18)$$

vagy egyszerű átlagolás útján kaphatunk az összes  $n^1$  (azaz a részecskék koordinátáinak) ismeretében:

$$n_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{n_i^1}{N_{\alpha}}, \quad (I.19)$$

ahol  $N_{\alpha}$  a rendszerben található  $\alpha$  típusú részecskék száma.

A  $C_{\alpha\beta}(n^1)$  eloszlás szélességéből következtethetünk a rendezettség mértékére, ezért az (egyszerűségéhez mérten) hatékony eszköz a rendezetlen struktúrák jellemzésére.

### I.2.3.2. Szögszerinti eloszlás

Azokat a vektorokat, amelyek két koordinált részecskét kapcsolnak össze, 'kötéseknek' nevezhetjük. ('Koordinált részecskén' az I.2.3.1. fejezetben definiáltakat értjük.) Ki kell hangsúlyozni azonban, hogy ez tisztán geometriai definíció, és a kémiai kötéshez — általános esetben — nincs köze. Az I.2.1. fejezetben említett  $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  háromtest-korrelációs függvény felírható  $g^{(3)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|, \cos\theta)$  formában is, ahol  $\theta$  az  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  és  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3$  kötések által bezárt szög. Ily módon a  $\theta$  kötésszögek, valamint eloszlásuk ismerete a háromtest-korrelációs függvényről is nyújt némi információt amel-

lett, hogy a lokális elrendeződés egyik fő ismérve. (Például ha  $109,5^\circ$ -os szögekből sok van, akkor ez egyértelműen tetraéderes elrendeződésre utal stb.)  $B_{\alpha\beta\gamma}(\cos\theta)$  definiálható mint az egy  $\beta$  típusú részecskére átlagosan jutó olyan kötésszögek száma, melyek a  $\cos\theta$ -tól a  $\cos\theta + \Delta(\cos\theta)$ -ig terjedő intervallumba esnek, középpontjukat  $\beta$ , míg szárait  $\alpha$  és  $\gamma$  típusú részecskék jelölik ki. Egy kétkomponensű rendszerben pl. 6 különböző  $B_{\alpha\beta\gamma}(\cos\theta)$  létezik.

Felmerülhet a kérdés, vajon miért a cosinusok eloszlását vizsgáljuk ahelyett, hogy egyenesen a tényleges szögeloszlást vennénk alapul. A magyarázat az eloszlások kiszámítási módjának ismeretében érthetőbb. Ha a szögek eloszlását számítjuk, akkor a  $180$  fokot több ( $50$ -- $200$ ) véges méretű  $\Delta\theta$  tartományra osztjuk fel, és az összes kötésszöget a neki megfelelő helyre soroljuk be. Ilyen módon viszont a tér felosztását nem egyenlően súlyoztuk, hiszen a  $90$  fok körüli szögtartományokhoz — a hozzájuk rendelt térszögek folytán — sokkal nagyobb térfogat tartozik, mint a  $0$  vagy  $180$  fok körüliekhez. (A térszögek  $\sin\theta$ -val megegyezően  $0$ -hoz tartanak  $0$  és  $180$  fok körzetében!) Ez a sajátság akkor válik szembetűnően zavaróvá, amikor tökéletes gázban vizsgáljuk a szögeloszlást, és  $90^\circ$ -nál csúcsot észlelünk, holott az eloszlás nyilvánvalóan egyenletes, a struktúra teljes hiánya miatt. A másik véglet az, ha tökéletes, köbös kristályban  $180^\circ$ -nál  $B_{\alpha\beta\gamma}(\cos\theta)$  értéke  $0$ , pedig ott csúcsot kellene észlelnünk. Mindkét esetben a térrészek nem egyenlő térfogata az anomália okozója. Ha viszont a szögek cosinusait osztjuk be a  $-1$ -től  $+1$ -ig terjedő tartományt egyenletesen felosztó  $\Delta(\cos\theta)$  intervallumokba, akkor — mivel ezen intervallumok súlyozása azonos — az említett rendellenességek eltűnnek /10/.

### I.2.3.3. A szférikus harmonikusok rotációs invariánsai

Az előző fejezetben tárgyalt szög- (illetve cosinus-) eloszlás alapvető szimetriaviszonyokat jól tükröz, ha azok eléggé kifejezettek. (Pl. ha a tetraéderes, oktaéderes stb. szögek gyakoriak.) Az e munkában leírandó rendszerek közül azonban csak igen kevés rendelkezik jól meghatározott lokális szimetriával. Az erősen torzított szimetria-viszonyok felderítésére jól használhatók a gömbfüggvények (szférikus harmonikusok) rotációs invariánsai /11, 12/, amelyek a következőképpen definiálhatók:

$$Q_{\alpha\beta}^l = \frac{1}{N} \sum_{i_\alpha=1}^N \left[ \frac{4\pi^l}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{\alpha\beta}^{lm}|^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{I.20})$$

ahol

$$Q_{\alpha\beta}^{1m} = \langle Y_{1m}(\theta_{i\alpha}, \phi_{i\alpha}, \theta_{j\beta}, \phi_{j\beta}) \rangle. \quad (\text{I.21})$$

Az  $Y^{1m}$  függvények maguk a szférikus harmonikusok /13/:

$$Y_{1m}(\theta_{i\alpha}, \phi_{i\alpha}, \theta_{j\beta}, \phi_{j\beta}) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{1/2} P_1^m(\cos\theta_{i\alpha}, \theta_{j\beta}) \times \exp(im\phi_{i\alpha}, \phi_{j\beta}) \quad (\text{I.22a})$$

$$Y_{1,-m}(\theta_{i\alpha}, \phi_{i\alpha}, \theta_{j\beta}, \phi_{j\beta}) = (-1)^m Y_{1m}^*(\theta_{i\alpha}, \phi_{i\alpha}, \theta_{j\beta}, \phi_{j\beta}), \quad (\text{I.22b})$$

ahol a  $*$  a komplex konjugált jele,  $P_1^m(\cos\theta)$  az asszociált Legendre-polinom /14/,  $\theta_{i\alpha}$  és  $\phi_{j\beta}$  pedig az  $i$ -edik ( $\alpha$  típusú) és a  $j$ -edik ( $\beta$  típusú) részecskéket összekapcsoló 'kötés' és egy rögzített koordináta-rendszer által bezárt szögek. ( $Q_{\alpha\beta}^1$  a rotációra invariáns, ezért a koordináta-rendszer tetszőleges lehet. Általában a laboratóriumi koordináta-rendszer tengelyeit használják, lásd a későbbiekben.) A  $\langle \dots \rangle$  várhatóérték (I.21)-ben az összes olyan  $j\beta$  részecskére számított, amely  $i\alpha$ -val koordinált.

Mivel  $Q_{\alpha\beta}^1$  (lásd I.2.3.1. fejezet) központi részecskénként változhat, a  $Q_{\alpha\beta}^1$ -kat normálni kell, aminek módja nincs szigorúan meghatározva, az viszont lényeges, hogy az összehasonlítani kívánt sorozatokat azonos módon kezeljük. E dolgozatban (/12/ nyomán) a következő összefüggést alkalmazzuk:

$$\sum_{l=1}^5 Q_{\alpha\beta}^{2l} = 1. \quad (\text{I.23})$$

A rotációs invariánsok elvileg két úton számíthatók /12/. Az egyik variáció szerint minden egyes 'központi' részecske valamely jól definiált környezetére (pl. 1., 2. koordinációs szféra) kiszámíthatók a  $Q_{\alpha\beta}^1$  értékek, majd ezek egyszerű átlagolásával nyerhetünk egy olyan  $Q_{\alpha\beta}^1$  számsorozatot, amely az 'individuális klaszterek' átlagos geometriáját jellemzi. A másik út az lehet, hogy minden egyes kötésre kiszámítjuk a  $(\theta_{i\alpha}, \phi_{j\beta})$  szögeket, valamint azokból az  $Y_{1m}(\theta_{i\alpha}, \phi_{j\beta})$  gömbfüggvényeket, majd az eljárás végén ezeket átlagolva számítunk -- (I.21) és (I.22) alapján -- egy  $Q_{\alpha\beta}^1$  sorozatot, amely az egész konfiguráció ('rontott rács') szimmetriájáról ad felvilágosítást. Az utóbbi módszer által szolgáltatott eredmények pontos információtartalmáról a legutóbbi időkben is viták folynak, ezért e dolgozat csak az 'individuális klaszter' eset elemzésére szorítkozik.

A  $Q_{\alpha\beta}^1$ -sorozatokat a  $0 \leq l \leq 10$  értékekre számolják, aminek oka egyrészt az, hogy e tartomány felőleli a legszignifikánsabb tagokat, másrészt pedig a magasabbrendű tagok számítása egyre bonyolultabb. Egy ilyen  $Q_{\alpha\beta}^1$  halmaz közvetlen értelmezése nagyon nehézkes, viszont 'ujjlenyomat'-szerűen jól használhatók, amennyiben létezik egy olyan referencia-készlet, amelyben a jól ismert elrendeződésekre jellemző rotációs invariánsok megtalálhatók. Ekkor az általunk kiszámolt, valamint a referencia-készletben tárolt  $Q_{\alpha\beta}^1$ -sorozatok összehasonlításából megkaphatjuk az aktuális pontcsoportot (pl. lapcentrált köbös stb.), feltéve, hogy a kettő közötti különbség nem nagyobb, mint a számított értékek standard devianciája. Az e dolgozatban felhasznált referencia-készlet /14/ a torzítatlan, valamint a 4--36 százalékos (a kötéstávolságra vonatkoztatva) átlagos elmozdításokkal torzított struktúrák  $Q_{\alpha\beta}^1$ -sorozatait tartalmazza.

A szférikus harmonikusok másodrendű rotációs invariánsai erősen torzított szimmetriák felismerésére vagy ilyen szerkezetek összehasonlítására igen alkalmasak /17/, mivel -- vizsgálataink tanúsága szerint -- a hőmozgásból eredő torzulásokat mint 'statisztikus zajt' kezelik, és ezáltal az egyébként rejtett szimmetria-elemeket is képesek feltárni.

### I.3. A folyadékszerkezet leírásának elméleti (analitikus) módszerei

A folyadékállapot statisztikus elméletének alapproblémája a párkorrelációs függvény,  $g(r)$ , meghatározása a részecskék közötti kölcsönhatások ismeretében. A modern elméletek túlnyomó többsége integrálegyenletekkel írja le ezen összefüggést /2, 3, 7/. A többtest-kölcsönhatások birtokában a következő egzakt egyenlet írható /7/:

$$g(1,2) = V^2 \frac{\int \exp[-U(1,2,\dots,N)/k_B T] d3\dots dN}{\int \exp[-U(1,2,\dots,N)/k_B T] d1\dots dN}, \quad (I.24)$$

ahol a rendszer  $N$  részecskéből áll,  $U(1,2,\dots,N)$  pedig az  $N$ -test kölcsönhatás potenciális energiája ( $k_B$  a Boltzmann-állandó,  $T$  a hőmérséklet). (A függvények argumentumai az adott sorszámú részecske helykoordinátáit jelzik.)  $g(1,2)$  teljes egészében megegyezik az eddigiekben használatos  $g(r)$  függvényvel; az  $(1,2)$  index a korrelációs függvény 'pár'- (azaz kéttest) mivoltát hangsúlyozza. Amennyiben páronként összegezzük a kölcsönhatásokat tételezünk fel, (I.25) a következő közelítésként is megfogalmazható /18/:

$$-k_B T \frac{\partial g(1,2)}{\partial r_{12}} = g(1,2) \frac{\partial U(1,2)}{\partial r_{12}} + e \int [g(1,2,3) \times \frac{\partial U(1,3)}{\partial r_{13}}] d^3, \quad (\text{I.25})$$

ahol  $U(1,2)$  és  $U(1,3)$  a két részecske közötti kölcsönhatási energiát,  $g(1,2,3)$  pedig a háromrészecske-korrelációs függvényt jelenti. A fenti, ún. Born—Bogoljubov—Green—Kirkwood—Yvon (BBGKY) egyenlet legfontosabb tanulsága, hogy még e közelítő formula felhasználásához is (ti. hogy  $g(1,2)$ -t megkaphassuk pusztán  $U(1,2)$  ismeretében) ismernünk kell az eggyel magasabb rendű korrelációs függvényt (itt  $g(1,2,3)$ -at),  $g(1,2,3)$  kiszámításához — (I.26) analógiája alapján —  $g(1,2,3,4)$ -et stb. (Ezért nevezik (I.25)-öt, ill. analógjait BBBKY-hierarchiának is.) Ily módon (I.25) csak újabb közelítés alkalmazásával válik numerikusan megoldhatóvá. A legkézenfekvőbb ilyen 'zárás' a Kirkwoodtól származó ún. szuperpozíciós approximáció /19/:

$$g(1,2,3) = \frac{g(1,2) \times g(2,3) \times g(3,1)}{e^3}. \quad (\text{I.26})$$

(I.26) kis sűrűségű rendszerekben (tehát főleg a kritikus állapothoz közel lévőekben) jól alkalmazható, folyadéksűrűségekre viszont nagyon durva közelítés /3/.

Az utóbbi időben leggyakrabban használatos elméletek az ún. Ornstein—Zernike (OZ) integrálegyenleten alapulnak /20/:

$$h(1,2) = c(1,2) + e \int c(1,3)h(2,3)d^3, \quad (\text{I.27})$$

ahol  $h(1,2)$  a totális korrelációs függvény,

$$h(1,2) = g(1,2) - 1, \quad (\text{I.28})$$

$c(1,2)$  pedig a direkt korrelációs függvény, melynek (I.27) a definícióegyenlete.  $c(1,3)$  — a részecskék sorszámát leszámítva — egyenértékű  $c(1,2)$ -vel.) (I.27) jelentése a következőképpen fogalmazható meg: két részecske közötti teljes korreláció felosztható egy a kettejük között meglévő direkt korrelációra, valamint egy tetszőleges (de ismert) harmadik részecske közvetítésével megvalósuló indirekt korrelációra, amely utóbbinak az összes elképzelhető harmadik részecskén való összegzése az integrál mögött álló rész. Természetesen az integrálba foglalt  $h(2,3)$  ismételten felbontható direkt és indirekt részekre stb. Ezáltal ismét egy végtelen hierarchiához érkeztünk tehát, melynek lezáráshoz megint csak közelítéseket kell alkalmaznunk.

A legegyszerűbb ezek közül az ún. 'közepes gömbi közelítés' (Mean Spherical Approximation, MSA) /21/, mely szerint

$$\begin{aligned} g(1,2) &= 0 & r_{12} < \sigma_0 \\ c(1,2) &= -U(1,2)/k_B T & r_{12} > \sigma_0, \end{aligned} \quad (I.29)$$

ahol  $\sigma_0$  egy 'effektív' atomsugár, ami — a fentiek értelmében — egy 'merev gömböt' definiál. Emiatt az MSA közelítés a legtöbb rendszerre igen durva. Előnye, hogy segítségével az OZ-integrálegyenlet analitikusan is megoldható, és e megoldások a töltött (azaz túlnyomórészt Coulomb-kölcsönhatásokkal rendelkező) rendszerek közelítő leírására szolgálhat.

A bonyolultabb zárások közül analitikusan a Percus—Yevick (PY) típusú oldható meg /22/:

$$U(1,2)/k_B T = \ln[1 + h(1,2) - c(1,2)] - \ln[1 + h(1,2)]. \quad (I.30)$$

Merev gömböket tartalmazó rendszerekre (I.27) és (I.30) kombinációjának analitikus megoldását Wertheim /23/ és Thiele /24/ adta meg elsőként. A PY közelítés a csak rövid távú kölcsönhatásokkal jellemezhető rendszerekben jól működik.

A 'Hypernetted Chain' (HNC) zárás szintén igen gyakran használatos, főleg a hosszú távú kölcsönhatásokkal rendelkező rendszerek esetében, melyekre a PY-nál jobb eredményeket szolgáltat /25/:

$$U(1,2)/k_B T = h(1,2) - c(1,2) - \ln[1 + h(1,2)]. \quad (I.31)$$

A HNC továbbfejlesztett változata a jelenleg legkorszerűbbnek tartott 'Modified HNC' (MHNC) (vagy más néven 'Reference HNC', RHNC) /7/ közelítés. Ezt az (I.31) egyenlet egzakt alakba való kiegészítése után könnyen értelmezhetjük:

$$U(1,2)/k_B T = h(1,2) - c(1,2) - \ln[1 + h(1,2)] + B(r), \quad (I.32)$$

ahol  $B(r)$  az ún. Bridge-function, amely az összes többtest-kölcsönhatásért felelős. Az MHNC zárás alkalmazása során  $B(r)$ -t a merevgömbi rendszerekben talált  $B^{HS}(r)$ -rel helyettesítik, figyelembe véve ezáltal a többtest-kölcsönhatásoknak legalább azt a hányadát, amely a 'kiszorított térfogat hatás'-ból ered.  $B^{HS}(r)$  kiszámítására — parametrizált polinomok felhasználásával működő — megfelelő algoritmusok állnak rendelkezésünkre /26/.

Megemlítendő még, hogy molekuláris rendszerekre is léteznek analitikus megoldási sémák, melyek alapja az (I.27)-tel analóg 'Site-site OZ' (SSOZ) integrálegyenlet /7/. Az ennek megoldására leggyakrabban alkalmazott zárás az ún. 'Restricted Interaction Site Model' (RISM), amely a molekulákat merev kötésekkel összekapcsolt gömbökkel modellezi /7/.

Általánosságban elmondható, hogy a klasszikus folyadékok statisztikus elméleteiből származtatott eredmények sokszor kvalitatíve egyeznek a kísérleti eredményekkel. Elvitathatatlan fontosságuk a modellrendszerek jellemzésében, valamint az alapvető elméleti ismerethalmaz bővítésében áll.

Az analitikus elméletekkel kapcsolatban egy érdekesség még feltétlenül ide kívánczok. (I.27)-ben  $h(1,2)$  helyére  $g(1,2)-1$ -et helyettesítve, majd az egyenlet mindkét oldalát Fourier-transzformálva a következő kifejezéshez juthatunk /27, 28/:

$$\frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} r c(1,2) \sin Qr dr = \frac{S(Q) - 1}{Q S(Q)}, \quad (I.33)$$

ha  $g(1,2)-1$  Fourier-transzformáltját (I.13)--(I.16) egyenletek szerint  $S(Q)$ -val hasonlítjuk össze. (I.33) az elmélet által definiált és felhasznált  $c(1,2)$  direkt korrelációs függvénynek a kísérleti úton nyerhető  $S(Q)$  struktúra faktorral való kapcsolatát fedi fel. Ennek alapján nyilvánvalóvá válik az analitikus elméletek, valamint a diffrakciós kísérletek között fennálló mélyebb kapcsolat, mely a folyadékállapot megértésének alapvető momentuma.

#### I.4. A rendezetlen rendszerek vizsgálata neutrondiffrakciós kísérleti módszerrel

A jelen munkában ismertetendő szerkezetmodellezési eljárást az eddig el-  
telt időszakban túlnyomórészt neutrondiffrakciós mérési eredmények értelme-  
zésére alkalmaztuk, ezért e kísérleti technikát indokoltnak tűnik legalább  
nagy vonalakban ismertetni. E bevezetésre az is jó okot szolgáltat, hogy  
mindaddig az ún. 'izotóphelyettesítéses' neutrondiffrakciós kísérletek bizo-  
nyultak a többkomponensű rendszerek szerkezetazonosítása terén a legsikere-  
sebbnek, hiszen a diffrakciós technikák közül ez az egyetlen, amellyel a  
parciális párkorrelációs függvények közvetlenül is nyerhetők. Már előljáró-  
ban leszögezendő, hogy a fordított (Reverse) Monte Carlo módszer alkalmazha-  
tó mind röntgen-, mind pedig elektron diffrakciós kísérletei eredmények alap-  
ján is.

#### I.4.1. Neutronok szóródása nem kristályos kondenzált fázisokról

E dolgozat témája nem a szórási jelenségek részletes taglalása. A kísérletileg mérhető mennyiségek és az analitikus elméletek közötti kapcsolat megvilágításához azonban nagy segítséget jelent az alapjelenségek legalább kvalitatív leírása. A kimerítő tárgyalás iránt érdeklődőknek /29/ ajánlható.

Az atomi pozíciók térbeli eloszlása (azaz a  $g(r)$  függvény) akkor járul jelentős mértékben hozzá a szórási jelenségek eredményeként a szórt sugárzásban megnyilvánuló változáshoz, ha a sugárzás hullámhossza nagyjából az atomok közötti távolságok nagyságrendjébe esik. Amennyiben a különálló atomokról szóródó sugárzás hasonló amplitúdóval és fázissal rendelkezik, interferencia-jelenségek (erősítés, kioltás, gyengítés) lépnek fel, azaz a vizsgált anyag diffrakciós rácsként viselkedik. E 'rács' szerkezetéről leegyszerűbben az azonos fázisban szórt (és ezért interferáló) hullámok elemzéséből tudhatjuk meg a legtöbbet. Az ilyen szóródást a továbbiakban koherens szóródásnak, a nem azonos fázisban történő szóródást pedig inkoherens szóródásnak fogjuk nevezni. Az inkoherens szóródás a sugárzásnak az egyes egyedi atomokon történő szóródásához kapcsolódik, és egy irányfüggetlen (tehát a térben egyenletes eloszlású) háttérszóródást produkál.

A neutronok az atommaggal való kölcsönhatás eredményeképpen szóródnak. Mivel az atommag jó közelítéssel pontszerűnek tekinthető, Fermi a következő kifejezéssel adta meg a kölcsönhatási potenciált /28/:

$$V(r) \simeq \frac{2\pi\hbar^2}{m} b\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (\text{I.34})$$

ahol  $\mathbf{R}$  az atommag pozíciója,  $m = \frac{M_{\text{atom}}}{(1 + M_{\text{atom}}/M_{\text{neutron}})}$  a redukált tömeg,  $b$  pedig a neutron hosszúság dimenziójú 'szórási amplitúdója'. Megjegyzendő, hogy (I.34) semmiképpen sem általánosítható olyan esetekre, ahol erősebb kölcsönhatásokat találunk (pl. abszorpciót), viszont az általunk figyelembe vett esetekben alkalmazása visszaadja a kísérleti tapasztalatot, hogy ti. az inkoherens szórás izotróp.

A továbbiakban részecskehalmozok neutronsugárzással való kölcsönhatását vizsgáljuk. A számunkra fontos fogalmakat egyszerűen definiáljuk, mivel tételes bevezetésük eltolná a dolgozat súlypontját.

Egy adott kémiai elemre

$$\bar{b} = \sum_k c_k b_k$$



$$\bar{b}^2 = \sum_k c_k b_k^2, \quad (\text{I.35})$$

ahol  $k$  az összes izotópon futó index,  $c_k$  a  $k$ -adik izotóp aránya a kémiai elemen belül,  $b_k$  pedig a  $k$ -adik izotóp szórási amplitúdója;  $b$  és  $b^2$  a magspint is tartalmazza. (Mivel a neutronok is rendelkeznek spinnel, ez a kölcsönhatás szempontjából fontos.) A szórási keresztmetszetek a következőképpen definiálhatók:

$$\begin{aligned} \sigma &= 4\pi \bar{b}^2 \\ \sigma_c &= 4\pi \bar{b}^2 \\ \sigma_i &= \sigma - \sigma_c \\ \sigma_a &\sim \lambda, \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

ahol  $\sigma$  a teljes szórási keresztmetszet,  $\sigma_c$  a koherens szórási keresztmetszet,  $\sigma_i$  az inkoherens szórási keresztmetszet,  $\sigma_a$  a valódi abszorpciós keresztmetszet,  $\lambda$  pedig a neutronsugárázhoz rendelhető hullámhossz. A neutronszerzés kísérlet során mért intenzitás az ún. parciális differenciális keresztmetszettel,  $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$ , áll szoros kapcsolatban, ami az  $E$  energiával beeső neutronok azon hányada, amely  $d\Omega$  térszögelembe szóródik, valamint energiája  $\hbar\omega$  és  $\hbar(\omega + d\omega)$  között van. Az atommagok szórására érvényes parciális differenciális keresztmetszet a következőképpen adható meg /29, 30/:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} &= \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_0} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \sum_{k,l=1}^N \langle b_k e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_k(0)} b_l e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l(t)} \rangle dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{k}{k_0} \int_0^\infty e^{-i\omega t} S(\mathbf{Q}, t) dt, \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

ahol  $k_0$  és  $k$  a beeső, valamint a szóródó neutronok hullámvektora,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  a neutron hullámvektorának megváltozása ('impulzus-transzfer'),  $\mathbf{r}_l(t)$  az  $l$ -edik atom helykoordinátája a  $t$  időpontban,  $l$  és  $k$  pedig a rendszer összes  $N$  atomján futó indexek.  $S(\mathbf{Q}, t)$  az (I.3) egyenlet által már definiált közbülső szórási függvény,  $\langle \dots \rangle$  pedig a várható értéket jelöli. Amennyiben alkalmazható az ún. statikus közelítés, amelyben  $E \gg \hbar\omega$ , és így  $k \simeq k_0$ , a differenciális keresztmetszet a következő alakba írható:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \int \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} d\omega \\
&= \sum_{k,l=1}^N \langle b_k e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_k(0)} b_l e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l(0)} \rangle \\
&= NS(q, t = 0) = NS(Q),
\end{aligned} \tag{I.38}$$

ahol az energia szerint konstans  $Q$  mellett integráltunk.  $d\sigma/d\Omega$  egy olyan 'pillanatfelvétel' a szerkezetről, ahol az időbeni korrelációkat elimináltuk. (I.38) egyenlet más módon is megfogalmazható:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sum_{k=1}^N \langle b_k b_1 e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k)} \rangle + \sum_{k \neq 1}^N \langle b_k b_1 e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k)} \rangle \\
&= \overline{b^2} + \sum_{k \neq 1}^N \langle \overline{b^2} e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k)} \rangle \\
&= (\overline{b^2} - \overline{b^2}) + \overline{b^2} \sum_{k=1}^N \langle b_k b_1 e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k)} \rangle,
\end{aligned} \tag{I.39}$$

ahol  $\overline{b^2} = 1/N \langle b_k b_l \rangle$  és  $\overline{b} = 1/N \langle b_k \rangle$ . Többkomponensű rendszerekre:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n (\overline{b_i^2} - \overline{b_i}^2) S_i^S(Q) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{b_i} \overline{b_j} S_{ij}(Q), \tag{I.40}$$

ahol  $S_i^S(Q)$ , az ún. 'self term' egyenlő a  $c_i$  koncentrációval,  $S_{ij}(Q) = c_i c_j [A_{ij}(Q) - 1] + c_i \delta_{ij}$  (lásd még (I.16) egyenletet). Így:

$$\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \overline{b_i} \overline{b_j} [A_{ij}(Q) - 1] + \sum_{i=1}^n c_i \overline{b_i^2}. \tag{I.41}$$

$4\pi \sum c_i \overline{b_i^2}$  az anyag teljes szórási keresztmetszete. Az ún. Faber--Ziman parciális struktúra faktor  $31/\lambda$ ,  $A_{ij}(Q)$ , amely tehát a neutronok szóródásának koherens részével számol el, (I.14) és (I.15) szerint a párkorrelációs függvény,  $g_{ij}(r)$  Fourier-transzformáltja. Ezáltal -- ha vázlatosan is -- sikerült összefüggést találni a neutronok koherens szóródása és az anyag térbeli

szerkezete (azaz  $(g_{ij}(r))$  között. Bár az egyéb (elektron, röntgen) sugárzások szóródásával e dolgozat még felületesen sem kíván foglalkozni, az mindenképpen említést érdemel, hogy azokra az ismertetethez elvileg igen közel álló, bár formailag némileg különböző levezetések találhatók pl. /28/-ban.

Az  $F(Q)$  struktúra faktort (vagy más néven 'interferencia függvényt' vagy 'totális koherens szórás függvényt') ezek után mint  $\frac{1}{N} \frac{d\sigma}{d\Omega}$   $Q$ -tól függő részét definiálhatjuk:

$$F(Q) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [A_{ij}(Q) - 1]. \quad (I.42)$$

A totális radiális eloszlásfüggvény ezek után:

$$G'(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [g_{ij}(r) - 1], \quad (I.43)$$

$F(Q)$  és  $G'(r)$  nyilvánvalóan egymás Fourier-transzformáltjai, azaz:

$$G'(r) = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 F(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ, \quad (I.44)$$

valamint

$$F(Q) = \rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 G'(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr. \quad (I.45)$$

Az eddig bemutatott összefüggésekből egyértelműen következnek az aszimptotikus határértékek, melyeket érdemes összefoglalóan megadni:

$$\begin{aligned} g_{ij}(r \rightarrow \infty) &= 1, \\ G'(r \rightarrow \infty) &= 0, \\ A_{ij}(Q \rightarrow \infty) &= 0, \\ F(Q \rightarrow \infty) &= 0. \end{aligned} \quad (I.46)$$

Az atomok véges sugara következtében:

$$g_{ij}(r < r_0) = 0,$$

$$G'(r < r_0) = - \sum_{i=1}^n \{c_i \bar{b}_i\}^2. \quad (\text{I.47})$$

$G'(r)$  helyett gyakran kényelmesebb annak normált változatát használni:

$$G(r) = \frac{G'(r)}{\left\{ \sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i \right\}^2}. \quad (\text{I.48})$$

$A_{ij}(Q)$ -nak (és  $F(Q)$ -nak) a sűrűség-fluktuációkkal való kapcsolatából vezethetők le a következő összefüggések /27/:

$$\begin{aligned} A_{ii}(0) &= \varrho k_B T \kappa_T - \frac{1}{c_i}, \\ A_{ij}(0) &= \varrho k_B T \kappa_T, \\ A_{jj}(0) &= \varrho j_B T \kappa_T - \frac{1}{c_j}, \end{aligned} \quad (\text{I.49})$$

ahol  $\kappa_T$  az izotermális kompresszibilitási tényező, melynek értéke sűrű (tehát nem gázállapotú) rendszerekre gyakran csak pontatlanul ismert. Sűrű rendszerekre viszonylag alacsony (a kritikus ponttól távoli) hőmérsékleten  $\varrho k_B T \kappa_T$  értéke kicsi, így

$$F(Q \rightarrow 0) = - \sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i^2 + \delta, \quad (\text{I.50})$$

ahol  $\delta$  a kompresszibilitásból származó hozzájárulás. (I.49) és (I.50) mint a 'struktúra faktor termodinamikai határértékei' is ismertek /7, 27, 32/.

I.4.2. Az izotóphelyettesítés módszere a neutrondiffrakciós kísérletekben

Az olyan neutron—atommag kölcsönhatások parciális differenciális keresztmetszete, amelyek eredménye a neutronok szóródása, az atommag (és a neutron) spinjének függvénye. Az atommagok spinje viszont akár ugyanazon kémiai specieszbe tartozó izotópok esetében is lehet teljesen különböző /33/, ami általában különböző szórási amplitúdókhoz vezet. Ez a jelenség lehetőséget ad arra, hogy többkomponensű rendszerek parciális párkorrelációs függvényeit is meghatározzák, az ún. izotóphelyettesítéses módszer segítségével /34/.

A technika elve igen egyszerű. Egy  $n$  komponensű rendszer parciális párkorrelációs függvényeinek száma  $n(n+1)/2$ , így — figyelembe véve (I.41) egyenletet — elvileg  $n(n+1)/2$  független — azaz eltérő  $\bar{b}_\alpha$  szórási amplitúdókkal jellemzett — neutrodiffrakciós kísérletből az összes  $g_{\alpha\beta}(r)$  egyértelműen meghatározható. A gyakorlatban ezt általában csak kétkomponensű rendszerekre alkalmazzák /6, 8, 28, 29, 30/ ('elsőrendű differencia-módszer'), de ismertek már 3 komponensű felhasználások is /29/. Feltéve, hogy van egy XY kétkomponensű rendszerünk, amelyben Y-nak 3 különböző szórási amplitúdóval rendelkező izotópja ismert (X-nek csak egy), a három kísérletből nyerhető  $F^i(Q)$  koherens szórási függvények a következő lineáris egyenletrendszer alkotják:

$$\begin{aligned} F^1(Q) &= \frac{2}{c_x^2 \bar{b}_x^2} [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_y 1 [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_y^2 1 [A_{yy}(Q) - 1], \\ F^2(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 2 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_y 2 [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_y^2 2 [A_{yy}(Q) - 1], \\ F^3(Q) &= c_x^2 \bar{b}_x^2 3 [A_{xx}(Q) - 1] + 2c_x c_y \bar{b}_x \bar{b}_y 3 [A_{xy}(Q) - 1] + c_y^2 \bar{b}_y^2 3 [A_{yy}(Q) - 1], \end{aligned} \quad (I.51)$$

ahol az  $A_{xx}(Q)$ ,  $A_{xy}(Q)$  és  $A_{yy}(Q)$  parciális struktúra faktorok, természetesen mindhárom esetben ugyanazok (ugyanarról a kémiai elemről van szó!), csak a  $\bar{b}_{j,i}$  koeficiensek változnak. Így az együtthatókból felépülő mátrix invertálásával nyert mátrix soraiban található elemekkel  $F^1(Q)$ -t,  $F^2(Q)$ -t,  $F^3(Q)$ -t rendre beszorozva a parciális függvények:

$$\begin{aligned} A_{xx}(Q) &= M_{11}^i F^1(Q) + M_{12}^i F^2(Q) + M_{13}^i F^3(Q), \\ A_{xy}(Q) &= M_{21}^i F^1(Q) + M_{22}^i F^2(Q) + M_{23}^i F^3(Q), \\ A_{yy}(Q) &= M_{31}^i F^1(Q) + M_{32}^i F^2(Q) + M_{33}^i F^3(Q), \end{aligned} \quad (I.52)$$

ahol az  $M_{\alpha\beta}^i$  együtthatók az inverz mátrix elemei. A lineáris algebrából ismeretes a 'rosszul meghatározott' egyenletrendszer fogalma (lásd pl. /35/), amikor az (I.51) egyenletben feltüntetett koeficiensek között nincs meg az egyértelmű szeparációhoz szükséges megfelelő különbség. Ez a probléma elsősorban az eddigiekben ismertetett, ún. direkt szeparáció esetében jelentős, főleg amikor az szisztematikus hibákkal (inelasztikus korrekció rossz kivitelezése;  $\bar{b}_\alpha$ -k, esetleg a darabsűrűség helytelen ismerete) párosul /8/.

E nehézségek megkerülésére alkalmazzák legújabban a 'Maximum Entropy' (ME vagy MAXENT) típusú kiértékelési eljárásokat /36/, melyek során a parciális párkorrelációs függvényekre valamilyen, általában a mért anyaggal rokon vegyület már ismert  $g_{\alpha\beta}(r)$ -jeiből becsült formát tételeznek fel, majd ezeket addig változtatják, amíg a mért  $\frac{d\sigma}{dR}$  differenciális keresztmetszetekkel konzisztens  $g_{\alpha\beta}(r)$ -eket nem találják. Ily módon a direkt Fourier-transzformáció során mindig fellépő levágási hiba hatása is csökkenthető /8/.

Az izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós kísérletek eredményeinek in-direkt ME kiértékelésével nyert parciális párkorrelációs függvények a leg részletesebb információ, amit tisztán kísérleti alapon nyerhetünk a rendezetlen rendszerek szerkezetéről. Amellett, hogy a  $g_{\alpha\beta}(r)$  csak a szerkezet egy átlagos leírását adja (a koordinációs szám meghatározásával bezárólag), e legfejlettebb technika alkalmazását az elérhető izotópok kis száma korlátozza. (A legismertebb 'jó' izotópokkal bíró elemek a Ni és a Cl.)

#### I.5. Kondenzált fázisok szerkezetének vizsgálata számítógépes szimulációs módszerekkel

E módszerek általános jellemvonása, hogy néhány száz (esetleg néhány ezer) térfogattal és kölcsönhatási paraméterekkel (röviden: potenciállal) rendelkező részecskével explicite modellezik a rendszer viselkedését. A számítógépes szimulációk több mint 35 éves története folyamán két alapvető módszer kristályosodott ki: a determinisztikus alapú molekuláris dinamika és a sztochasztikus alapon működő Monte Carlo szimuláció. Mindkét módszer alkalmas a statisztikus mechanikából ismert különféle sokaságok /37/ leírására, amelyek: a mikrokanonikus vagy  $(N,V,E)$ , a kanonikus vagy  $(N,V,T)$ , az izoterm-izobár vagy  $(N,p,T)$ , valamint a nagykanonikus vagy  $(\mu,V,T)$  sokaságok. (A jelölés megegyezik a termodinamikában általánosan megszokottal.) (Az egyetlen kivétel a nagykanonikus MD szimuláció, amelyhez még nem találtak adekvát algoritmust.) Szintén mindkét technikára érvényes, hogy csak előre 'betáplált' fizikai modellre (azaz a részecskék között ható kölcsönhatások ismeretében) ad egzakt (MC), ill. közelítő megoldást bizonyos tulajdonságok tekintetében, melyek elsősorban szerkezeti és termodinamikai jellemzők. Hosszú távú (Coulomb, dielektromos) kölcsönhatások kezelése további nehézséget okoz, mivel -- a rendszer méretéből fakadóan -- két részecske között ható erő a rendszeren (ami általában egy kocka alakú doboz) belül elképzelhető legnagyobb távolságnál lényegesen nagyobb távolságban sem elhanyagolható. E jelenség korrekciója a szimulációs doboznak mint 'szupercellának' min-

den irányba történő — képzeletbeli, csak az erők számításánál figyelembe vett — replikációja (lásd 'periodikus határfeltételek', 'rácsösszegek', 'Ewald-szomma' /38, 39/). A következőkben az egyensúlyi molekuláris dinamika, valamint a Monte Carlo szimulációk alapalgoritmusait ismertetjük.

#### I.5.1. A molekuláris dinamika (MD) módszere

Az alábbiakban leírtak a leggyakrabban használatos mikrokanonikus MD algoritmusra /38, 40/ vonatkoznak. Észерint a kiindulási konfigurációt alkotó  $N$  részecske egy állandó térfogatú dobozban foglal helyet. Mindegyikük egy, a feltételezett hőmérsékletnek, valamint az ehhez tartozó Maxwell—Boltzmann sebességeloszlásnak /37/ megfelelő kinetikus energiát kap indulásként. A részecskék közötti kölcsönhatás (általában effektív párpotenciál) ismeretében számíthatók a részecskékre ható erők, amelyek irányába mozdul el mindegyik részecske egy időben, egyszerre. Az elmozdulás nagyságát a részecskék sebessége, valamint az input paraméterként megadott  $\Delta t$  időlépés határozza meg. A mozgást a klasszikus mechanika keretein belül leíró newtoni differenciálegyenleteket  $e \Delta t$ -n integrálva kapjuk a részecskék új sebességeit. Az elmozdítás és az integrálás ezután addig ismétlődik, amíg a rendszer termális egyensúlyba nem kerül. Az egyensúlyi állapotba hozás folyamata alatt szükség lehet a kinetikus energia skálázására, a megkívánt összenergia állandó értéken tartása érdekében. Egy átlagos MD-ekvilibrálás általában 1000—10.000 időlépés alatt kivitelezhető, a potenciál bonyolultságától és az időlépés nagyságától függően /38/. Ezután kerülhet sor a rendszer viselkedését térben és időben leíró függvények (belső energia,  $g(r)$ ,  $B(\cos\theta)$ , sebesség-autokorrelációs függvény stb.) időbeni átlagainak gyűjtésére.

A klasszikus algoritmusok közül a legmodernebbnek az izoterm-izobár MD tekinthető /41/, amely az állandó nyomást a doboz méreteinek változtatásával, az állandó hőmérsékletet pedig — a skálázás helyett — egy 'hőtartály' (képzeletbeli) alkalmazásával tartja fenn.

A szimulációk jelenlegi legmagasabb szintje az ún. Car-Parinello vagy más néven ab initio molekuláris dinamikai algoritmus /42/. Ennek során ahelyett, hogy a páronkénti kölcsönhatásokra feltételeznének valamilyen formát, minden egyes  $\Delta t$  időlépésben kiszámolják a vegyértékelektronok teljes hullámfüggvényét az egész rendszerre, míg az atommag—atomtörzs-elektron kölcsönhatást pszeudopotenciál formájában veszik figyelembe. Az atommagok mozgását egyrészt továbbra is a klasszikus mechanika szerint számolják, a rájuk ható erőket viszont a hullámfüggvényekhez tartozó potenciáltér adja. E módszer legnagyobb hátránya kiemelkedően nagy számításigénye. (Eddig a legnagyobb

szimulált rendszer 128 atomból és egy protonból állt, a felhasznált gépidő viszont több száz óra nagyságrendű volt a legmodernebb vektorprocesszorokon.)

Az MD szimulációk jelentősége a folyadékok szerkezetének vizsgálatában igen nagy, lévén a legmegbízhatóbb módszer az időfüggő tulajdonságok becslésére. Emellett metodológiai szerepe sem elhanyagolható: egyrészt fizikai képnket ellenőrzi a kísérlettel való összevetés útján, másrészt viszont az analitikus elméletek ellenőrzésekor biztosít referenciát.

### I.5.2. A Monte Carlo módszer

Az alapelv szerint olyan statisztikus sokaságot kívánunk előállítani, amelynek energia-eloszlása megfelel a Boltzmann-eloszlásnak. Elméletben ezt tehetnénk úgy is, hogy véletlenszerűen előállított részecske-konfigurációk közül csak azokat fogadnánk el, amelyek a fenti kritériumot kielégítik, azonban ez egy rendkívül alacsony hatásfokkal működő algoritmus lenne. Ehelyett súlyozott mintavételi technikát, valamint a vezérlésre az ún. 'Markov-láncot' alkalmazzuk. E folyamatnak teljesítenie kell néhány feltételt, hogy a konfigurációs tér lehető legnagyobb részét feltérképezhessük /49/:

(a)  $X$  változó  $n$ -edik állapota ( $X^{(n)}$ ) olyan módon állítódik elő, hogy annak valószínűsége, hogy az  $n + 1$ -edik állapotban  $X^{(n+1)}$  eloszlás valósuljon meg, csak  $X^{(n)}$  eloszlástól függhet, az azt megelőző állapotoktól nem.

(b) Ha  $P(x \rightarrow y)$  annak valószínűsége, hogy  $x$  állapotból  $y$  állapotba kerül a rendszer, akkor  $P(x \rightarrow y)$ -nak minden  $x$  és  $y$  között lévő  $--$  állapot elérését meg kell engednie.

(c) Egyensúlyban lévő rendszerben a mikroszkopikus reverzibilitás feltételének teljesülnie kell, azaz:

$$P(x \rightarrow y) = P(y \rightarrow x). \quad (I.53)$$

Kanonikus sokaság esetében, tehát amikor a rendszerben lévő részecskék száma, a rendszer térfogata és hőmérséklete rögzített, (a)--(c) például a következő algoritmus szerint teljesülhet.

1. Az  $N$  részecskét elhelyezzük egy cellában, amelyet  $--$  képzeletben, az energia számítása során  $--$  körülveszünk saját másolataival, a hosszú távú kölcsönhatások pontosabb közelítése érdekében (periodikus határfeltételek). A cella általában kocka alakú, ám elvileg más geometria is megengedett. E konfiguráció (0-dik állapot) létrejöttének valószínűsége:



$$P_0 \sim e^{-U_0/k_B T}, \quad (I.54)$$

ahol  $U_0$  a teljes potenciális energia, amely az előre megadott modell (azaz a párpotenciál) alapján számítható.

2. Egy részecskét véletlenszerűen kijelölt távolságba mozdítunk. Az új ( $n$ -edik állapot) létrejöttének valószínűsége:

$$P_n \sim e^{-U_n/k_B T}, \quad (I.55)$$

így

$$\frac{P_n}{P_0} = e^{(U_n - U_0)/k_B T} = e^{\Delta U/k_B T}. \quad (I.56)$$

3. Ha  $\Delta U < 0$ , az új konfigurációt elfogadjuk, és ezáltal az az új kiindulási konfigurációvá válik. Ellenkező esetben a konfigurációt  $P_n/P_0$  valószínűséggel fogadjuk el. Ezt egyszerűen egy (0 és 1 közé eső, egyenletes eloszlású) véletlenszám, valamint a Boltzmann-faktor összehasonlításával döntjük el. Ha a Boltzmann-faktor nagyobb, az új konfigurációt elfogadjuk, ha nem, az eredeti (0 indexű) marad a kiindulási állapot.

4. E folyamatot 2.-től ismételjük.

A részecskék mozgatásával az  $U$  belső energia egyre mélyül, míg végül el nem ér egy egyensúlyi értéket, amely körül a továbbiakban oszcillál. Ekkor megkezdhető az időfüggetlen egyensúlyi tulajdonságok számítása, a megfelelő átlagoknak ( $g(r), B(\cos\theta), U$  stb.) független konfigurációk sorozatán át történő gyűjtésével. (Két konfigurációt akkor tekinthetünk függetlennek, ha közöttük legalább  $N$  lépést fogadtunk el.) Ilyen módon egy minden elméleti megfontolásnak eleget tevő sokaságot generálhatunk /7/.

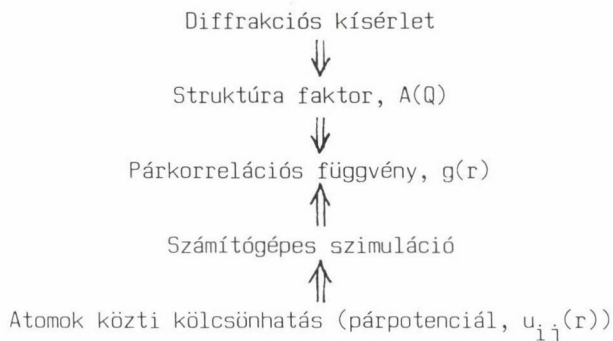
A maximális elmozdítási távolságot általában úgy állítják be, hogy az egyensúly elérése után az elfogadott és visszautasított lépések száma nagyjából megegyezzen. Mivel ennek fizikai jelentősége nincs, pusztán a számítás lehető legszélszerűbb kivitelezését célozza.

A Monte Carlo szimulációk hátránya az MD-hez képest az, hogy csak időfüggetlen tulajdonságok számítására alkalmazható. Viszont olyan esetekben, amikor a részecskék közötti kölcsönhatások számításában nem szükséges közelítéseket feltételezni (azaz főleg rövid távú kölcsönhatások jelenlétében), a betáplált fizikai modellre nézve egzakt eredményeket szolgáltat. E tulajdonsága emelte az MC algoritmust az analitikus elméletek legáltalánosabban használt ellenőrző módszerévé.

## II. A fordított (Reverse) Monte Carlo szimuláció

### II.1. Bevezető gondolatok

Az I. fejezetben ismertetettek alapján a következő sémával lehetne bemutatni a rendezetlen kondenzált fázisok szerkezete felderítésének konvencionális módját:



Az általános megközelítés szerint a szimulációból, valamint a mérésből nyert  $g(r)$ -eket összehasonlították, és ha az egyezést kielégítőnek találták, akkor a fizikai modell jól írta le a valóságot. Az egyezés 'jóságának' eldöntése azonban meglehetősen szubjektív, lásd pl. /44/. Továbbá a számítógépes szimulációkhoz bemenő adatként szükséges kölcsönhatási potenciál levezetése valós rendszerekre egyáltalán nem nyilvánvaló. Sőt, legtöbbször még a fizikai modell és a kísérlet eltéréseinek ismeretében sem lehetséges a kísérleti adatokat reprodukálni képes potenciál kidolgozása. (Egy ritka kivétel a folyékony Pb esete /45/, amikor egy 16 000 részecskét tartalmazó cella MD szimulációjában a kísérletileg mért  $S(Q, \omega)$  függvényt sikerült visszaadni, egyszerűen a potenciál-paraméterek finomításával.) Az általában sejthető, hogy pusztán a kéttest-kölcsönhatások figyelembevétele nem lehet mindig elegendő, de a létező háromtest-kölcsönhatásokat is figyelembe vevő modellek /46, 47/ sem jelentik a végső megoldást.

A fenti séma kísérleti oldalát vizsgálva már ránézésre kiderül, hogy a teljes, háromdimenziós szerkezetéről kapott struktúra faktorból végül a radiális eloszlásfüggvényt, egész pontosan általában csak az első koordinációs szférában elhelyezkedő részecskék számát használják fel. A következőkben ismertetendő fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) módszer segítségével a kísérleti adatokat a lehető legtökéletesebben visszaadó háromdimenziós részecske-konfigurációkat kívánunk generálni, amelyeket részletes geometriai

analízisnek vetünk alá, a háromdimenziós szerkezet minél aprólékosabb leírása érdekében.

## II.2. A fordított (Reverse) Monte Carlo algoritmus

A fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) szimuláció alkalmazásakor feltételezzük, hogy a kísérletileg előállított struktúra faktor,  $A^E(Q)$ , csak statisztikus hibákat tartalmaz, amelyek eloszlása a normáeloszlást követi. (A szisztematikus hibák eredete, és főleg nagysága csak találgatható. Amennyiben a kísérleti eredmény jelentős szisztematikus hibával terhelt, természetesen az RMC szimuláció sem kivitelezhető sikeresen. Ilyen esetekben azonban a kísérlet kiértékelésével szükséges behatóbban foglalkozni, hiszen az önmagában is megbízhatatlan.) Így a mért és a számított struktúra faktor,  $A^C(Q)$ , közötti különbség egy adott  $Q$  pontban:

$$e_i = A^E(Q_i) - A^C(Q_i), \quad (II.1)$$

ahol az inverz teret  $i = 1, m_Q$  részre osztottuk, melyek hossza  $\Delta Q$ .  $e_i$  valószínűsége:

$$p(e_i) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma(Q_i)} \exp\left(-\frac{e_i^2}{2\sigma^2(Q_i)}\right), \quad (II.2)$$

ahol  $\sigma(Q_i)$  az -- esetleg  $Q$ -függő -- standard deviáció a normáeloszlás elméletében /14/. Ezek után a teljes  $A^C$  megvalósulási valószínűsége:

$$P = \prod_{i=1}^{m_Q} p(e_i) = \left\{ \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \bar{\sigma}} \right\}^{m_Q} \exp\left[ -\sum_{i=1}^{m_Q} \frac{e_i^2}{2\sigma^2(Q_i)} \right], \quad (II.3)$$

ahol  $m_Q$  a  $Q_i$ -pontok száma az  $A^E(Q)$  kísérleti struktúra faktoron, valamint

$$\bar{\sigma} = \left\{ \prod_{i=1}^{m_Q} \sigma(Q_i) \right\}^{1/m_Q}. \quad (II.4)$$

Annak érdekében, hogy az  $A^E$  kísérleti struktúra faktort modellezhessük, egy olyan statisztikus sokaságot kívánunk előállítani, amelynek struktúra faktora kielégíti a fenti valószínűségeloszlást. A (II.3) egyenletben szereplő exponenst a következő formában írva,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{mQ} \frac{[A^C(Q_i) - A^E(Q_i)]^2}{\sigma^2(Q_i)}. \quad (\text{II.5})$$

(II.3)-at egyszerűsítve is írhatjuk, mint

$$P \sim \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right). \quad (\text{II.6})$$

Ebből rögtön szembetűnhet, hogy  $\chi^2/2$  az RMC algoritmusában megfeleltethető a standard (Metropolis-féle) MC-ből ismert  $U/k_B T$ -nek, ami az MC kulcskifejezése (lásd (I.55) egyenlet). Ezek után a fordított (Reverse) Monte Carlo szimuláció algoritmus a következőképpen adható meg /48/:

1. A kezdeti lépés a kiindulási részecske-eloszlás megválasztása. Ez lehet kristályrács, véletlenszerű ('merev gömbi'), vagy akár korábbi szimulációk (MC, MD vagy éppen RMC) eredményeképpen létrejött konfiguráció, a szokásos periodikus határfeltételekkel. (I.9) egyenlet szerint kiszámoljuk a  $g^C(r)$  párkorrelációs függvényt, majd ezt (I.15) szerint Fourier-transzformálva kapjuk a kezdeti állapotot leíró  $A_0^C(Q)$  struktúra faktort. Végül a (II.5) egyenlet alapján megadjuk a  $\chi_0^2$  kezdeti értékét is.

2. Egy részecskét véletlen irányba és távolságba elmozdítunk. Kiszámítjuk az új helyre (azaz az új konfigurációra!) érvényes  $g_n^C(r)$ , majd  $A_n^C(Q)$  függvényeket, amelyekből (II.5) szerint:

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^{mQ} \frac{[A_n^C(Q_i) - A^E(Q_i)]^2}{\sigma^2(Q_i)} \quad (\text{II.7})$$

számítjuk az új,  $n$ -nel jelölt állapotra érvényes  $\chi^2$ -et.

3.  $\chi_n^2$ -et és  $\chi_0^2$ -et összehasonlítjuk. Amennyiben  $\chi_n^2 < \chi_0^2$ , az új konfigurációt létrehozó lépést elfogadjuk. Ellenkező esetben a mozditást  $\exp(-\chi_n^2 - \chi_0^2)/2$  valószínűséggel elfogadjuk, egyébként visszautasítjuk. (Az elfogadás a mozditással kialakított új koordináták megtartását, a visszautasítás a megelőző állapot megőrzését jelenti.)

4. 2.-től ismétljük az eljárást.

$\chi^2$  addig csökken, amíg el nem ér egy (adott  $\sigma$ -ra jellemző) értéket, amely körül a későbbiekben oszcillál. Az eredményként kapott konfiguráció olyan háromdimenziós struktúra kell hogy legyen, amely a kísérleti hibán belül konzisztens a mért struktúra faktoral. Az 'egyensúly' (azaz az említett minimális  $\chi^2$ ) elérése után független konfigurációk gyűjthetők, ugyanazon

feltételekkel, mint a normál MC esetében (lásd az I.5.2. fejezetben leírtakat).

Az előzőekben vázolt algoritmus statisztikai szempontból nem szigorúan korrekt, hiszen  $A^E$  többszöri meghatározása helyett  $\chi^2$ -ből veszünk mintát,  $A^C$  variálásával. 'Valódi'  $\chi^2$ -próbát alkalmazva a következő kifejezés használata volna kifogástalan:

$$\left\{ \frac{\chi_n^2}{\chi_0^2} \right\}^{m_Q/2-1} \exp(-(\chi_n^2 - \chi_0^2)/2) \quad (\text{II.8})$$

$\exp(-(\chi_n^2 - \chi_0^2)/2)$  helyében. Mivel azonban a kísérleti adatok nemcsak statisztikus hibát tartalmaznak, továbbá hogy (II.8) kifejezés alkalmazásával elvesztenénk a Metropolis-féle MC-vel való direkt kapcsolatot, mind ez idáig a fent leírt algoritmust preferáltuk. Megjegyezzük, hogy a mindezeknél sokkal egyszerűbb kritériumot, a  $\chi_n^2$ -et növelő lépések 5%-ának elfogadását is sikerrel alkalmazták /49/.

Az RMC nehézség nélkül adaptálható az  $A^E(Q_i)$  struktúra faktoroktól eltérő kísérleti függvényekre is. Az előzőekben vázoltak az egykomponensű rendszerek egyetlen struktúra faktorát modellezték, de ugyanígy használhattuk volna a  $g^E(r_i)$  párcorrelációs függvényt is. Többkomponensű rendszerek esetében lehetséges a parciális  $A_{\alpha\beta}^E(Q_i)$ -k (vagy  $g_{\alpha\beta}(r_i)$ -k) használata:

$$\chi_n^2 = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\sum_{i=1}^{m_Q} [A_{\alpha\beta}^C(Q_i) - A_{\alpha\beta}^E(Q_i)]^2}{\sigma_{\alpha\beta}^2(Q_i)}. \quad (\text{II.9})$$

Amennyiben izotóphelyettesítéses neutrondiffrakciós kísérletet értékelünk ki, akkor több totális koherens szórás függvényt veszünk figyelembe:

$$\chi_n^2 = \sum_k \frac{\sum_{i=1}^{m_Q} [F_k^C(Q_i) - F_k^E(Q_i)]^2}{\sigma_k^2(Q_i)}. \quad (\text{II.10})$$

(II.10)-ben nem kötöttük ki, hogy minden  $F_k^E(Q)$ -nak neutrondiffrakciós kísérletből kell származnia. Így elképzelhető például neutron- és röntgen-diffrakciós függvények együttes használata /50, 51/. Sőt, minden olyan kísérleti spektrum alkalmazása megengedett, amelynek megfelelő előállítható pusztán a részecskék koordinátáinak ismeretében. Ennek szellemében megpróbáltak EXAFS adatok modellezésével /52/, és néhány esetben valószínűleg NMR-eredményeket is fel lehetne használni.

Az RMC módszert diffrakciós adatok elemzésére 1988-ban közöltük /48/. Időközben azonban találtunk még néhány olyan közleményt, amelyekben 'Reverse' vagy 'Inverse' Monte Carlo módszer segítségével értelmeztek különböző mérési adatokat /53, 54, 55, 56, 57/. Ezek közül a legkorábbi Kaplow és mtsai értekezése /53/, akik üvegszerű szelén rövid távú rendjét próbálták meg leírni egy hasonló elven működő módszer segítségével. Előzményként említendő még a krisztallográfusok által gyakran alkalmazott Rietveld-finomítás /58/.

A továbbiakban a fordított Monte Carlo elnevezést leggyakrabban az **RMC** rövidítéssel váltjuk fel. Ennek oka az, hogy az irodalomban a módszer már 'Reverse Monte Carlo' néven terjedt el.

### II.3. Az algoritmus részleteinek tárgyalása

#### II.3.1. Az alkalmazott részecskeszám

Az RMC számítás kezdetén a konfigurációt jellemző  $g(r)$  függvényt (vagy függvényeket) ki kell számolni, ami  $N^2$ -tel arányos művelet elvégzését jelent. (Aminek nagy többsége a távolságok számításából adódóan kivonás.) Amikor viszont csak egy részecske mozdul el, elegendő a  $g(r)$ -ben bekövetkező változást kalkulálni, amihez már csak  $N$ -nel arányos számú művelet elvégzése szükséges. Ez megegyezik a standard Monte Carlo szimuláció műveletigényével (amennyiben ott egy nagyméretű tömbben tároljuk a részecskék közti távolságokat), viszont a molekuláris dinamika esetében minden lépés  $N^2$  művelet elvégzésével jár, hacsak az alkalmazott párpotenciált nem 'vágják' le egy bizonyos távolságon túl /7/. (Igaz viszont, hogy ott minden egyes időlépésben független konfigurációt nyerünk.)

Az RMC szimulációkhoz legtöbbször  $N > 1500$  számú részecskét szokás felhasználni, de előfordult már  $N \sim 33\,000$  is /59/. A szimulációs rendszer mérete nagyon fontossá válik akkor, amikor az  $A^E(Q)$  struktúra faktorokat kívánjuk modellezni, hiszen  $g(r)$  csak  $r = L/2$  távolságig számítható (ahol  $L$  a szimulációs doboz élhossza). Ahhoz, hogy  $g^C(r)$ -t közvetlenül transzformálhassuk, megköveteljük, hogy  $g^C(r > L/2) = 1$ , a Fourier-transzformáció során fellépő levágási hibák elkerülése (vagy legalábbis minimalizálása) végett. A szimulációs doboz méretének ugyanakkor  $g^E(r)$  modellezésekor is van jelentősége, mivel az meghatározza  $g^C(r)$ -nek az egyes  $r_j$  pontokban tapasztalható statisztikus fluktuációját, és ezáltal közvetetten  $\sigma(r_j)$  effektív értékét.

### II.3.2. A kiindulási konfiguráció megválasztása

Amint ezt több alkalommal megmutattuk /60, 61/, a kiindulási konfiguráció nem befolyásolja az egyensúlyi állapotban kialakult szerkezetet. Így egyszerűbb esetekben /48/ például akár kristályrácsból, akár véletlen eloszlású konfigurációból ('merev gömbök') indulunk ki, nagyjából ugyanannyi CPU idő alatt jutunk el az egyensúlyi helyzetbe. Az utóbbi időben vizsgált bonyolult szerkezetű anyagok, mint a fémüvegek /62, 62/, vagy a kovalens üvegek /51/ modellezésekor azonban célszerű olyan kiindulási állapotot választani, amelynek szerkezete -- előzetes vizsgálódások alapján -- várhatóan közel áll a tanulmányozandó rendszer szerkezetéhez. (Például az  $\text{SiO}_2$ -üvegek szerkezetét valamilyen, javarészt tetraéderez elrendeződésből volt célszerű közelíteni.) Molekuláris rendszerek esetében javasolt a molekulák kiindulási orientációit véletlenszerűnek választani, nehogy a doboz szimmetriája nehezen kikerülhető hatást gyakoroljon a későbbi konfigurációkra. Ki kell hangsúlyozni azonban, hogy ez csupán gyakorlati jelentőségű, a konfigurációs tér felderítésének tényét nem, csak idejét befolyásolja.

### II.3.3. A valós (r-) tér felosztása

Ha  $A^E(Q)$ -t modellezzük, e felosztást a kísérletben elérhető Q-tartomány, azaz pontosabban  $Q_{mQ}$  értéke határozza meg. A valós tér legfinomabb osztása ilyenkor  $2\pi/Q_{mQ}$ ; a tapasztalat szerint az RMC ennek kb. az ötödét igényli, azaz a kísérleti  $Q_{mQ}$ -val kifejezve:

$$\Delta r_{\min} = \frac{2\pi}{5Q_{mQ}}. \quad (\text{II.11})$$

Egyszerű folyadékokra, amelyek  $A^E(Q)$ -ja csak kb.  $10 \text{ \AA}^{-1}$ -ig tartalmaz szerkezeti információt (azaz 'hullámokat' a függvényen), így általában  $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$  használatos. Bonyolultabb szerkezetű (azaz hosszú távú rendezettséggel bíró) rendszerekre azonban ennek fele-negyede megfelelőbb. Meg kell azonban jegyezni, hogy az r-tér felosztásának finomodásával a  $g^C(r)$ -ben jelentkező statisztikus fluktuációk amplitúdója megnő, így szükségessé válhat a szimulációs doboz méretének (s ezzel a részecskeszámnak) a további növelése. Alternatív megoldásként a nem egyenletes felosztás kínálkozik, r nagyobb értékeinél nagyobb  $\Delta r$  használatával, ez azonban lényegesen bonyolítja a számítás kódolását.

#### II.3.4. A részecskék között megengedett legkisebb távolság ( $\Delta_{\alpha\beta}$ ) szerepe

'Tökéletes' adatok birtokában  $\Delta_{\alpha\beta}$ -t a  $g_{\alpha\beta}^E(r)$ -ben a kis  $r$ -értékeknél észlelhető levágás egyértelműen (és automatikusan) meghatározza. A gyakorlatban azonban 'tökéletes', azaz megfelelően nagy  $Q$ -tartományon mért, elenyésző statisztikus hibával terhelt adatokat nehéz produkálni. Így -- főleg ha  $A^E(Q)$  nem kelleően magas  $Q$ -értékig elérhető --  $\Delta_{\alpha\beta}$  nem elégségesen definiált. Ebből kifolyólag általában célszerű  $\Delta_{\alpha\beta}$  értékeit, azaz a kiszorított térfogatot előre megadni. Ezzel egyúttal a felhasználandó gépidővel is takarékoskodhatunk, hiszen ha két részecske nyilvánvalóan túl közel kerül egymáshoz, ( $\Delta_{\alpha\beta}$ -nál kisebb távolságra), akkor a mozdítást még a gépidő nagyobb részét igénylő  $g^C(r)$ -számítás előtt visszautasíthatjuk. Jó minőségű kísérleti adatok használatakor  $\Delta_{\alpha\beta}$ -t a 'valódi' értékeknél kissé alacsonyabbnak is választhatjuk -- elősegítve ezzel a részecskék szabadabb mozgását --, rosszabb minőségű adatok esetében viszont nagyobb óvatossággal kell eljárni. Ha ugyanis  $\Delta_{\alpha\beta}$ -t túl nagyra választjuk, akkor a  $g^C(r)$  függvény ahelyett, hogy fokozatosan csökkenne 0-ra alacsony  $r$ -eknél, hirtelen lezuhan, a merev gömbi folyadékoknál tapasztaltakhoz hasonlóan. Túl kicsi  $\Delta_{\alpha\beta}$  választásakor alacsony  $r$ -értékeknél egy éles 'tüske' megjelenése jelezheti a helytelen elképzelést.

$\Delta_{\alpha\beta}$  megadása egy nagyon egyszerű, ezzel együtt azonban igen hatásos kényszer ('merevgömbi potenciál') alkalmazását jelenti, hiszen ezzel a kiszorított térfogatot rögzítettük, és ez a -- szintén rögzített -- sűrűséggel együtt leszűkíti a megvalósítható részecske eloszlások számát. Így olyan kétkomponensű rendszerek esetében, ahol a három  $\Delta_{\alpha\beta}$  elégségesen különbözik, az RMC segítségével megkísérelhetjük a parciálisok szétválasztását 2 vagy akár egyetlen kísérlet (azaz totális koherens szórási függvény,  $F(Q)$ ) alapján is /70/, míg a konvencionális kiértékeléshez minden esetben szükséges a három független mérés. (Annak kivitelezése azonban csak a megfelelő izotópok birtokában lehetséges.) Mivel ilyen alkalmakkor az eredményként kapott struktúra nyilvánvalóan erőteljesen függ  $\Delta_{\alpha\beta}$ -tól, mindenképpen törekedni kell arra, hogy  $\Delta_{\alpha\beta}$ -t valamilyen független mérésből megbízhatóan ismerjük (ahelyett, hogy illesztendő paraméterként kezeljük).

#### II.3.5. A véletlenszerű elmozdítások maximális nagysága ( $d$ )

E mozdítások maximuma meghatározza az elfogadott és visszautasított lépések arányát, ugyanakkor befolyásolja a struktúrában egy mozdítás hatására bekövetkező megváltozást is. Ha  $d$  túl kicsi, a lépések nagy részét elfogadja



az algoritmus, viszont az elért megváltozás is kismértékű. Ellenkező esetben ugyan egy-egy elfogadott lépés hatása sokkal erősebb, mivel viszont kevesebb lépést fogadunk el, az összehatás nagyjából ugyanaz. Ha a Metropolis Monte Carlo esetében jól bevált gyakorlatot követve megpróbáljuk  $d$ -t úgy választani, hogy az elfogadott:viisszautasított arány kb. 1:1 legyen,  $d$  értéke általában  $0,1 \text{ \AA}$  alá süllyed, ami  $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$  mellett nyilván nem okozza  $g(r)$  észlelhető megváltozását. Tapasztalataink szerint az egy mozdításra eső átlagos szerkezet-megváltozás maximumát  $d$ -nek  $0,1-0,3 \text{ \AA}$  közötti beállításával érjük el, aminek eredményeképpen az elfogadott:viisszautasított lépések aránya kb. 1:2, ezért a számítások többségében e tartományba eső  $d$ -t alkalmazunk.

Ha olyan kiindulási pontot választunk, ami a 'valódi' szerkezettől távol esik (ennek oka az lehet például, hogy arról a bizonyos 'valódi' szerkezet-ről semmilyen elképzelésünk sincs, vagy a meglévő teljesen hibás -- ez utóbbi gyakran előfordul), akkor megeshet, hogy néhány részecske 'beragad' valamilyen helyi elrendeződésbe, ami általában egy, a minimalizálódó eljárás által kiépített lokális minimum, az elérni kívánt globális minimum helyett. Ilyen alkalmakkor szokás a szimulációt egy darabig  $d \sim 5-10 \text{ \AA}$  érték mellett futtatni. Igaz, hogy ekkor alig-alig lesz elfogadott mozdításunk, azonban ha azok száma a rendszerben levő részecskék számánál nagyobb, akkor jó esélyünk van arra, hogy ezen átmeneti periódus kimozdítja a rendszert nem kívánt minimumából.

Megjegyzendő, hogy a 'lokális' és 'globális' jelzők mögött álló jelentés némileg eltér a megszokottól. A 'globális' minimum esetünkben bármely olyan minimumot jelöl, amely kielégíti a megkövetelt kritériumon belüli illeszkedést a kísérleti görbéhez, a 'lokális' pedig olyan állapotot ír le, amely e kritériumot nem teljesíti, és emellett a normál RMC procedúra nem képes túllépni rajta. Külön is kihangsúlyozandó, hogy az RMC helyes alkalmazása esetén nem kereshetünk egy olyan konfigurációt, amelyik a legjobban illeszkedik; ehelyett a lehetséges konfigurációk skáláját próbáljuk bemutatni, a konfigurációs tér minél tökéletesebb feltérképezése céljából.

#### II.3.6. A kísérleti hiba és a $\sigma$ paraméter kapcsolata

Mint azt a II.2. fejezetben érintettük, a fordított (Reverse) Monte Carlo algoritmus feltételezi, hogy a kísérleti adatok csupán statisztikus hibákat tartalmaznak. A gyakorlatban ez nem így van, az egész eljárás viszont ennek ellenére sem veszti érvényét, hiszen olyan háromdimenziós szerkezeti modellt, amely egy adott hibahatáron belül konzisztens a kísérleti

adatokkal, egyébként is előállíthatunk, habár ez a mérték így már jóval kevésbé definiált. (Talán nem árt ismét kihangsúlyozni, hogy a súlyos szisztematikus hibákkal terhelt kísérleti eredmények helyes kiértékelését nem vállalhatjuk, azt viszont igen, hogy e kísérleti hibákat az RMC, illetve a vele járó, azt megelőző vizsgálódás segítségével azonosítsuk, mint ahogy azt a későbbiekben látni is fogjuk.)

Egy valódi kísérleti struktúra faktor,  $A^E(Q)$ , mind statisztikus, mind szisztematikus hibákat tartalmaz. A gyakorlat szerint a statisztikus hibák eloszlása közelítően egyenletes az egész mérési ( $Q$ -) tartományon. (Röntgen-diffrakciós kísérletek során gyakran szándékosan alkalmaznak olyan adatgyűjtési stratégiát, hogy ez bizonyosan teljesüljön /65/.) Mivel gyakran semmit sem tudunk a szisztematikus hibák valószínű eloszlásáról, általában az a legegyszerűbb, ha  $\sigma$  értékének konstanst tételezünk fel minden  $Q_i$  pontban. Ha viszont tudjuk, hogy egy bizonyos tartományban a kísérleti adatok biztosan tartalmaznak valamilyen hibát, akkor azon  $Q_i$  pontokban  $\sigma(Q_i)$ -t ennek megfelelően választva, a hibák hatása csökkenthető.

Mikor  $A^E(Q)$ -t  $g^E(r)$ -re transzformáljuk, a hibák eloszlása teljesen megváltozik (ami egyben azt is jelenti, hogy a kísérleti pátkorrelációs függvénybe foglalt hibákról legtöbbször tényleg semmilyen képünk sincs). Mint azt már láthattuk,  $g^C(r)$  kikerülhetetlen statisztikus hibákkal terhelt, amit ugyan a rendszer méretének növelésével csökkenteni lehet, de megszüntetni természetesen nem. Így joggal feltételezhetjük, hogy a pátkorrelációs függvény szintjén történő modellezés nem adja 100%-os biztonsággal pontosan ugyanazt az eredményt, mint a struktúra faktorok (vagy  $F(Q)$ -k) illesztése. Természetesen ez a jelenség felerősödik, ha  $A^E(Q_i)$  levágásával további hibát építünk be a  $g^E(r_j)$ -be. Érdemes megemlíteni továbbá, hogy  $A^E(Q)$  bizonyos jellegzetességei, mint pl. a néhány folyadékban és üvegszerű anyagban mutatkozó 'pre-peak' vagy más néven 'első, éles diffrakciós csúcs'  $Q \sim 1,0 \text{ \AA}^{-1}$  körül a  $g^E(r)$ -ben nehezen elkülöníthető, hosszú periódusú modulációkat okoznak. Könnyen előfordulhat, hogy a  $g(r)$ -ek összehasonlítása során e valós szerkezeti jegyek nagymértékben torzulhatnak vagy akár el is tűnhetnek, különösen ha e modulációk amplitúdója összehasonlítható  $\sigma$  választott értékével. Ezen okoknál fogva javasoljuk, hogy ahol csak erre lehetőség nyílik, az RMC algoritmust a struktúra faktor szintjén kell használni.

A fenti rövid diszkusszióból talán érzékelhető, hogy  $\sigma$  értékét precízen nem lehetséges előre megadni, ezért úgy kell tekintenünk, mint az RMC szimuláció egy paraméterét. Ha a standard MC-vel analógiát keresünk, akkor — mivel  $\chi^2 \sim U/k_B T$  —  $\sigma \sim k_B T$ . Normál körülmények között a kísérleti hibaként

általánosan elfogadott 1%-os értéket alkalmazzuk. (Ezen 1% természetesen csak a statisztikus hiba.) Ha viszont úgy látszik, hogy az RMC szimuláció lokális minimumba futott (ami különben a normál MC-vel is gyakran előfordul), úgy  $\sigma$  megnövelésével, és egy ideig e megnövelt értékkel való futtatással általában sikerül a rendszert kimozdítani helyi minimumából. (A standard MC esetében ilyenkor a hőmérsékletet szokás emelni.) A  $\sigma = 0$  érték alkalmazásával lehetőség nyílik egy adott állapothoz legközelebb eső lokális minimum elérésére, ami metastabil szerkezetek tanulmányozásakor segítségünkre lehet /17/.  $\sigma = 0$  esetében csak azokat a mozdításokat fogadja el az algoritmus, amelyek  $\chi^2$ -et csökkentik.

Általánosságban elmondhatjuk, hogy az általunk az eddigiekben tanulmányozott rendezetlen rendszerek globális minimuma elég széles ahhoz, hogy  $\sigma$ -val és  $d$ -vel csak minimális manipulációra legyen szükség annak eléréséhez. Nagymértékben rendezett rendszerek (kristályos anyagok, kvázikristályok) esetében azonban  $\chi^2$  globális minimumának megtalálása csak  $\sigma$ -nak mint kontroll paraméternek felhasználásával lehetséges.

### II.3.7. A kísérleti adatok újránormálása

A kísérleti  $A^E(Q)$  tartalmazhat kismértékű normálási hibákat, multiplikatív vagy additív konstansok formájában. (Ezek általában a többszörös szórás hibás korrekciójából vagy a háttérsugárzás pontatlan méréséből származnak.) E kis ( $< \sim 5\%$ ) pontatlanságokat az RMC algoritmus segítségével figyelembe lehet venni /49/. Az újránormálás különösen fontos akkor, amikor izotóphelyettesítéses diffrakciós adatokat modellezünk, amikor is a különböző izotópok által szolgáltatott struktúra faktoroknak egymáshoz viszonyított normálása korrekt kell hogy legyen. A szükséges szorzófaktor,  $\alpha$ , amely (a hozzáadott konstans,  $\beta$  állandó értéken tartása mellett) minimalizálja  $\chi^2$ -et:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{mQ} A^E(Q_i) A^C(Q_i)}{\sum_{i=1}^{mQ} (A^E(Q_i))^2}. \quad (\text{II.12})$$

Az ilyen típusú újránormálásnak mindenképpen csak mint finomításnak szabad lejátszódnia, amikor már (a)  $\alpha$  1-hez közeli; (b)  $\chi^2$  kicsi, azaz amikor már az egyébként elérhető legjobb illeszkedéshez közeli állapotot kiépítettük. Ha  $\alpha$ -nak 1-től való eltérése nagy, a kísérleti adatok különben is ellenőrzésre szorulnak. Ha  $\chi^2$  még túl nagy, (II.12) alkalmazásának hatása az is lehet, hogy  $\chi^2$ -t egyszerűen azzal csökkenti, hogy  $\alpha$ -t igen kicsire ál-

lítja be, és ezzel  $A^C(Q_i)$  teljesen egyenletes mivolta is megfelelné követelményeinknek, aminek nyilvánvalóan semmiféle fizikai tartalma sincs.

Az additív konstans ( $\alpha$  állandó értéken tartásával):

$$\beta = \frac{1}{m_Q} \sum_{i=1}^{m_Q} (A^E(Q_i) - A^C(Q_i)). \quad (\text{II.13})$$

Tapasztalataink szerint  $\beta$  alkalmazása általában biztonságos, azonban ha értéke túl nagy ( $> 3-4\%$ ), az eredeti adatok ellenőrzése megint csak elengedhetetlen.

Ha mind  $\alpha$ , mind  $\beta$  faktorok változhatnak, az alkalmazandó formulák bonyolulttá (bár még mindig viszonylag egyszerűen programozhatóvá) válnak. A teljesség kedvéért álljanak itt az  $\alpha$ -ra és  $\beta$ -ra érvényes összefüggések /49/:

$$\alpha = \frac{\sum_j A^E(Q_j) \sum_j A^C(Q_j) - m_Q \sum_j A^C(Q_j) A^E(Q_j)}{m_Q \sum_j A^E(Q_j)^2 - (\sum_j A^E(Q_j))^2}, \quad (\text{II.14})$$

valamint

$$\beta = \frac{\sum_j A^C(Q_j) A^E(Q_j) \sum_j A^E(Q_j) - \sum_j A^C(Q_j) \sum_j A^E(Q_j)^2}{m_Q \sum_j A^E(Q_j)^2 - (\sum_j A^E(Q_j))^2}. \quad (\text{II.15})$$

### II.3.8. A gépidőigény, valamint a számítógépes program néhány jellemzőjének ismertetése

Az RMC algoritmust először megvalósító számítógépes program /48/ váza felismerhetően egy Metropolis MC algoritmus volt. Egyetlen igazán új elemet, a hatékony  $g(r)$ -függvény számítását kellett hozzátenni, amely a lehető legkisebb gépidőigénnyel volt képes a  $g(r)$ -ben létrejött változást számítani. A Fourier-transzformációt végrehajtó szubrutin a legegyszerűbb 'téglány-összeg' módszeren alapuló numerikus integrálást alkalmazta, meglepően jó hatásfokkal. (Ehhez a finom felosztás, valamint az eleinte számított függvények 'simasága' sokat segített.)

A jelenleg használt program /66/, amely a /48/-ban leírt kód továbbfejlesztése, lényegesen felhasználócentrikusabb, melyet alkotói általánosan alkalmazhatóra terveztek (azaz tetszőleges kísérleti adatok tetszőleges szintű modellezésére). Így egy kicsit ugyan lassabb az eredeti verziónál /67/, vi-

szont ebben a formában a számítástechnikában kevésbé járatosak számára is nehézségek nélkül használható. A leglényegesebb változtatások a II.3.7. fejezetben ismertetett renormálási lehetőségek beépítése, valamint a Fourier-transzformációnak a Simpson-féle közelítő formulával való megadása /4/. (Az ún. diszkrét vagy 'gyors' Fourier-transzformációs algoritmusok /14/ a  $Q_i$  pontok nem egyenletes eloszlása, valamint  $m_Q$  értékének mérésről mérésre való ingadozása miatt nem alkalmazhatók.)

Mint az a II.2. fejezetből már látható volt, az RMC algoritmus gépidő-igénye összemérhető a megegyező méretű MC szimulációkéval, így általánosan alkalmazható /48/. Jelen munkában a következő számítógépeken végzett számítások ismertetése található:

i)	AT 286 személyi számítógép	/64/
ii)	Mikrosztár 3.3 miniszámítógép	/60/
iii)	AT 386 1 transzputerrel	/63/
iv)	VAX 7800/8800	pl. /48, 61/

(Az i)-vel jelölt eszköz koprocesszoros, 12 MHz órajelű gép.)

Például egy egyszerű egyatomos folyadék, a folyékony Bi szerkezetének modellezése iii)-n  $\sim$  12 óra, iv)-n kb. 10 óra, ii)-n kb. 30 óra, i)-n legalább 500 óra, 4000 részecskét tartalmazó dobozt feltételezve.

## II.4. Egyértelműség

### II.4.1. Általános megjegyzések

Egy új szerkezet-modellezési eljárás talán legfontosabb ismérve, hogy általa produkált háromdimenziós részecske-konfigurációk mennyire tekinthetők a megfelelő valós rendszer képének. Esetünkben konkrétan azt kellene megmutatni, hogy pusztán a mért struktúra faktor (vagy párkorrelációs függvény) kísérleti hibán belüli reprodukálása mélyebb szerkezeti hasonlóságot, azaz a magasabb rendű korrelációs függvények (lásd I.2.2. fejezet) hasonlóságát vagy esetleg egyezését is implikálja. Már itt érdemes kihangsúlyozni, hogy amennyiben bebizonyosodna, hogy a párkorrelációs függvény vagy a neki megfelelő struktúra faktor semmiféle, ezen egydimenziós információn túlmutató ismeret levezetését nem tenné lehetővé, az RMC technika akkor is a kísérleti adatok minden eddiginél megbízhatóbb kiértékelési módszere lenne (lásd II.5. fejezet).

A kondenzált fázisok elméletének fejlődése során többször kerültek szembe hasonló, egyértelműségi problémával /68, 69/. Számunkra a legfontosabb

eredményt Henderson /70/ vezette le, aki megjósolta, hogy ha a normál hőmérséklet és sűrűség mellett egy  $u_{12}$  párpotenciál meghatároz egy  $g(r)$  párkorrelációs függvényt, akkor az ez  $u_{12}$  egy konstans erejéig egyértelmű. Ebből az következik, hogy ha egy rendszerben a részecskék közötti kölcsönhatás leírható tisztán párkölcsönhatásokkal, akkor a  $g(r)$  párkorrelációs függvény meghatározza a magasabb rendű korrelációs függvényeket is /71/, hiszen ha

$$u_{12}(r) \Rightarrow g^{(2)}(r_1, r_2), g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), \dots \quad (\text{II.16})$$

akkor létezik  $g(r)$ -nek egy olyan funkcionálja, amelyre

$$g^{(2)}(r_1, r_2) \Rightarrow u_{12}(r), \quad (\text{II.17})$$

azaz  $g^{(2)}$  egyértelműen meghatározza (egy konstans erejéig, lásd /70/)  $u_{12}$ -t. (Ez nem jelenti azt, hogy e funkcionál általánosan megadható, csupán azt, hogy létezik.) Ha  $g(r)$  meghatározza  $u_{12}$ -t,  $u_{12}(r)$  pedig meghatározza a szerkezetet, akkor  $g(r)$  ilyen esetekben meg kell hogy határozza a szerkezetet, azaz

$$g^{(2)}(r) \Rightarrow g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(\dots), \dots \quad (\text{II.18})$$

Ugyan a valós rendszerek leírására alkalmas potenciálok sohasem tisztán páronként additívek (bár az MC és MD szimulációk többsége ezt feltételezni kénytelen), a fenti gondolatmenet azt mindenképpen sugallja, hogy egy precízen megmért  $A^E(Q)$  a háromdimenziós szerkezetről nyerhető információ jelentős részét tartalmazza.

A következőkben egyrészt (II.18) helyességét szeretnénk 'kísérletileg' megmutatni, másrészt azt kívánjuk megalapozni, hogy az RMC az egyik lehetséges útja annak, hogy a mérhető szerkezeti függvények alapján, azok egészét felhasználva az eddigieknél lényegesen részletesebb ismereteket szerezzünk a teljes térbeli szerkezetről. E célok érdekében a következő vizsgálatokat végeztük el:

Párkölcsönhatásokat feltételezve különböző rendszerek standard kanonikus (Metropolis) Monte Carlo szimulációját hajtottuk végre. Az egyensúly elérése után a  $g(r)$  párkorrelációs függvényeket több független konfiguráció átlagaként számoltuk. Az ily módon nyert párkorrelációs függvényeket ezek után vagy közvetlenül /60/, vagy struktúra faktorokká (esetleg  $F(Q)$  koherens szórási függvényekké) való átalakítás után /61/ RMC szimulációk bemenő adatai-

ként használtuk fel. (Azaz úgy tettünk, mintha az MC-ből nyert  $g(r)$ -ek mé-  
résből származnának.) Az RMC szimulációk kivitelezése után a két különböző  
(MC és RMC) úton kapott konfigurációkat az I.2.3. fejezetben leírt geomet-  
riai analízisnek vetettük alá, a háromdimenziós szerkezetek közti különbsé-  
gek vagy hasonlóságok felderítése érdekében. Ezen vizsgálatok eredményeinek  
részletes ismertetését tartalmazzák a következő alfejezetek.

#### II.4.2. Egy- és kétkomponensű egyszerű folyadékok, párkorrelációs függvények modellezése alapján

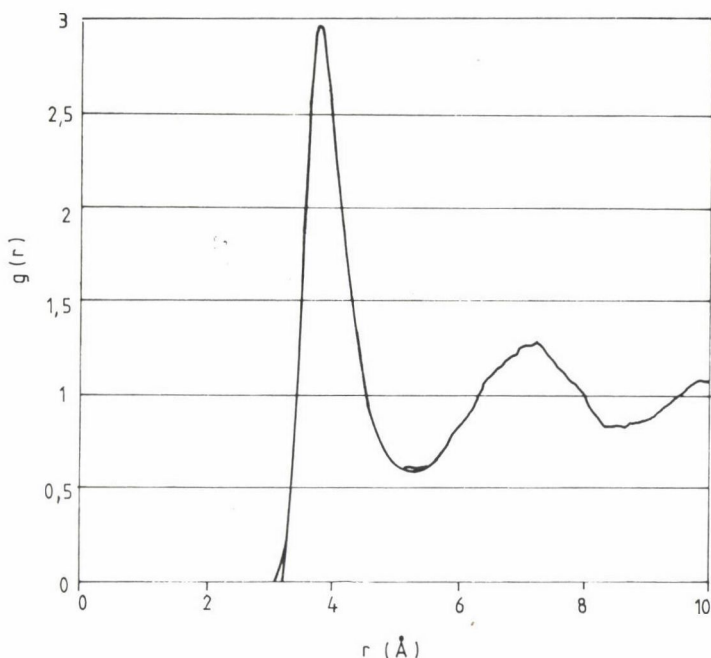
Az e vizsgálódás keretében /60/ végzett MC és RMC szimulációkat az 1.  
táblázat összegzi. (Az "Illeszkedés" az RMC-ből kapott  $g(r)$ -eknek az MC-ből  
származókéhoz való illeszkedését adja.)

A folyékony argon Monte Carlo szimulációja  $T = 86,3$  K hőmérsékleten,  
 $\rho = 0,022103 \text{ \AA}^{-3}$  darabsűrűség mellett, 512 részecskét tartalmazó rendszer-  
ben, Lennard--Jones párpotenciál alkalmazásával zajlott le (lásd még /72/).

1. táblázat

A végrehajtott szimulációk részletei

Rendszer	Szim. típ.	N	L (Å)	Mozdítás	Kiindulás	Elfogadás	Illeszkedés (%)
Foly. Ar	MC	512	28,88	$10^6$	MC	1:2	
Foly. Ar	RMC	512	28,88	$10^6$	HCP rács	1:4	0,7
Foly. Ar	RMC	512	28,88	350000	random	1:3	0,7
CsF olv.	MC	112	15,79	12500	MC	1:2	
CsF olv.	RMC	112	15,79	350000	kősórács	1:4	4,4
CsF olv.	RMC	432	24,76	800000	kősórács	1:4	4,2
LiCl olv.	MC	112	13,85	12500	MC	1:2	
LiCl olv.	RMC	112	13,85	$1,2 \cdot 10^6$	kősórács	1:10	6,8
LiCl olv.	RMC	112	13,85	200000	kősórács	1:14	6,7
LiCl olv.	RMC	432	21,72	220000	kősórács	1:8	4,2
LiI olv.	MC	112	15,93	12500	MC	1:2	
LiI olv.	RMC	112	15,93	350000	kősórács	1:13	6,2
NaF olv.	MC	112	12,68	12500	MC	1:2	
NaF olv.	RMC	112	12,68	350000	kősórács	1:6	7,8
RbBr olv.	MC	112	17,99	12500	MC	1:2	
RbBr olv.	RMC	112	17,99	350000	kősórács	1:13	7,7
RbBr üv.	MC	112	17,99	10000	MC	1:2	
RbBr üv.	RMC	112	17,99	350000	kősórács	1:23	6,1



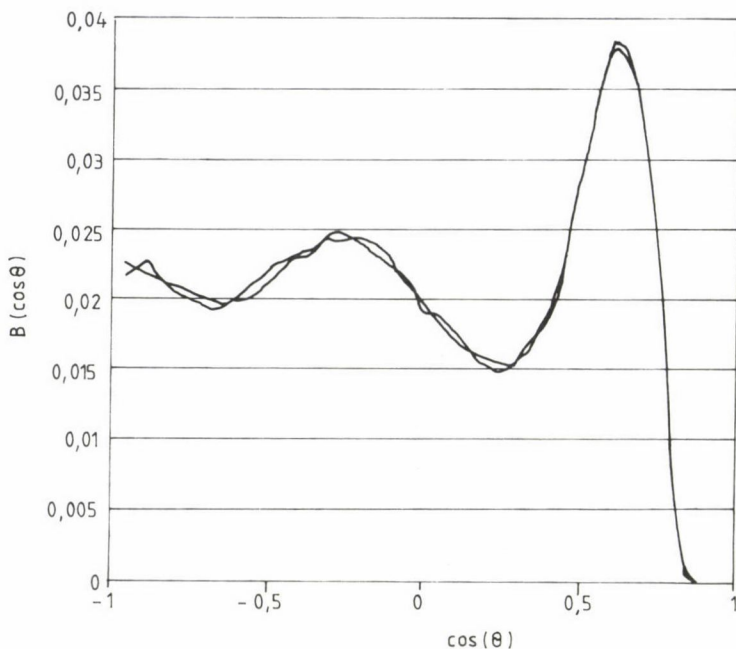
1. ábra. A folyékony argon MC és RMC (200 000 mozdítás után) által produkált párkorrelációs függvényeinek összehasonlítása

Az egyensúly elérése után 100 független konfigurációt gyűjtöttünk, és a  $g(r)$ ,  $B(\cos\theta)$  és  $Q^1$  függvényeket e mintán számoltuk.

A sólvadékok szimulált konfiguráció-készleteként egy korábbi MC szimuláció /73/ eredményeit használtuk fel, ahol 112 iont tartalmazó rendszert modelleztek módosított Huggins--Mayer párkölsönhatásokat /80/ feltételezve. A szerkezetet jellemző függvények 50--250 független konfiguráció átlagaiként adódtak.

Folyékony argonra két különböző számítást készítettünk, különböző kezdeti konfigurációkból (merev gömbi véletlenszerű, valamint hatszöges szoros illeszkedésű rács) kiindulva, azért, hogy ellenőrizhessük, vajon a végállapotban észlelt eloszlások függenek-e a kiindulási állapot részecske-eloszlásától. Azonos szintű egyezés esetében semmiféle differenciát nem sikerült kimutatni. Az MC és az azt követő RMC szimulációból adódó  $g(r)$ -ek összehasonlítása az 1. ábrán látható. A két szerkezet között teljes (azaz statisztikus hibán belül eső) egyezést demonstrálják a 2. ábrán bemutatott  $B(\cos\theta)$  szög szerinti eloszlások, valamint a 3--4. ábrán a szférikus harmonikusok másodrendű rotációs invariánsai. A 3. ábrán a  $Q^1$  értékek evolúcióját követhetjük,



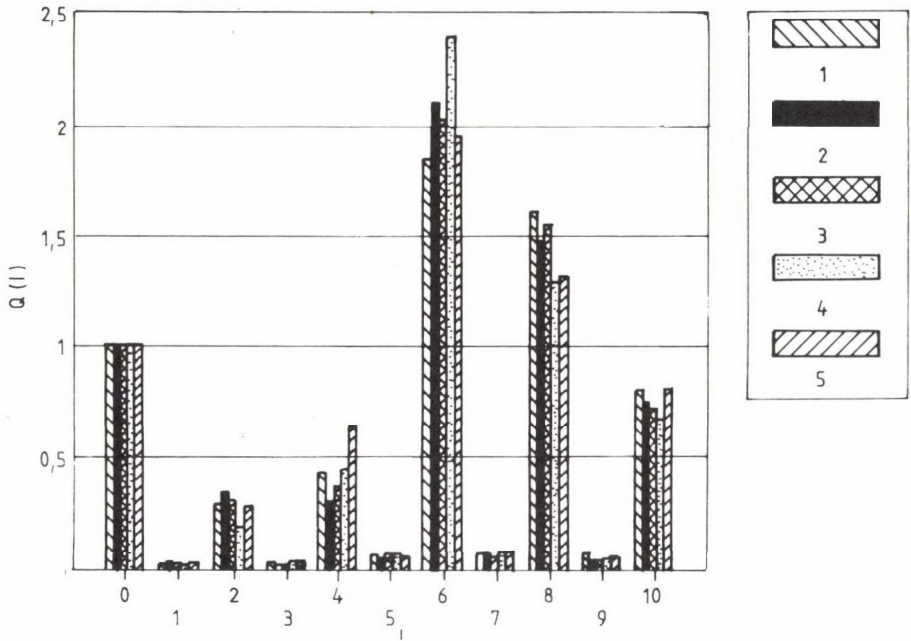


2. ábra. A folyékony argon MC és RMC (200 000 mozdítás után) által produkált szögeloszlás függvényeinek ( $B(\cos\theta)$ ) összehasonlítása

az 1. ábrán látható egyezés kiépítése után. Bár az összehasonlító táblázatból /16/ való kikeresés után is nyilvánvaló, hogy minden ábrázolt érték ugyanazt a lokális szimmetriát jelzi (hatszöges, némileg különböző torzításokkal), azt a következtetést levonhatjuk, hogy a szerkezet relaxációja nagyobb lépésszám után tökéletesebb. Az is hozzáteendő azonban, hogy a szintén érzékeny szög szerinti eloszlásokon még ilyen mértékű devianciát sem találunk. A 4. ábra mutatja be a két különböző futás ugyanazon állapotában vett  $Q^1$ -mintákat, melyek szintén az előbb említett szimmetriaviszonyokat tükrözik, ismét csak kissé különböző torzítási faktorokkal.

Nem érdemes részleteznünk az 1. táblázatban a sóolvadékokra bemutatott összes RMC szimulációt. Mivel a vizsgált sók és a rájuk vonatkozó eredmények jellege hasonló, talán elegendő néhány érdekességet kiragadni annak érdekében, hogy egy általános képet kapjunk róluk.

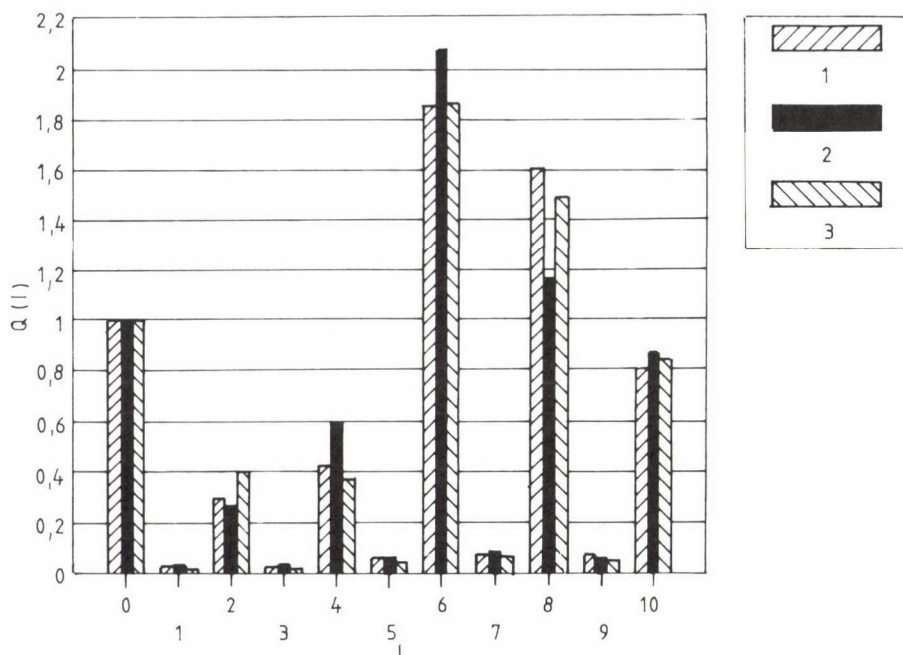
A LiCl olvadék 5. ábrán bemutatott  $B(\cos\theta)$ -ái teljes szerkezeti azonosságot sugallnak. Valóban, a kialakult elrendeződések között csak a  $Q^1$ -ek szintjén lehet különbséget tenni (6. ábra). A legjobb egyezést a  $Q^1_{Li-Li}$ -ek



3. ábra. A folyékony argon MC(1) és RMC (2: 100000; 3: 200000; 4: 300000; 5:  $10^6$  mozdítás után) által produkált  $Q^1$  sorozatainak összehasonlítása

esetében találjuk, míg a  $Q_{Cl-Cl}^1$ -ek eléggé szórnak, bár még mindig azonos szimmetria-viszonyokkal rendelkeznek (lapcentrált köbös, 16 szomszédal). Megjegyezzük, hogy az összes vizsgált eset közül ebben észleltük a legnagyobb eltérést az MC és RMC szerkezetek között, ami talán az ionok méretében mutatkozó jelentős különbségre vezethető vissza. Ezen eltérés miatt itt is két RMC szimulációt végeztünk, egyet 112, egy másikat pedig 432 iont tartalmazó rendszerrel. A nagyobb szimulációs doboz esetében sokkal gyorsabban sikerült jó egyezést elérni az MC (azaz a 'kísérleti')  $g(r)$ -ekkel, azonban a háromdimenziós szerkezetek nem tértek el lényegesen, vagy ha igen, akkor inkább a kisebb, de hosszabban relaxáltatott rendszer javára.

A CsF olvadék esetében hasonló vizsgálatokat végeztünk, azzal a különbséggel, hogy itt a nagyobb rendszert is hosszán futtattuk az egyensúlyi állapot elérése után is. (Emlékeztetőül: az egyensúlyi állapot, mint a II.2. fejezetből is kiderülhetett, az RMC esetében nem termikus, hanem 'strukturális' egyensúlyt, a kísérleti  $g(r)$ -ekkel konzisztens háromdimenziós elrendeződést jelez.) A 7. ábrán látható  $Q^1$ -ek (de főleg a 7/b. ábra  $Q_{Cs-F}^1$ -jei)

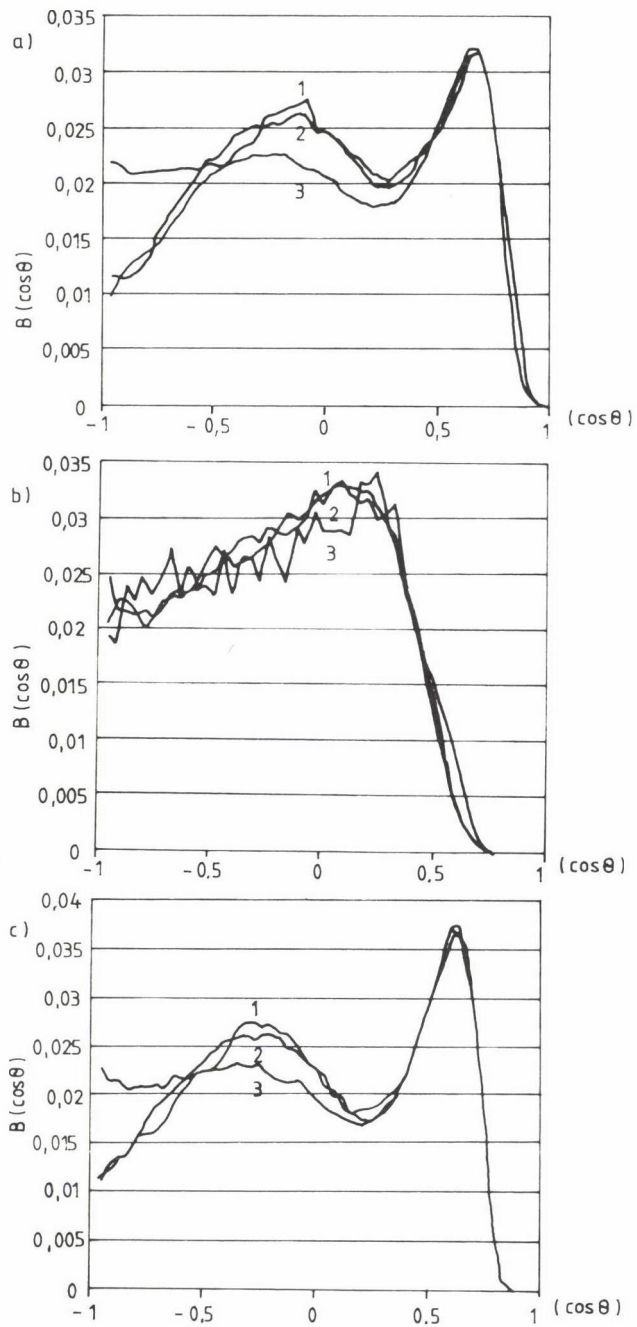


4. ábra. A folyékony argon MC(1) és RMC (2: 350000 mozdítás, Run1: 3: 350000 mozdítás, Run2) által produkált  $Q^1$  sorozatainak összehasonlítása

ismét arra engednek következtetni, hogy lehetőség szerint minél nagyobb konfigurációt érdemes az egyensúlyi állapot elérése után futtatni, hogy kellőképpen relaxált szerkezetet nyerhessünk. Ha viszont megelégszünk egy általános kép kialakításával (azonban a  $g(r)$ -en túlival!), akkor elegendő az olcsóbb és gyorsabb megoldást választanunk.

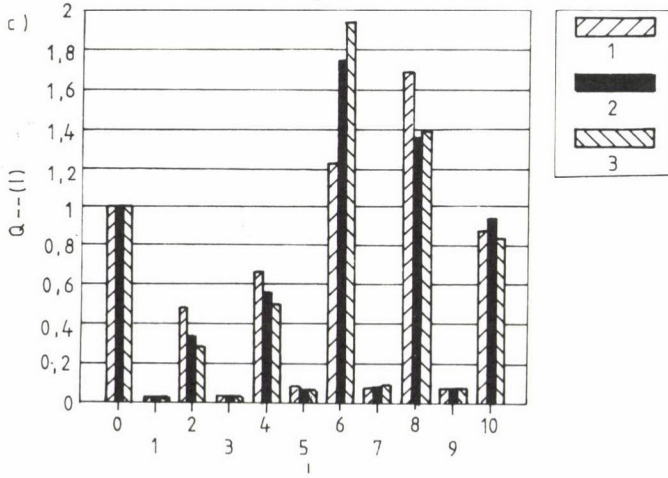
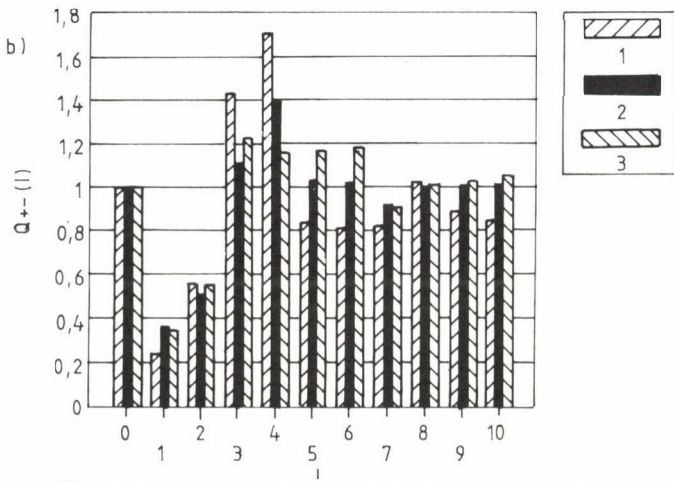
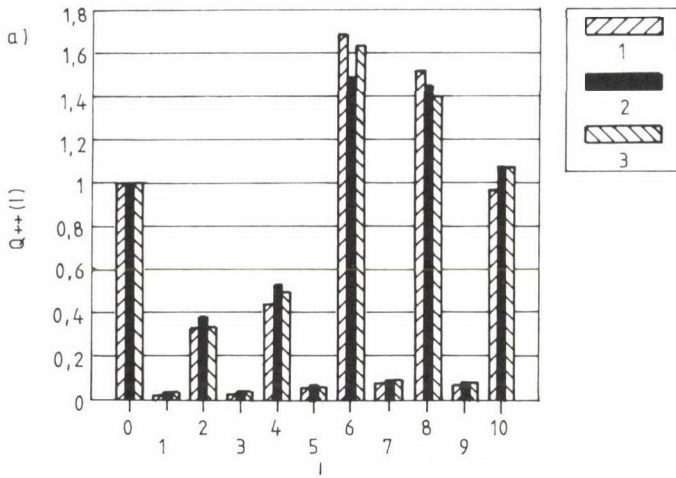
Az üvegszerű RbBr RMC szimulációja során az átlagosnál jóval lassabban sikerült az egyensúlyi állapotot elérni, minden bizonnyal az eredeti szimuláció /17/ által kialakított extrém szerkezetből fakadóan. (Ezen anyag egyébként az elméleti vizsgálatok szülötte, mivel csak a szimuláció képes az alkáli-halogenid üvegek preparációjához szükséges hűtési sebességet produkálni.) A megkövetelt egyezés a  $g(r)$ -ekben viszont teljes mértékben maga után vonta a  $B(\cos\theta)$  és  $Q^1$ -függvények egyezését is. Az itt nem részletezett LiI, NaF és RbBr olvadékok esetében a bemutatottaknál rendszerint jobb egyezést értünk el mind a  $g_{\alpha\beta}(r)$ -ek, mind  $B(\cos\theta)$ -k és  $Q^1$ -ek területén.

Az elért eredményeket részletesebben a II.4.4. fejezetben értékeljük. Annyit azonban már ebben a stádiumban is elmondhatunk, hogy egyszerű folya-

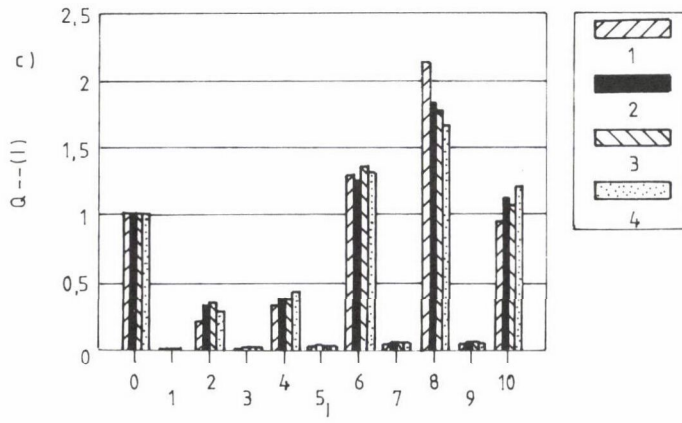
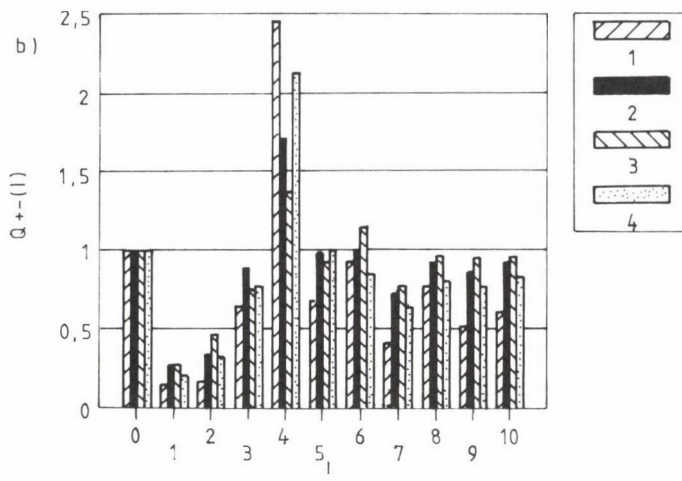
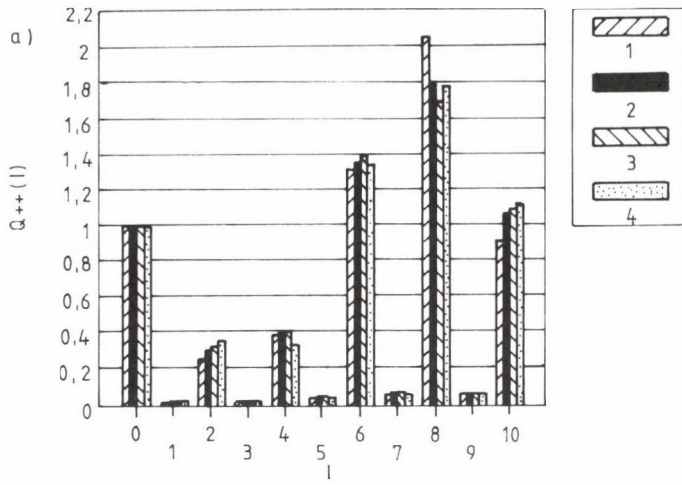


5. ábra. A LiCl olvadék MC(1), valamint RMC (2:  $N=112$ , 210 000 mozgítás; 3:  $N=432$ , 220 000 mozgítás) szimulációkból származó szögeloszlás függvények.

(a):  $B_{\text{Cl-Cl-Cl}}(\cos\theta)$ , (b):  $B_{\text{Cl-Li-Cl}}(\cos\theta)$ , (c):  $B_{\text{Li-Li-Li}}(\cos\theta)$



6. ábra



dékok (azaz a párkölcsönhatások dominanciája) esetében az RMC sikeresen alkalmazható a részletes, háromdimenziós szerkezet leírására, valamint hogy az elméleti jóslatoknak /70, 71/ megfelelően a kéttest-korrelációs függvény az adott rendszerek esetében valóban jó közelítéssel meghatározza a magasabb rendű korrelációs függvényeket.

#### II.4.3. RMC a struktúra faktorok alapján

Az előző fejezetben bemutatottak fontos előzményként szolgálnak a gyakorlatban sokkal fontosabb (és nagyobb számban előforduló) esetekhez, ahol a kísérletileg meghatározott  $A_{\alpha\beta}(Q)$  struktúra faktort vagy még inkább az  $F(Q)$  totális koherens szórási függvényt használjuk az RMC inputjaként. Az  $F(Q)$  függvények alkalmazásakor most már elegendő megmutatni, hogy a szimuláció végeredményeként kapott konfigurációk (jó közelítéssel) ugyanazzal a  $g(r)$  függvénnyel jellemezhetők, mint a mintát szolgáltató MC konfigurációk, hiszen a párkorrelációs függvények egyezéséből -- a II.4.2. fejezet tanulságaként -- mélyebb szerkezeti analógia is következik.

Egykomponensű rendszerek MC szimulációjából kapott  $g(r)$  függvények Fourier-transzformáltját alkalmazta az RMC bemenő adataként Howe és McGreevy /74/. Először egyatomos Lennard--Jones folyadék struktúra faktort modellezték, majd az egyensúlyi állapotban gyűjtött független konfigurációkat az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan elemezték. Az MC konfigurációkkal való összevetés ebben az esetben is tökéletes egyezést mutatott. Ezek után kétatomos, merev gömbökből álló molekulák ('hard dumbell'-ek) halmozának MC szimulációját végezték el, és az egyensúlyi konfigurációkat jellemző atom--atom ('site-site')  $g(r)$ -ből előállították az e molekuláris rendszerre jellemző  $A_M(Q)$  struktúra faktort.  $A_M(Q)$ -t ezt követően két úton modellezték: előbb független atomokból ('unconstrained RMC'), majd az MC szimuláció molekuláival megegyező részecskékből indultak ki. Mindkét modellel sikerült  $A_M(Q)$ -t 1%-on belül megközelíteni, azonban az első esetben a végál-



6. ábra (227. o.). A LiCl olvadék MC(1), valamint RMC (3:  $N=112$ ,  $1,2 \cdot 10^6$  mozdítás; 3:  $N=432$ , 200 000 mozdítás) szimulációkból származó szférikus harmonikus rotációs invariánsai. (a):  $Q_{Cl-Cl}^1$ , (b):  $Q_{Li-Cl}^1$ , (c):  $Q_{Li-Li}^1$

7. ábra (228. o.). A CsF olvadék MC(1), valamint RMC (3:  $N=112$ , 350 000 mozdítás; 3:  $N=432$ , 480 000 mozdítás; 4:  $N=432$ , 800 000 mozdítás) szimulációkból származó szférikus harmonikus rotációs invariánsai.

(a):  $Q_{F-F}^1$ , (b):  $Q_{Cs-F}^1$ , (c):  $Q_{Cs-Cs}^1$

## 2. táblázat

A végrehajtott MC szimulációk potenciál-paraméterei

Részecskepár	11	12	22
$\sigma$ (Å)	3,0	2,0	2,5
$\epsilon/k_B$ (K)	120,0	200,0	100,0

lapotban túlnyomórészt nem kétatomos molekulák, hanem különböző hosszúságú láncok (1--10 atomos) láncok képződtek. Ez -- az egyébként várható -- jelenség arra enged következtetni, hogy ha a rendszerbe nem 'tápláljuk be' az abban nyilvánvalóan jelenlévő kényszert, akkor az RMC algoritmus úgy modellezi a 'kísérleti' függvényt, hogy a lehető legnagyobb konfigurációs entrópiát hozza létre. A folyamat e vonatkozásait a későbbiekben még pontosítani kell, mivel azonban az algoritmusba tetszőleges számú kényszert építhetünk be, a gyakorlatban a leírt jelenség semmiféle megszorítást nem kíván. Jól példázza ezt a fent említett második eset, amikor az MC és RMC által produkált szerkezetek összehasonlításakor feltűnően jó egyezést találtak.

A kísérleti adatok elképzelhető legéletszerűbb reprodukciója volt a cél a következőkben ismertetett munkánk során /61/. Ennek érdekében először két-komponensű Lennard--Jones folyadék Monte Carlo szimulációját végeztük el. Rendszerünk 1728 részecskét tartalmazott, melynek fele '1-es típusú', másik fele '2-es típusú' atomként szerepelt. A  $\rho$  számsűrűség  $0,04206 \text{ \AA}^{-3}$  volt, míg a kölcsönhatási potenciál a következő alakot öltötte:

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^6 \right\}. \quad (\text{II.19})$$

Az  $\epsilon_{ij}$  és  $\sigma_{ij}$  paramétereket a 2. táblázat tartalmazza. A kiindulási konfigurációt egy lapcentrált köbös rács szolgáltatta, melyből először 400 000 mozdtással véletlenszerű eloszlást hoztunk létre ('hard sphere' szimulációval), majd (II.19) potenciál alkalmazásával újabb 400 000 mozdtás alatt sikerült a rendszert stabil energia-minimumba hozni, ami a standard Monte Carlo módszer szerint az egyensúlyi állapotot jelzi. A végállapotban kialakult parciális  $g(r)$ -ek direkt Fourier-transzformációjával (lásd (I.14) egyenlet) előállíthatók az  $A_{ij}(Q)$  parciális struktúra faktorok, melyek lineáris kombinációja az  $F(Q)$  totális koherens szórási függvény (lásd pl. (I.42) egyenlet). Az MC szimulációban alkalmazott szokatlanul magas részecskeszámra azért volt szükség, hogy a transzformáció során fellépő levágási hibát minimalizálni lehessen.



### 3. táblázat

A modellezett kétkomponensű LJ-rendszerek  $b_{ij}$  szórási hosszai, valamint a rájuk vonatkozó Turing-féle M-számok  $1/M$  reciprokai. Az összehasonlítás kedvéért néhány valós rendszer  $1/M$ -jeit szintén megadjuk.

( $1/M = 0$  a direkt szeparáció kivihetetlenségét jelzi.)

Név	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{22}$	$1/M$
1:1/1	1,0	2,0	1,0	0,0
2:1/1	4,0	4,0	1,0	0,0
CO				0,0001349
1:1/1,5	1,0	2,0	1,0	
	1,0	2,5	1,5625	0,0033
	1,0	3,0	2,25	
CuZr				0,003467
LiCl				0,005133
1:1/2	1,0	2,0	1,0	
	1,0	3,0	2,25	0,0065
	1,0	4,0	4,0	
AgI				0,007417
1:1/3	1,0	2,0	1,0	
	1,0	4,0	4,0	0,0089
	1,0	6,0	9,0	
1:1/4	1,0	2,0	1,0	
	1,0	5,0	6,25	0,0088
	1,0	8,0	16,0	
NaCl				0,01149
NiZr				0,09300
1:1/-1	1,0	2,0	1,0	
	1,0	0,0	0,0	0,125
	1,0	-2,0	1,0	
Parciális	1,0	0,0	0,0	
	0,0	1,0	0,0	1,0
	0,0	0,0	1,0	

Mivel a kísérleti eredményeket (azaz az  $F(Q)$ -t) legalább statisztikus hiba mindig terheli, a fenti módon kialakított  $F(Q)$ -kra úgy szuperponáltunk statisztikus zajt, hogy az eltérés az eredeti  $F(Q)$ -któl 1% legyen, a teljes  $Q$ -tartományon véletlenszerűen elosztva. Különböző izotóphelyettesítéses kombinációk mellett olyan 'kísérleti eredményeket' is előállítottunk, ahol csak egyetlen  $F(Q)$  mérhető (azaz nincsenek megfelelő 'izotópok'). A vizsgált eseteket a 3. táblázat foglalja össze, amely bemutat néhány, a mérési gyakorlatban előforduló izotópos kombinációt is. A táblázatban említett  $M$ -érték az ún. Turing-féle  $M$ -szám (lásd pl. /75/), amely az egyenletrendszer kondicionáltságát jelzi. (A nagyobb  $M$ -ek indikálják a rosszul kondicionáltakat.)

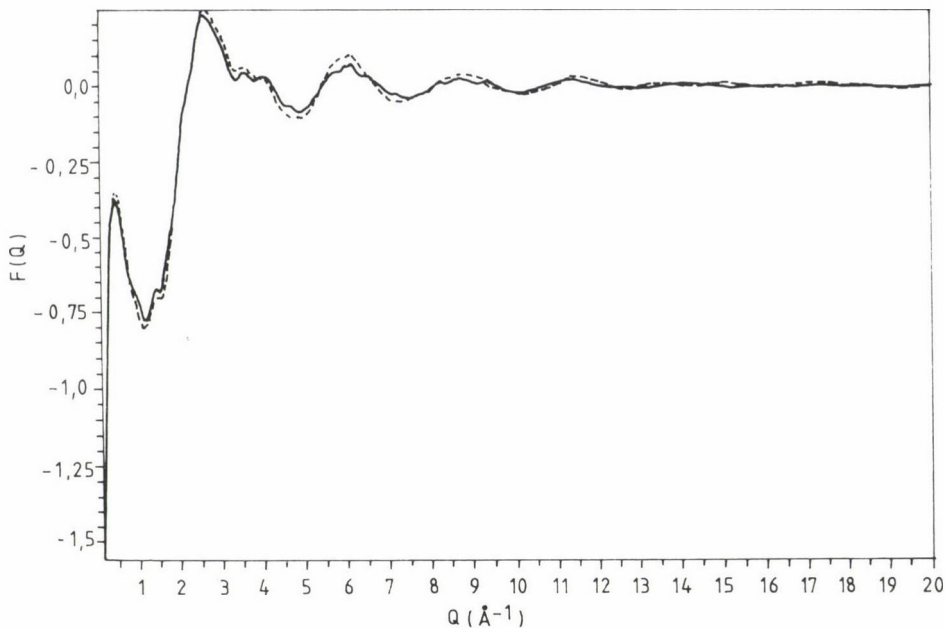
Mint a 3. táblázatból is látható, a vizsgált esetek a direkt szeparáció (lásd I.4.3. fejezet) szempontjából legkedvezőbbtől (azaz amikor a 3 totál  $F(Q)$  megegyezik a 3 parciális struktúra faktoral) a legkedvezőtlenebbig (nincsenek izotópok, s így egyenletrendszer sincs) terjednek. (Ez utóbbi esetben a hagyományos módszerek egyáltalán nem alkalmasak szeparációra.) Ezzel kapcsolatban azt kívántuk tanulmányozni, hogy vajon az RMC-kiértékelést mennyiben befolyásolja az egyenletrendszer kondicionáltsága, ami a direkt szeparációnál alapvető jelentőségű. (Elsősorban nagyobb mértékű hibával terhelt mérési adatoknál.) Megemlítendő, hogy az itt vizsgált esetek mindenképpen a gyakorlatban elérhető legnagyobb pontosságot reprezentálják, hiszen a szisztematikus hibák elhagyása mellett a feltételezett 1% statisztikus zaj csak a kivitelezhető legjobb méréseknél lehet valamivel kisebb (lásd pl. /76/).

Az ily módon előállított  $F(Q)$  függvényeket bemenő adatként alkalmazva végeztük el az RMC szimulációkat. Minden futást ugyanabból a véletlenszerű konfigurációból indítottunk. A részecskeszám és a sűrűség az eredeti MC szimulációban használtakkal megegyezett. A  $\sigma$  paraméter értékét 0,8--1% közé állítottuk be, a feltételezett kísérleti hibának megfelelően. Ilyen körülmények között az egyensúlyi állapot eléréséhez 30--50 ezer elfogadott mozdítás volt szükséges. Mivel az eredményként kapott összes függvény ismertetése túl sok lenne, néhány mintaértékűnek vélt görbén keresztül kísérreljük meg az átfogó bemutatást.

Először az RMC által nyújtott  $F(Q)$  függvényeket hasonlítjuk a 'kísérleti' (azaz az MC szimulációból levezetett)  $F(Q)$ -khoz. A 8. ábra az egyik olyan esetet mutatja, amikor csak egy totális koherens szórási függvényt generáltunk, feltételezve, hogy az '1-es' alkotó teljes egészében egyetlen izotóp  $\bar{b}_1 = 1,0$  szórási hosszal, a '2-es' alkotót pedig két izotóp építi fel azonos  $\bar{b}_2 = 1,0$  szórási hosszakkal. Ennek megfelelően ezen esetet a későbbiekben 1:1/1-ként rövidítjük (lásd 3. táblázat 'Név' címe). Megemlítendő, hogy az összes e témakörben elvégzett szimuláció közül itt volt a legnehezebb a megkövetelt egyezés elérése. A 9. ábra az 1:1/2-vel asszignálható három  $F(Q)$ -t ábrázolja, melynek együttható-mátrixa (lásd (I.51) egyenlet):

$$M = \begin{pmatrix} 0,25 & 0,5 & 0,25 \\ 0,25 & 0,75 & 0,5625 \\ 0,25 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.20})$$

ahol mind az 1-es, mind a 2-es alkotó koncentrációja 0,5.

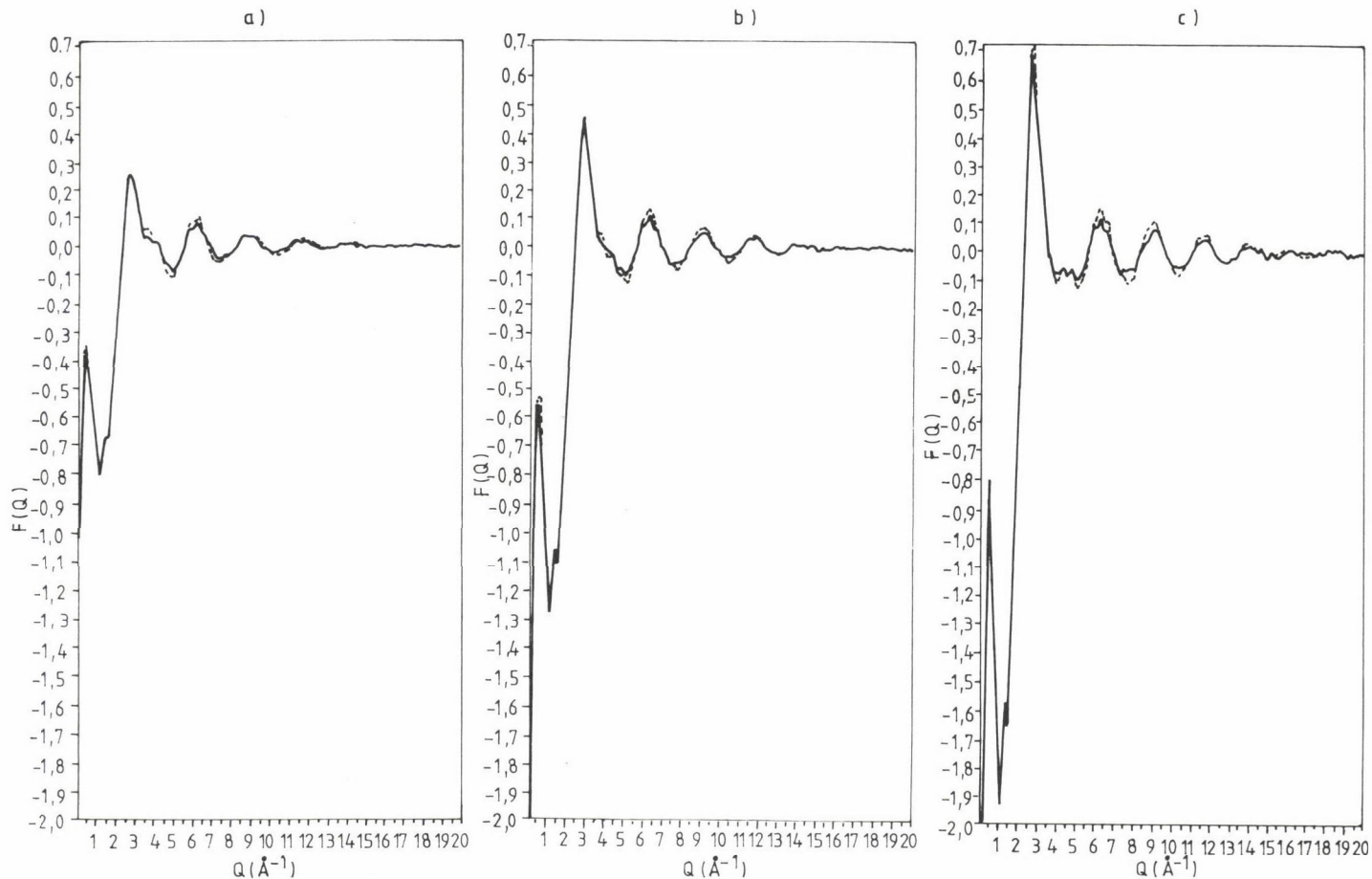


8. ábra. Az '1:1/1'-ként jelölt kétkomponensű LJ-rendszer totális koherens szórási függvénye,  $F(Q)$ . Folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC illeszkedés

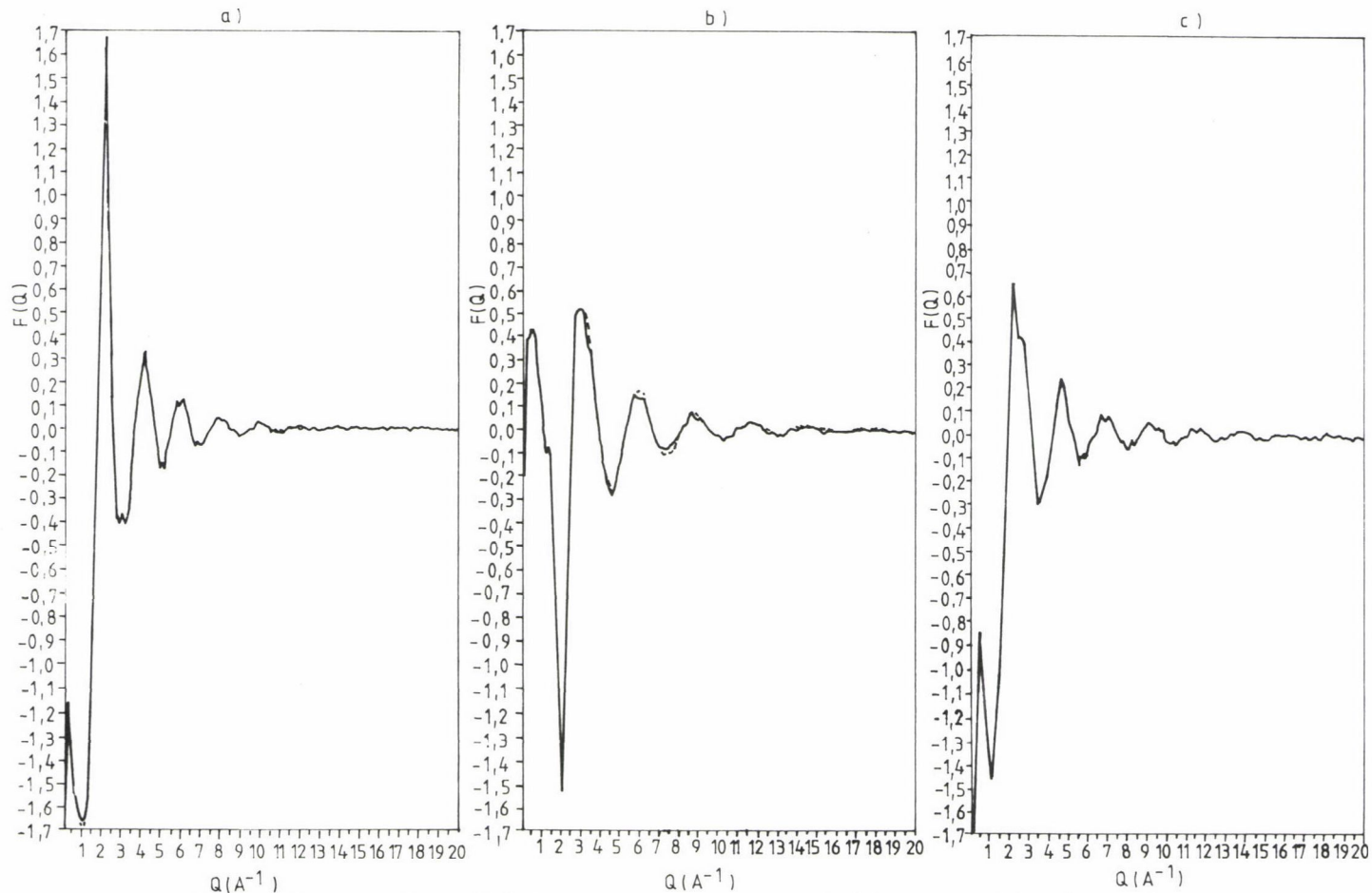
A 10. ábrán látható  $F(Q)$  függvények azt a — kizárólag elméletileg elképzelhető — esetet reprezentálják, amikor az izotópok szerencsés kombinációjával az  $F(Q)$ -k csak egy konstans szorzó erejéig különböznek az egyes parciális struktúra faktoroktól, azaz pl.  $F^1(Q) \sim A_{11}(Q)$ ,  $F^2(Q) \sim A_{12}(Q)$  és  $F^3(Q) \sim A_{22}(Q)$ . Ezáltal a (II.20)-nak megfelelő mátrix:

$$M = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 0,25 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.21})$$

Ekkor az egyenletrendszer kondicionáltsága az elméletileg elérhető legjobb, hiszen minden egyes mérés tisztán meghatároz egy parciálíst. A gyakorlatban már az is nagy szerencsének számít, ha a három mérésből legalább egy az egyik parciálíst méri. A megvalósult kísérletek közül ezt szinte kizárólag a Ni izotópjaival érték el /77/, ahol az egyes Ni-izotópok megfelelő keverési arányával — kihasználva azok pozitív, illetve negatív szórási amplitúdóit — a  $\bar{b}_{\text{Ni}} = 0$  eset kitűnően közelíthető. Hasonló körülményeket állítottunk elő e tanulmány 1:1/-1-es izotóparányával.



9. ábra. Az '1:1/2'-ként jelölt kétkomponensű Cu-vasaszerkezet utólagos konerens szórásis függvényei,  $F^i(Q)$ .  
Folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC illesztés. (a):  $F^1(Q)$ ; (b):  $F^2(Q)$ ; (c)  $F^3(Q)$ .



10. ábra. A 'Parciális'-ként jelölt kétkomponensű LJ-rendszer totális koherens szórási függvényei,  $F^i(Q)$ . Folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC illeszkedés. (a):  $F^1(Q) = A_{11}(Q)$ ; (b):  $F^2(Q) = A_{12}(Q)$ ; (c):  $F^3(Q) = A_{22}(Q)$

4. táblázat

Az RMC, illetve a direkt szeparációs kiértékeléshez tartozó eltérésnégyzetek az eredeti (MC) párkorrelációs függvénytől. (dir. szep.: direkt szeparáció)

Rendszer	1/M	$\Delta g(r)_{RMC}$	$\Delta g(r)_{dir.szep.}$
1:1/1	0,0	12,856	—
2:1/1	0,0	10,77	—
1:1/1,5	0,0033	7,04	2,77
1:1/2	0,0065	7,97	1,38
1:1/3	0,0089	7,58	1,38
1:1/4	0,0088	8,83	1,36
1:1/-1	0,125	4,25	1,36
Parciális	1,0	1,15	0,95

A legfontosabb kérdés ezek után az volt, vajon az RMC modellezéssel előállított  $F(Q)$ -khoz tartozó  $g_{ij}(r)$  parciális radiális eloszlás függvények milyen mértékben adják vissza az eredeti MC-szimuláltakat. A választ megvilágítandó, a 4. táblázat az összes vizsgált kombinációra megadja az MC és RMC által nyújtott parciális  $g(r)$ -ek közti számszerű eltérést. Az eltérések egyszerűen az összes  $r$ -pontban észlelt különbség-négyzetek összegei, azaz:

$$\Delta_{g(r)} = \sum_{i,j=1}^3 \sum_{k=1}^{m_r} (g_{ij}^{RMC}(r_k) - g_{ij}^{MC}(r_k))^2. \quad (II.22)$$

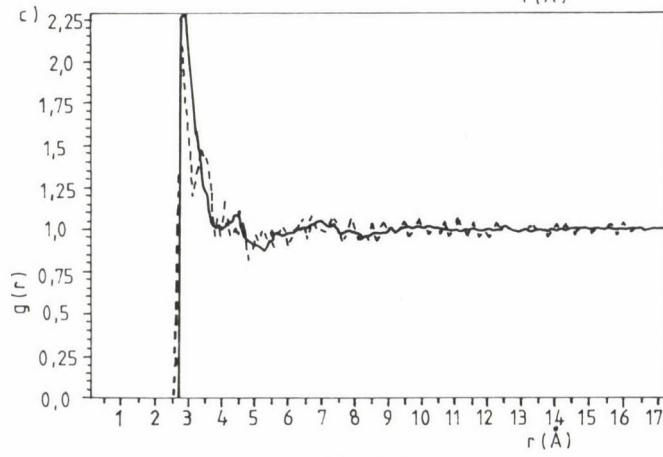
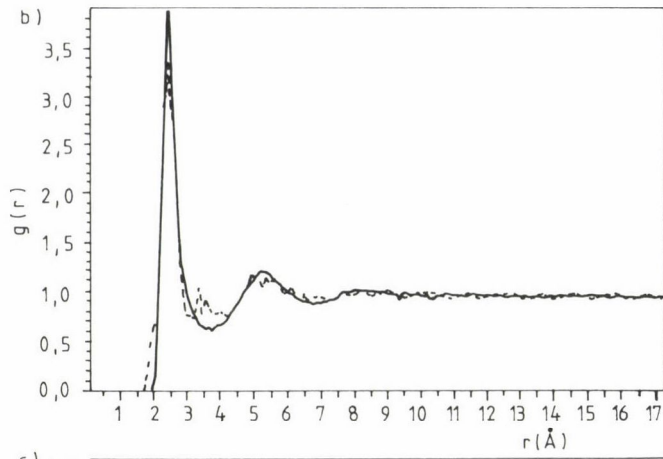
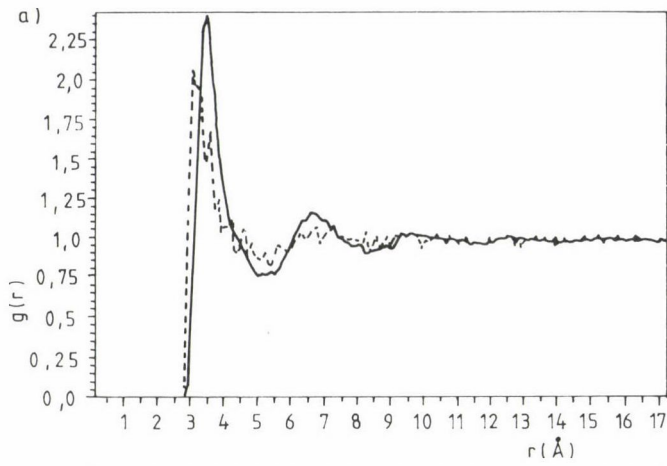
A 4. táblázat tartalmazza a megfelelő 'izotóp-arányokra' vonatkozó különbségeket is, így az RMC és a hagyományos kiértékelés közti eltérések is tanulmányozhatók. A számszerű összehasonlításon kívül az előzőekben említett esetekben (1:1/1, 1:1/2, parciálisok) be is mutatjuk a kapcsolódó  $g(r)$ -eket,



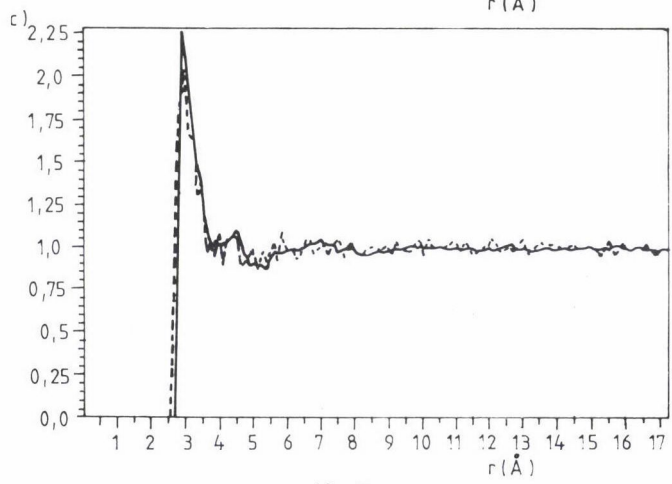
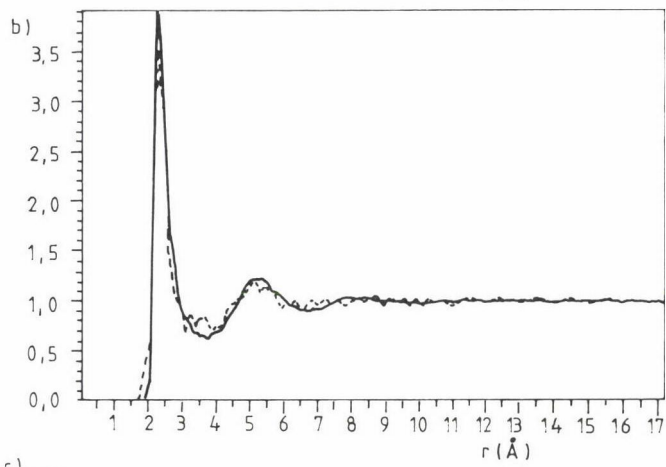
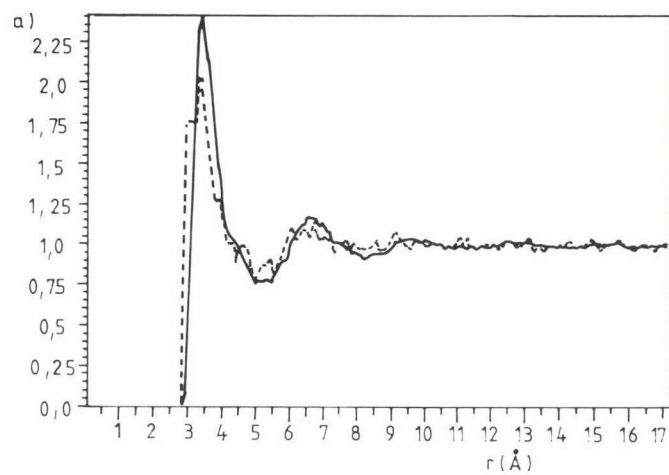
11. ábra (237. o.). Az '1:1/1'-ként jelölt kétkomponensű LJ-rendszer totális koherens szórási függvényének RMC-illesztéséből származó parciális párkorrelációs függvények. Folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC. (a)  $g_{11}(r)$ ; (b):  $g_{12}(r)$ ; (c):  $g_{22}(r)$

12. ábra (238. o.). Az '1:1/2'-ként jelölt kétkomponensű LJ-rendszer totális koherens szórási függvényeinek RMC-illesztéséből származó parciális párkorrelációs függvények. folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC. (a)  $g_{11}(r)$ ; (b):  $g_{12}(r)$ ; (c):  $g_{22}(r)$

13. ábra (239. o.). A 'Parciális'-ként jelölt kétkomponensű LJ-rendszer totális koherens szórási függvényeinek RMC-illesztéséből származó parciális párkorrelációs függvények. Folytonos vonal: eredeti MC; szaggatott vonal: RMC. (a):  $g_{11}(r)$ ; (b):  $g_{12}(r)$ ; (c):  $g_{22}(r)$

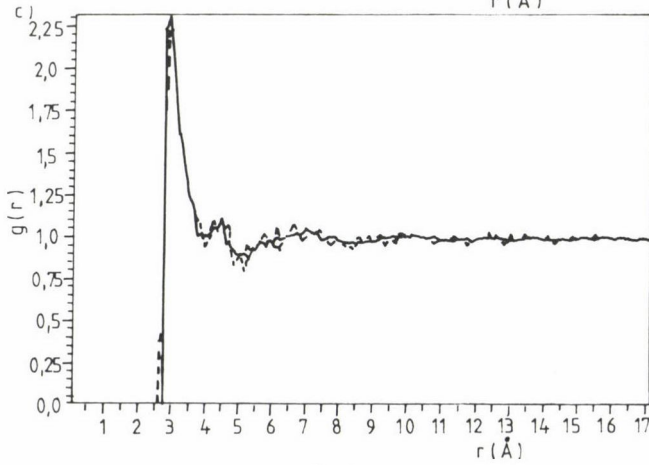
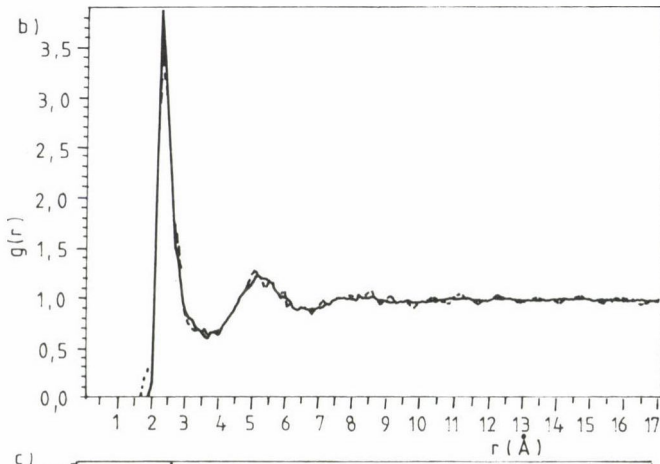
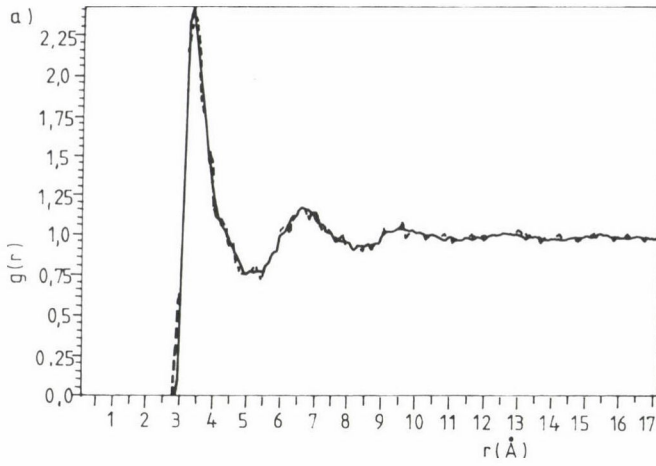


11. ábra



12. ábra





13. ábra

5. táblázat

A vizsgált rendszerek parciális párkorrelációs függvényeiből származtatható néhány jellemző összetevése a megfelelő eredeti (MC) adatokkal

Név	Parc.	1. csúcs helye (Å)	magassága	1. minimum helye (Å)	magassága	Koord. szám
MC	11	3,4	2,42	5,2	0,77	12,2
	12	2,3	3,91	3,7	0,60	4,99
	22	2,9	2,28	5,2	0,88	12,88
1:1/1	11	3,0	2,09	5,3	0,815	12,76
	12	2,3	3,43	3,9	0,78	5,7
	22	2,8	2,18	4,9	0,87	10,28
2:1/1	11	3,3	2,23	5,1	0,75	11,5
	12	2,4	3,12	3,7	0,76	4,96
	22	2,8	1,70	5,0	0,89	10,94
1:1/1,5	11	3,3	2,05	5,0	0,79	10,94
	12	2,3	3,65	3,9	0,68	5,63
	22	2,9	2,24	5,0	0,85	10,91
1:1/2	11	3,3	2,03	5,0	0,79	10,86
	12	2,3	3,51	4,0	0,72	5,90
	22	2,9	2,21	5,1	0,88	11,68
1:1/3	11	3,3	2,00	5,1	0,83	11,93
	12	2,4	3,66	4,0	0,73	5,95
	22	2,9	2,26	5,2	0,87	12,32
1:1/4	11	3,4	2,10	5,2	0,73	12,03
	12	2,3	3,72	4,0	0,76	5,97
	22	2,9	2,36	5,3	0,87	13,01
1:1/-1	11	3,4	2,10	5,2	0,73	12,03
	12	2,3	3,51	3,9	0,72	5,45
	22	2,9	2,31	5,2	0,83	12,13
Parciális	11	3,4	2,37	5,2	0,76	10,03
	12	2,3	3,82	3,7	0,64	4,94
	22	2,9	2,31	5,2	0,87	12,2

az eltérések természetének demonstrációja céljából. A 11. ábra az 1:1/1, a 12. ábra az 1:1/2, a 13. ábra pedig a 'parciális struktúra faktor'  $F(Q)$ -k RMC illesztéséből nyert  $g_{ij}(r)$ -eket hasonlítja az eredeti MC  $g_{ij}(r)$ -ekhez. A 11. ábrán látható parciálisok — lévén csak egyetlen  $F(Q)$  — hagyományos úton egyáltalán nem kaphatók meg. A 13. ábra azt jelzi, hogy a parciális struktúra faktorok alkalmazása tökéletesen egyenértékű a parciális párkorrelációs függvények alkalmazásával. Azon alkalmakkor, amikor az izotóphelyettesítésből nyert  $F(Q)$  totális koherens szórás függvényeket használtuk illesztendő szerkezeti függvényként, a 12. ábrán látható egyezéshez hasonlóhoz jutottunk.

A neutroindiffrakciós kísérletek hagyományos kiértékelési módszereinek segítségével megadható legrészletesebb információ a koordinációs szférák területettsége (azaz a koordinációs szám), valamint a  $g_{ij}(r)$  csúcsainak pozíciói. Az 5. táblázat az összes vizsgált kombinációra megadja az első maximumok és minimumok helyét, valamint az első koordinációs szférára vonatkozó koordinációs számokat (az első minimumig számolva). Megjegyzendő, hogy a nem igazán finom statisztika miatt az első minimumok pontos pozíciójának megállapítása nem egyszerű; a levezetett koordinációs számok viszont erősen függenek attól az  $r$ -értéktől, ameddig számoltuk őket. Az 5. táblázat által bemutatott értékek közötti eltérések jórészt ennek tudhatók be, azonban még ezen eltérésekkel együtt is ritka a 8%-ot meghaladó differencia. Külön kiemelendők az 1:1/1 és 2:1/1 kombinációk, melyekre a hagyományos kiértékelés semmilyen, a csak a parciális  $g(r)$ -ekből levezethető információt nem szolgáltat, az RMC segítségével azonban a többi ('izotópos') kombinációval csaknem egyenértékű adatok nyerhetők.

#### II.4.4. Az eredmények átfogó értékelése

A megelőző fejezetekben leírt vizsgálatok eredményeképpen elmondható, hogy az RMC algoritmus a parciális párkorrelációs függvények, valamint parciális struktúra faktorok, mint bemenő adatok alapján visszaadja azt a szerkezetet, amihez az említett függvények tartoztak. Ugyanez mondható el a három, sőt, az egyetlen  $F(Q)$  totális koherens szórási függvény alkalmazásával kapcsolatban is, tehát az RMC a parciálisok szeparációjára is felhasználható, helyettesítvén ezzel a tradicionális 'direkt' szeparációt (azaz mátrixinverziót), sőt, a nemrég bevezetett 'Maximum Entropy' típusú módszereket /42/ is. Ahol csak egy mért függvény áll rendelkezésre, ott a szeparációs képesség nagymértékben függ az egyes parciálisok relatív súlyától (azaz a  $\bar{b}_i$  szórási hosszaktól). Vagyis ha az egyik parciális dominál, akkor azt igen nagy pontossággal meg lehet határozni az RMC segítségével, egyúttal azonban a többi parciális bizonytalansága megnő. Ezt demonstrálja a II.4.3. fejezetben bemutatott 1:1/1 és 2:1/1 kombinációk által nyújtott parciális  $g(r)$ -ek közötti különbség is: az utóbbi esetben  $g_{11}(r)$  igen jól,  $g_{12}(q)$  és  $g_{22}(r)$  viszont jóval szerényebben közelíti az MC-ből kapott megfelelő parciálisokat. E jelenség leginkább a röntgendiffrakciós mérésekből származó  $F(Q)$ -kon figyelhető meg, ahol a könnyű (keves elektronos) atomok szórása a nehezebb (sok elektronos) magoké mellett eltörpül (sokszor csak tized, sőt század százalékokban mérhetően). Így a könnyű atomokra vonatkozó parciális  $g(r)$ -ek csak kis mértékben tekinthetők megbízhatóknak /78/.

A II.4.2. fejezet másik fontos tanulsága a /70, 71/-ben kifejtett (és a II.4.1. fejezetben ismertetett) elméleti fejtegetések helytálló mivoltának megmutatása, azaz hogy olyan rendszerekben, ahol a párkölcsönhatások teljes mértékben meghatározzák a háromdimenziós szerkezetet, a párkorrelációs függvény meghatározza a magasabb rendű korrelációs függvényeket is.

A fentieknek megfelelően tehát az RMC a háromdimenziós szerkezetről adható információ nagy részét, a kéttest-kölcsönhatásokkal elméletileg leírhatót mindenképpen, szolgáltatja. Ahhoz, hogy ennél többet bizonyosan állíthassunk, további vizsgálatokra van szükség, melyek kivitelezése extrém mennyiségű gépidőt igényelne. Ennek oka, hogy pl. ha csak azt szeretnénk megmutatni, hogy a háromtest-kölcsönhatásokkal bizonyosan bíró rendszerekben is tökéletesen működik az RMC modellezés, akkor ahhoz először (az eddigiekkel analóg módon) olyan szimulációt kellene elvégeznünk, lehetőleg nagy részecskeszám mellett, amelyben háromtest-potenciálokat használnánk -- ez pedig önmagában is rendkívül időigényes. Arról nem is beszélve, hogy ha 4,5,...-test potenciálokat is vizsgálni kívánnánk e szempontból, akkor ezen vizsgálódások mindegyike újabb, még több gépidőt kívánó szimulációt igényelne, ami hazai viszonyok közepette várhatóan még több évig irreális marad, és világviszonylatban sem jelentene egyszerű (azaz olcsó) feladatot. A 3-test kölcsönhatásokat feltételező verziót ettől függetlenül érdemes lenne legalább primitív formában kivitelezni, hiszen annak eldöntése, hogy egy adott szerkezet kialakításáért mennyiben felelősek a különböző két-, valamint többtest-kölcsönhatások, még várat magára.

Az  $F(Q)$  függvényeken alapuló vizsgálatok azt sugallják, hogy ha léteznek jól használható izotópok (azaz jól elkülönülő szórási amplitúdókkal rendelkezők), valamint ha a mérést kizárólag kis ( $\leq 1\%$ ) statisztikus hiba terheli, akkor érdemesebb előbb (pl. egy modern MAXENT módszerrel /42/) a parciálisokat előállítani, és az RMC szimulációt azokon futtatni. Azonban a fenti körülmények a gyakorlatban ritkán (majdhogynem sohasem) találhatók meg egyszerre, ezért -- bár ez időigényes -- feltétlenül javasolható mind az  $F(Q)$ -k, mind pedig az  $A_{ij}(Q)$ -k RMC modellezése. Ha e kettő nem vezet különböző eredményekhez, akkor bizonyosan a ma elérhető legtöbb mondható a kérdéses rendszer finom szerkezetéről. Ha izotópok egyáltalán nincsenek, akkor természetesen előzetes szeparációról nem lehet szó.

Az utóbbi számítássorozat az izotóphelyettesítéses diffrakciós kísérletek jövőbeni hasznosságát illetően is érdekes lehet. A kellőképpen dúsított izotópok ára ugyanis az utóbbi 2-3 évben többszörösére emelkedett, és e tendencia tovább erősödik. Ilyen körülmények között -- figyelembe véve az 5.

táblázat adatait -- egyre inkább megfontolandó, hogy az izotópok megvásárlása és a kizárólag neutroondiffrakciós kísérletek helyett csak egy mintát készítsenek, és azt a neutronok mellett pl. röntgendiffrakciós módszerrel is megmérjék, majd az így nyert  $F(Q)$ -k kiértékelésére az RMC technikát alkalmazzák.

## II.5. Miért érdemes a fordított (Reverse) Monte Carlo módszert használni?

Mint ahogy az az I. részből már kiderülhetett, mind a kísérleti (diffrakciós) adatok kiértékelésére, mind a szerkezet modellezésére számtalan módszer ismeretes. Ezért mindenképpen szükségesnek látszik az általunk javasolt módszer előnyeit összefoglalni.

1. Az RMC a kísérletileg nyerhető szerkezeti információ egészét használja kvantitatív módon. Sok olyan modell, amely pl. a  $g(r)$ -nek csak bizonyos részén (koordinációs szám, maximumok pozíciói) alapul, félrevezető konklúziókhöz vezethet.

2. Az RMC független bármimemű --feltételezett -- kölcsönhatási potenciáltól. Ha egy adott potenciál alkalmazásával az MC vagy az MD szimuláció az RMC-vel egyenértékű  $g(r)$ -t produkál, akkor természetesen az legalább olyan jó, mint az RMC által előállított koordináták. (És nyilvánvalóan azzal meg is kell hogy egyezzen, vö. II.4.4. fejezet.) Megjegyzendő azonban, hogy ilyen potenciálok ma még csak a legegyszerűbb anyagokra (pl. LJ-folyadékok) léteznek.

3. Mivel az RMC a teljes háromdimenziós szerkezetet modellezi, az általa létrehozott  $g(r)$  (v.  $A(Q)$ ) triviálisan kapcsolódik egy fizikailag is megvalósítható szerkezethez. A hagyományos (sőt, a Maximum Entropy) módszerekkel nyert  $g(r)$ -ek viszont igen gyakran tartalmaznak olyan hibákat, melyek ezt lehetetlenné teszik (pl. negatív  $g(r)$ ), azaz még a kísérlet és annak kiértékelése sem konzisztensek. Többkomponensű rendszerek esetében az RMC-től különböző kiértékelési módszerek nem biztosítják, hogy a kialakult parciális  $g(r)$ -ek egymás között konzisztensek legyenek -- az RMC ezt automatikusan szolgáltatja.

4. Különböző típusú adatok, tehát neutron-, röntgen-, elektrondiffrakciós, valamint EXAFS modellezhetők, külön-külön vagy tetszés szerinti kombinációban. A különböző adatokhoz tartozó -- esetleg -- különböző  $Q$ -tartomány, felbontás stb. nem jelent problémát. Szélesebb értelemben véve, az RMC minden olyan típusú kísérleti adat modellezésére alkalmas, amely valamilyen módon levezethető a háromdimenziós szerkezetből. Ezek szerepelhetnek akár egy-

szerű 'kényszer'-ként is, mint pl. részecskeátmérő, kötésszögek stb. Molekulaszerkezetből (pl. NMR mérésből) származó kényszerek szintén beszámíthatók. Az RMC flexibilitását mutatja az is, hogy akármennyi kényszert figyelembe vehet, viszont akár egyetlen kényszer nélkül is a kísérlettel konzisztens konfigurációkat szolgáltat (amely azonban a maximális konfigurációs entrópiával rendelkezik /66, 79/).

5. Az RMC alkalmas lehet a kísérleti adatokban megjelenő inadekvát vonások kimutatására. Eddigi tapasztalataink szerint egyszerű (nem molekuláris) rendszerekben az RMC minden esetben képes volt a kísérleti adatok modellezésére, feltéve hogy az adatok nem tartalmaztak könnyen kimutatható inkonzisztenciákat. (Ez vezetett a II.3.7. fejezetben bemutatott renormálási lehetőség bevezetéséhez.)

6. Mivel az RMC algoritmusába tetszőleges kényszer beépíthető, az alkalmas különböző javasolt szerkezeti modellek tesztelésére is. Ui. ha a beépített kényszerrel -- pl. kötésszöggel, koordinációs számmal -- a kísérleti adatok nem reprodukálhatók, ez bizonyosan a kísérleti adatok és az említett kényszer (azaz a javasolt modell) összeférhetetlenségét jelzi.

### III. A fordított Monte Carlo alkalmazásai

#### III.1. Bevezető gondolatok

A dolgozat hátralevő részében az RMC technika gyakorlati alkalmazásait ismertetjük, előbb általánosan, majd egy konkrét példán. Végül röviden összefoglaljuk az általunk elért szerkezeti eredményeket. A módszer rövid (mintegy hároméves) története ellenére tekintélyes mennyiségű sikeres alkalmazással büszkélkedhet, amelyeket a 6. táblázat próbál összefoglalni. (Mivel a munkák nem elhanyagolható hányada -- sok esetben egyszerűen az idő rövidsége miatt -- még nem jelent meg, a felsorolás valószínűleg nem teljes.)

A gyakorlat során kialakult az RMC modellezés, illetve azt követően a szerkezeti sajátságok feltárásának egy megszokott rendje, amit talán érdemes előre bemutatni.

1. Az első lépés a felhasználni kívánt kísérleti adatok kritikai vizsgálata, hiszen a továbbiakban teljes egészében rájuk kívánunk támaszkodni. A sokféle létező formalizmus miatt pontosan rögzíteni kell a sűrűséget, a szórási amplitúdókat és a kompozíciót, mert ezek pontatlan ismerete súlyos szisztematikus hibát vihet az elemzésbe. Ezekon kívül feltétlenül szükséges megvizsgálni, hogy a kísérletileg megállapított struktúra faktor és a belőle

## 6. táblázat

A fordított (Reverse) Monte Carlo módszer alkalmazásai

Rendszer	Szerző	Hivatkozás
Folyékony argon	McGreevy és Pusztai	/48/
Sóolvadékok	McGreevy és Pusztai	/80/
CuSe olvadék	Howe	/49/
Pb- (K, Na, Li) olvadékok	Howe és McGreevy	/81/
Üvegszerű ZnCl <sub>2</sub>	Pusztai és McGreevy	/64/
Folyékony halogének	Howe	/82/
NiCl <sub>2</sub> -oldat	Howe	/83/
AgBr reális kristály	Keen, McGreevy és Hayes	/59/
Folyékony kén	McGreevy	/66/
SiO <sub>2</sub> üveg	Keen és McGreevy	/51/
Amorf C	Newport	/84/
Hibahelyek kristályokban	Clausen	/66/
EXAFS adatok	Gurman és McGreevy	/52/
Szuperfluid <sup>4</sup> He	Pusztai és McGreevy	/85/
Folyékony félvezetők	Howe, McGreevy, Pusztai és Borzsák	/86/
Amorf szilícium	Howe, McGreevy, Pusztai és Borzsák	/87/
Ni <sub>65</sub> B <sub>35</sub> fémüveg	Pusztai	/62/
	Pusztai és McGreevy	/63/
Ni <sub>81</sub> B <sub>19</sub> fémüveg	Pusztai és McGreevy	/63/
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub> fémüveg	Pusztai és McGreevy	/78/
Folyékony fémek és néhány ötvözetük	Howe, McGreevy, Pusztai és Borzsák	/86/

levezethető párkorrelációs függvény ugyanazt a szerkezeti információt hordozza-e. E célból a következő vizsgálatot javasoljuk elvégezni:

– a kísérleti struktúra faktor transzformációja  $g(r)$ -ré;

– a – szinte mindig fellépő – levágási hibából származó, kis  $r$ -értékeknél jelentkező oszcillációk elhagyása, azaz ennek megfelelően  $g(r)$ -nek az első csúcs kezdetéig történő nullázása (a kizárt térfogat hatásával elszámolandó);

– az így kapott  $g'(r)$  inverz transzformációja struktúra faktorrá.

Ha az eredeti és a visszatranszformált struktúra faktorok között lényeges (> 4-5%) eltérést találunk, az azt jelenti, hogy a levágási hibaként elkönyvelt, és ezért a  $g(r)$ -ből elhagyott részek a struktúra faktorban jelentkező valós szerkezeti információt is hordoztak. Ennek nagyságára a tapasztalt eltérések nagyságából következtethetünk, eloszlására pedig az eltérések

megoszlásából -- a  $g(r)$ -re gyakorolt hatásról azonban csak találgatni lehet. A legcélszerűbb tehát -- amennyiben erre lehetőség adódik -- az adatfeldolgozást újólaj átvizsgálni. Amennyiben nem sikerül a helyzeten javítani, el kell döntení, megéri-e az RMC modellezéssel próbálkozni, hiszen egy bizonyos bizonytalanságon (ami becslésünk szerint kb. 10%) felül egyetlen következtetésünk sem lesz megalapozott.

2. Az RMC végrehajtását illetően el kell döntení, hogy a szimulációt a párkorrelációs függvény vagy a struktúra faktor szintjén kívánjuk futtatni. Ha a fentiekben részletezett eltérés elhanyagolható, akkor ezt a rendelkezésre álló -- számítógépes -- erőforrások határozzák meg, hiszen a két függvény egyenértékű. Ha azonban a statisztikus hiba, ill. a vele szoros kapcsolatban álló  $\sigma$  paraméter nagysága összemérhető a  $g(r)$ -en 5--15 Å között észlelt hullámok nagyságával, akkor -- a II.3.6. fejezetnek megfelelően -- mindenképpen a struktúra faktort célszerű modellezni. (A  $g(r)$  modellezése mellett jóval kisebb gépidőigényre szól.)

3. Szerencsés esetben az RMC szimuláció eredményeként a kísérleti adatokkal konzisztens térbeli részecske-eloszlást ('konfigurációt') nyerünk, amely minden, a részecskék pozícióiból kiszámítható információ hozzáférését lehetővé teszi. Az I. fejezetben leírt vizsgálatokat, tehát az elsőszomszéd-eloszlást, a 'kötésszög'-eloszlást és a szférikus harmonikusok invariánsait általában rutinszerűen érdemes kiszámolni. ezek még akkor is felfedik a szerkezet főbb vonásait (pl. az alapvető lokális szimmetriákat), ha előzetesen semmi konkrét elképzelésünk sem volt arról. Ezt követően egyrészt az így megismert szerkezeti sajátságok, másrészt egyéb (termodinamikai, spektroszkópiái adatok stb.) ismereteink alapján, a vizsgált rendszertől függő további tanulmányokat folytathatunk, a specifikus szerkezeti jegyeket keresve. Ilyen jegyek lehetnek pl. a különböző méretű és összetételű csoportosulások (klaszterek), a szabad térfogat (tehát a 'hibahelyek') eloszlása, esetleges fázisszeeparáció. E stádiumban lehetséges a szerkezettel kapcsolatos, elméleti spekulációk alapján levezetett állítások ellenőrzése is.

Amint a fenti gondolatmenetből talán érzékelhető, az RMC alkalmazása, és főleg a kapott konfigurációk analízise csak igen korlátozottan tekinthető 'standardizált' eljárásnak, sőt, a további standardizálhatóság is megkérdőjeleződik. (Természetesen ez az állítás az RMC-t megvalósító számítógépes kódra kevésbé érvényes.)



## II.2. Egy példa: a folyékony germánium szerkezete

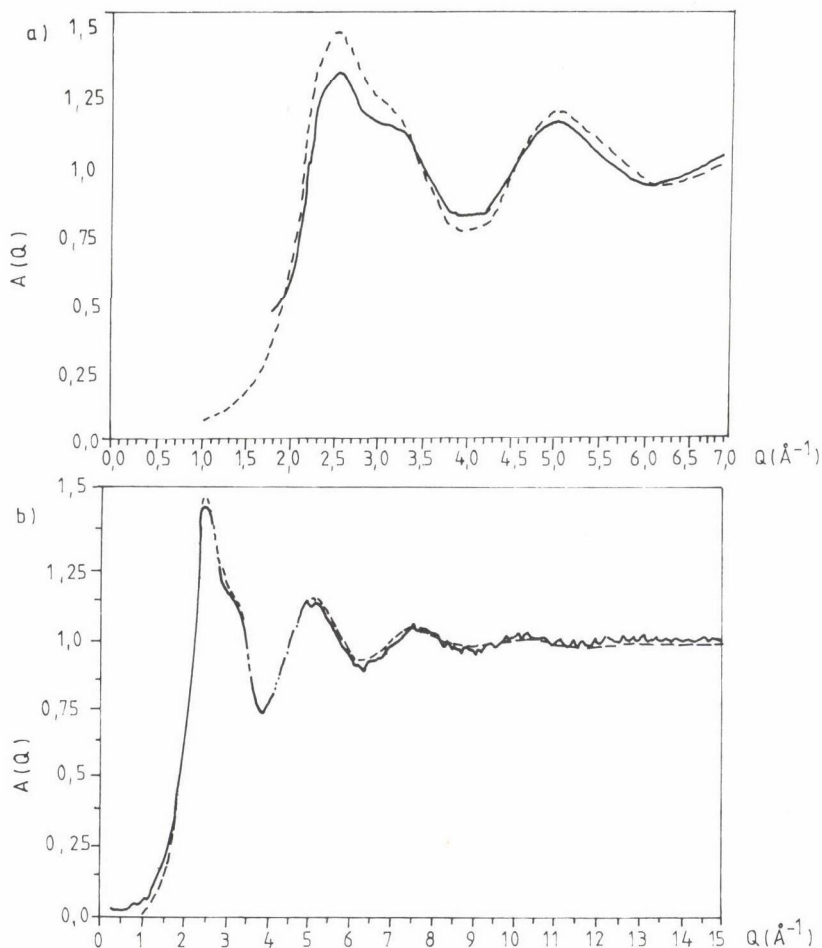
A Ge kristályos állapotban szigorúan tetraéderes irányultságú kovalens kötésekkel jellemezhető, félvezető tulajdonságú anyag. Olvadáskor azonban a többi folyékony fémmel egyenértékű vezetővé válik, amit a kovalens kötések által meghatározott struktúra felbomlásával szokás magyarázni /88/. Más szóval, a Ge olvadáskor nemcsak egyszerű fázisátmenetet, hanem félvezető--fém átmenetet is szenved.

A folyékony fémek szerkezetét általában jól leíró elméletek, valamint a más fémekre jól működő szimulációs módszerek a Ge esetében sikertelenek, ami főleg az elméleti és kísérleti struktúra faktorok összehasonlításakor válik nyilvánvalóvá /89/. Az elméletek kudarcának több magyarázata ismeretes. Ezek közül az egyik fő irányzat a folyadékállapotban is meglévő, többatomos szerkezeti egységeket tételez fel, amelyek sajátos viselkedése okozza a Ge struktúra faktorának első csúcán látható vállat /88/. Egy másik gondolatmenet szerint a folyadékállapotban is észlelhető kovalens kötésekhez tartozó elektronsűrűség adja a nem várt hozzájárulást a Ge struktúra faktorához /90/.

Mindezek a szokásostól eltérő jelenségek (és magyarázataik) irányították figyelmünket a folyékony Ge szerkezetének modellezésére. Az irodalom több különböző diffrakciós mérést ismertet, először ezeket elmezzük megbízhatóságuk szempontjából.

A folyékony Ge-ra vonatkozó mérések közül -- /89/-en kívül -- egy röntgen- /91/ és egy neutrondiffrakciós /92/ mérési eredményt vizsgáltunk, a III.1. fejezetben leírtaknak megfelelően. (Előbbi táblázatosan is megadja mérési adatait, utóbbi pedig a legújabb, nagy pontosságú kísérleti elrendezés segítségével nyert spektrumokat ismerteti.) A 14. ábráról az e két mérés alapján végzett előkalkulációinkból levonható következtetések leolvashatók: a röntgendiffrakciós mérés kis Q-tartománya ellenére is konzisztensnek bizonyult, a /92/ eredményei pedig -- a várakozásnak megfelelően -- 1-2%-on belüli megbízhatóságot ígérnek.

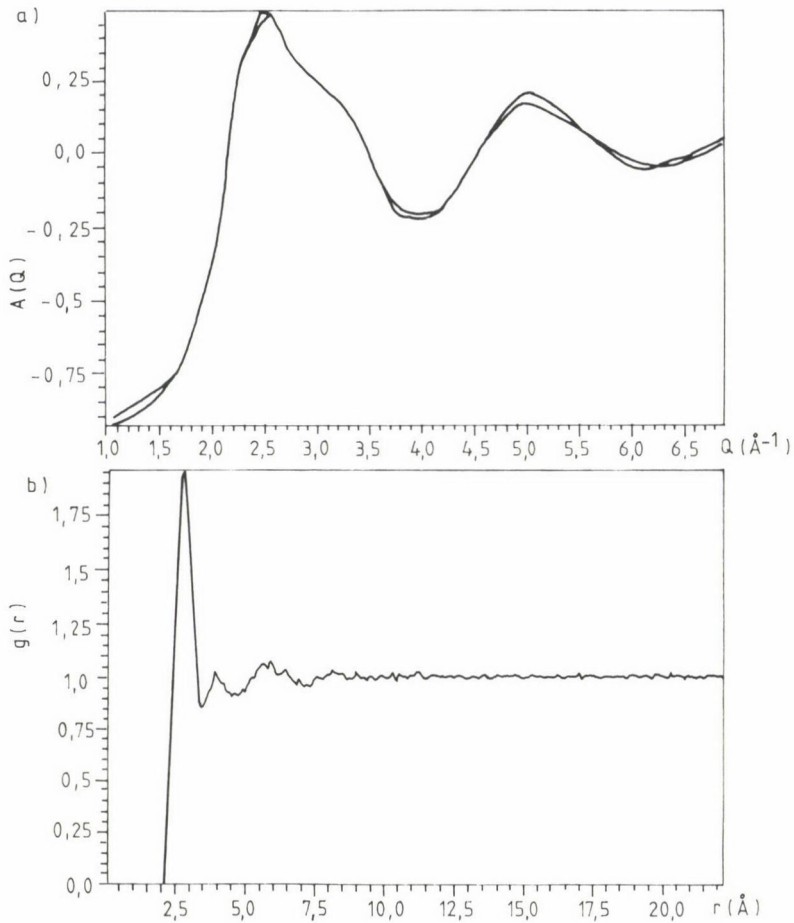
A bemutatott két mérési eredményt (/91/ röntgen-, valamint /92/ neutrondiffrakció) alkalmaztuk RMC szimulációk bemenő adataiként. Mivel /91/-ben sűrűségadatot nem közöltek, ott is a /92/-ben megadott  $\rho = 0,0456 \text{ \AA}^{-3}$ -t feltételeztük. Először a röntgendiffrakciós görbét illesztettük,  $N = 4096$  részecskét tartalmazó szimulációs rendszerben. Kiindulási konfigurációként egy korábbi folyékony Ga-konfigurációt skáláztunk a folyékony Ge sűrűségének megfelelően. Kb. 100 000 elfogadott mozdítás alatt sikerült a 15. ábrán bemutatott egyezést elérnünk, amihez a kapcsolódó  $g(r)$ -ek szintén láthatók az



14. ábra. Folyékony germánium különböző típusú diffrakciós méréseiből származó eredeti (pontok), valamint 'visszatranszformált' (folytonos) struktúra faktorok összehasonlítása. (a): Orton és mtsai /91/ (röntgendiffrakció); (b) Salmon /92/ (neutrodiffrakció)

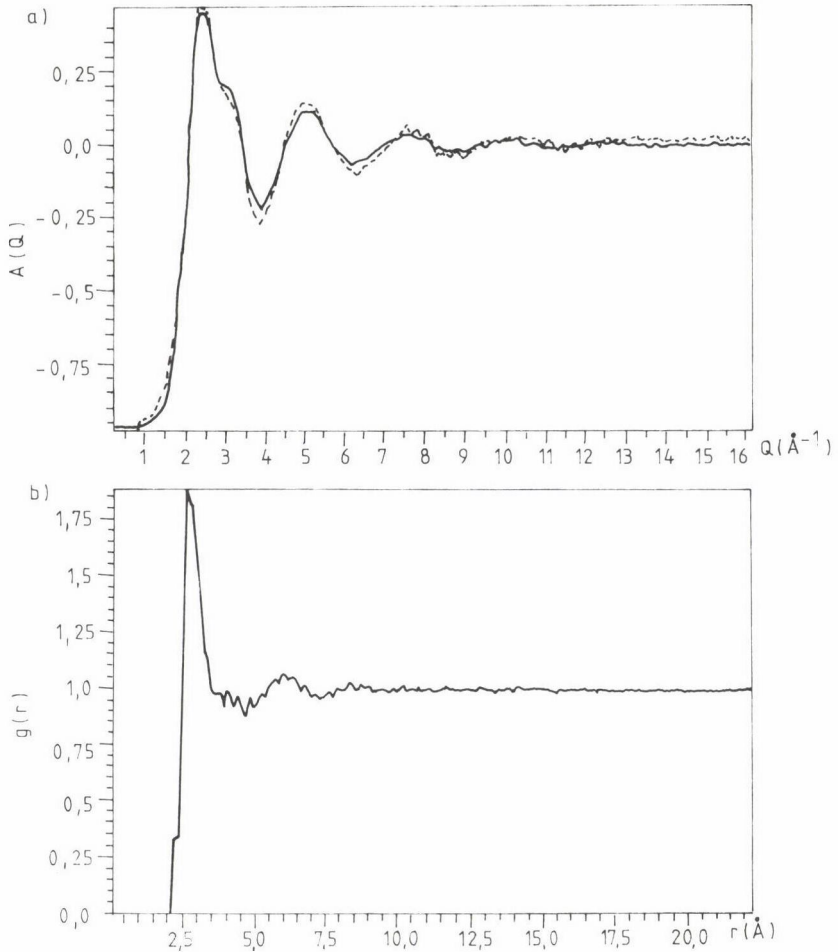
ábrán. Az e számítás végeredményeként kapott konfigurációt ezek után a /92/ adatait felhasználva újabb 100 000 mozdítással a 16. ábra által demonstrált egyensúlyi állapotba hoztuk. (A megfelelő  $g(r)$ -t szintén mutatja az ábra.)

A radiális eloszlásfüggvényeket vizsgálva szembevetendő, hogy azok kirívóan rövid távú szerkezetre utalnak. Ugyancsak érdekes, hogy bár mindkét adatsor önmagában megbízható, az általuk szolgáltatott  $g(r)$ -ek mégis kissé eltérőek, a röntgenes mérésekből származó valamivel több struktúrát sejtet, lévén egy



15. ábra. (a) A folyékony Ge /91/ mérésből származó struktúra faktorának RMC modellezése, valamint (b) a belőle levezethető párkorrelációs függvény

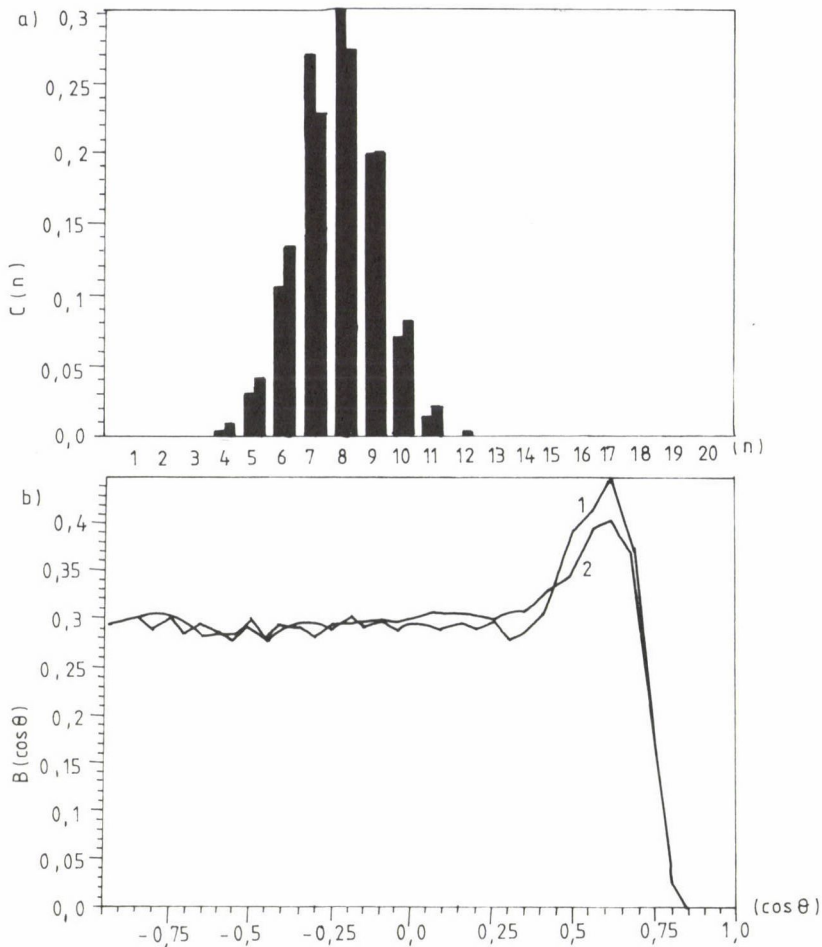
'mellék'-csúcsa az első és második maximumok között. E köztes maximum a másik görbén — részben talán a statisztikus zaj miatt — nem jól felismerhető. Természetesen a két mérés eredményének — minthogy kb. ugyanazon a hőmérsékleten végezték őket — néhány százalékon belüli eltéréssel szabadna csak rendelkezni, legalábbis ami a szerkezet részleteit illeti. Ezért mindkét esetben vizsgáltuk az elsőszomszéd-, valamint cosinus-eloszlásokat, és kiszámoltuk az individuális klaszter esetre jellemző szférikus harmonikusokat is.



16. ábra. (a) A folyékony Ge /92/ mérésből származó struktúra faktorának (folytonos) RMC modellezése (szaggatott), valamint (b) a belőle levezethető párkorrelációs függvény

A 17/a. ábrán látható elsőszomszéd-eloszlások jellegükben már teljesen hasonlóak, mindkét mérésre  $n = 8$ -nál érik el maximumukat. Ha mindenképpen különbséget akarunk felfedezni közöttük, akkor talán a röntgendifrakciós mérésből származó görbe csúcsa kevésbé széles, de ezt az eltérést -- figyelembe véve a rendelkezésre álló statisztikát is -- semmiképpen sem nevezhetjük jelentősnek.

Ugyanezt a következtetést vonhatjuk le a 17/b. ábrán bemutatott szög-eloszlások szemügyre vétele után is. A /91/-ben leírt kísérlet görbéje egy



17. ábra. A folyékony Ge /91/ röntgenes, valamint /92/ neutronos méréséből kapott (a)  $C(n)$ , valamint (b)  $B(\cos\theta)$  függvények összevetése. (1. oszlop és 1-es görbe: /91/)

kissé megint élesebb, de az egyetlen csúcs pontosan ugyanazon a helyen, kb.  $55-60^\circ$ -nál jelentkezik mindkét függvényen.

A szerkezet -- a várakozással ellentétben -- a  $Q^1$ -ek szintjén sem válik jól felismerhetővé. Itt mindkét esetben egy, a véletlenszerűtől kivehetően különböző, de egyik referencia esethez sem igazán hasonlító elrendeződést detektálhatunk.

Megállapíthatjuk, hogy -- a kísérleti eredményekkel összhangban -- a Ge a reá kristályos állapotban jellemző tetraédes lokális elrendeződést el-

veszti, az egyedi atomok koordinációs száma pedig jelentékenyen (kb. 8-ra) megnő. A szögeloszlásokat, valamint a  $Q^1$ -eket vizsgálva jól kivehető, viszont az ismert kristályszerű szimmetriáktól bizonyosan eltérő helyi elrendeződéseket találtunk.

### III.3. A szerkezeti eredmények összefoglalása

Amennyiben egészen röviden kívánjuk e munka eredményeit összefoglalni, ez a következőképpen tehető meg: kidolgoztunk egy olyan számítógépes szimulációs módszert, melynek segítségével a rendezetlen kondenzált fázisok atomi szintű, háromdimenziós szerkezete sikeresen modellezhető, kielégítő minőségű diffrakciós adatok birtokában. A technika széles körű alkalmazhatóságát a legkülönbözőbb, a folyékony He-től a szilárd fémüvegekig terjedő reális rendszerek szerkezetének analizálásával demonstráltuk, amely vizsgálatok eredményeit az alábbiakban röviden -- mintegy tézisszerűen -- ismertetjük.

(a) A nemesgázok közül a folyékony argon és hélium szerkezetét modelleztük. Az Ar folyadékállapotára vonatkozóan új következtetést nem vontunk le -- ezen anyag inkább a módszer tesztelésére szolgált. A folyékony és szuperfluid He szerkezetét 10 különböző hőmérsékleten vizsgáltuk annak érdekében, hogy a két állapot közötti átmenetet az atom szerkezet megváltozásában is kimutathassuk. Az irodalomban közölt eddigi véleményekkel ellentétben e fázisátmenet a rendelkezésre álló diffrakciós kísérletek alapján nem észlelhető.

(b) A sóolvadékok közül 13  $MX$  és  $MX_2$  típusút vizsgáltunk (M: fém; X: halogenid), amelyek: LiCl, NaCl, RbCl, CsCl, CuCl,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $NiBr_2$ ,  $NiI_2$ . Az alkáli-kloridokban a kationok eloszlása az anionok körül (és viszont) oktaéderes szimmetriát követ, bár a koordinációs szám -- a nagyszámú 'vakancia' miatt -- minden esetben kisebb hatnál. A CuCl olvadéokban az anionok tetraéderesen helyezkednek el a kationok körül. Az  $MX_2$  olvadékokban a kationok oktaéderes koordinációjúak, a  $ZnCl_2$ -t kivéve, ahol is tetraéderesek. Ahogy a kationok mérete növekszik, a koordináció a köbös szimmetria felé hajlik. Az összes vizsgált esetben az olvadéokban tapasztalt szimmetriaviszonyok hasonlóak az illető anyag kristályos állapotát jellemzőekre. (E következtetést a mérési adatok hagyományos kiértékelése, valamint az azok alapján felállított modellek alapján nem sikerült levonni.) Sikerült megmutatnunk, hogy a kis kationos  $MX_2$  olvadékoknál az  $A_{MM}(Q)$  parciális struktúra faktorban jelentkező 'pre-peak' a kationok klaszteres asszociációjából származó sűrűség-fluktuációk terméke.

(c) Az üvegállapotú  $ZnCl_2$  szerkezetét egyetlen mért szerkezeti függvény (ezúttal  $G(r)$ ) alapján modelleztük. Megállapítottuk, hogy az üvegszerű állapot itt erőteljesen emlékeztet a folyadékállapotra: a szimmetriák kifejezettebbek, a kationok koordináltsága a tetraéderes és a trigonális planáris közé tolódtott. Ez a kationoknak a tetraéder középpontjából a lapok felé tolódásával magyarázható.

(d) A folyékony gallium szerkezetét három hőmérsékleten (293 K, 326 K és 959 K) tanulmányoztuk. A lokális elrendeződést minden esetben a hatszöges és a tércentrált köbös szimmetriák között állónak találtuk, a hőmérséklet emelkedésével egyre inkább torzítottan.

(e) A folyadékállapotú Ge és Si szerkezetének analízisét a Ge és a Si olvadásakor fellépő félvezető-vezető átmenet tanulmányozásának lehetősége inspirálta. Sajnos, a folyékony Si diffrakciós méréseiből származó struktúra faktorok minősége nem teszi lehetővé a lokális szerkezet részletes meghatározását. A probléma jelentőségét tekintve javasoljuk újabb kísérletek elvégzését. A folyékony Ge szerkezetéről megállapítottuk, hogy -- a megelőző elemzések többségével összhangban -- olvadékállapotban elveszti tetraéderes lokális szimmetriáját, és egy átlagosan 8-as koordináltságú, az ismert kristályrácsokéra nem hasonlító elrendeződést preferál. Ezen elrendeződés véleményünk szerint több, jól felismerhető elem (tetraéderes, köbös) keveréke.

(f) Az amorf szilícium szerkezetének RMC elemzését a legutóbbi évek diffrakciós kísérletei alapozták meg. (Korábban -- a kísérleti nehézségek miatt -- nem tudtak kvantitatíve használható adatokat produkálni.) Részletes vizsgálataink szerint a kísérletek -- főleg az anyagban található atomos H jelenlétéből fakadóan -- további fejlesztésre szorulnak. A struktúra faktor, illetve a párkorrelációs függvény modellezéséből némileg eltérő szögeloszlások vezethetők le. Ettől függetlenül azonban az megállapítható, hogy amorf állapotban a szilícium erőteljesen emlékeztet kristályos megjelenési formájára, míg a folyadékállapottól eltér.

(g) Szintén kísérleti nehézségek akadályozták a folyékony arzén szerkezetének vizsgálatát. Az egyetlen diffrakciós adatsor RMC analízise alapján elmondhatjuk, hogy a lokális elrendeződés leginkább egy lapcentrált köbös-höz, esetleg egy gyémántszerűhöz hasonlít. Megemlítendő, hogy a kísérlettel összehasonlított MD szimuláció /44/ a kísérleti eredményeket csak kvalitatíve tudta reprodukálni, így annak következtetései -- mivel véleményünk szerint azok félre-interpretáltak -- nem egyeznek az általunk levontakkal.

(h) A fémüvegek szerkezetéről ez idáig legfeljebb kvalitatív információt tudtak nyerni. Ezért a (Fe,Ni)-B üvegek sikeres RMC vizsgálata kiemelt ér-

deklódésre tarthat számot. E munkában a  $\text{Ni}_{65}\text{B}_{35}$ ,  $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$  és a  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  kompozíciójú anyagok szerkezetét tanulmányoztuk. Általánosságban elmondható, hogy ezen anyagok lokális szerkezeti sajátosságai nagymértékben hasonlóak, ami különösen szembetűnő, ha a fématomok 'alrácsait' tekintjük. Úgyszintén általános vonás, hogy a lokális szimmetriák egyik ismert kristályszerkezetre sem igazán emlékeztetnek, annak ellenére, hogy rendkívül kifejezettek. A legizgalmasabb sajátosságot a B-B eloszlások esetében regisztráltuk, amikor is egymástól függetlenül, az összes vizsgált esetben ikozaéderes elrendeződést találtunk. Ez a fémüvegek kialakulására adott magyarázatok közül azt támogatja, amelyik a kristályosodásra való alkalmatlanságot valamilyen, kristályrendszerbe nem illeszthető szimmetria jelenlétéből származtatja.

#### III.4. Kitekintés, a módszer perspektívái

Az e munkában foglaltak alapján talán elmondhatjuk, hogy az atomokból (ionokból) és/vagy egyszerű (maximum 2-3 atomos) molekulákból álló rendszerek szerkezete minden eddigénél jobban modellezhető a fordított (Reverse) Monte Carlo technika segítségével. Így ha ilyen rendszerek bármilyen szempontból érdekessé válnak, azok szerkezeti analízise -- kielégítő mérési adatok birtokában -- könnyen elvégezhető.

A háromdimenziós részecske-konfigurációk ismeretében minden olyan jelenség vizsgálható, amely kapcsolatba hozható a részecskék koordinátaival. A legutóbbi időben pl. vezető-szigetelő átmenetet, szuperionos vezetési tulajdonságokat, kristályok hibahely-szerkezetét, sőt, szupravezetőkben tapasztalható rendezetlenséget tanulmányoznak. Folyamatban van az ún. 'inverz probléma' (azaz a koordináták -- kölcsönhatási potenciál kapcsolat) RMC segítségével történő megoldási lehetőségének vizsgálata is.

A hagyományos ('párpotenciális') MC és az RMC kombinációja pontosan még nem felmérhető távlatokat nyithat a kondenzált fázisok vizsgálata terén, főleg ami a termodinamikai sajátosságok megadását illeti.

Igen bonyolult, tehát nagyfokú rendezettséggel bíró (→ kvázikristályok) vagy sokatomos molekulákból álló rendszerek vizsgálata szintén lehetséges RMC-vel. Ilyen esetekben azonban -- a megvalósítható konfigurációk nagy száma miatt -- célszerűbb a létező modellek létjogosultságát vizsgálni. Ezt olyan módon tehetjük, hogy e modelleket kényszerek formájában betápláljuk az RMC algoritmusába, és megnézzük, vajon az adott elképzelés konzisztens-e a kísérleti adatokkal. Ilyen típusú tanulmányt jelenleg a folyékony és az amorf kénre végeznek.



Végezetül, ám egyáltalában nem utolsósorban kiemelendő az RMC-nek mint a diffrakciós kísérletek új típusú kiértékelésének lehetősége. Ennek segítségével például nem feltétlenül szükséges a parciálisok szétválasztásához izotóphelyettesítési technikát alkalmazni -- pl. egy neutron- és egy röntgendiffrakciós mérés kombinációja ezt tökéletesen helyettesítheti. E lehetőség új távlatokat nyithat a diffrakciós mérések alkalmazását illetően.

### Összefoglalás

E munka témája a fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) számítógépes szimuláció, egy olyan szerkezetmodellező módszer leírása és alkalmazása, amely a hosszú távú rendezettséggel nem bíró rendszerek (folyadékok, amorf szilárd anyagok) szerkezetének az eddiginél részletesebb leírását teszi lehetővé, megbízható kísérleti (elsősorban diffrakciós) adatok ismeretében. A metodológia kiterjedten támaszkodik a kísérleti, valamint az elméleti megközelítés elemeire, elsősorban a standard (Metropolis-féle) Monte Carlo számítógépes szimulációra. A módszert az eddigiekben sikeresen alkalmaztuk egyszerű és asszociált elemi folyadékok, sóolvadékok, fémüvegek atomi szintű szerkezetének felderítésére. A szerkezet leírására különböző többletest-korrelációs függvényeket, például a kötőszögek cosinusainak eloszlását alkalmaztuk.

### Summary

The Reverse Monte Carlo computer simulation, a new method for modelling disordered structures is reviewed. This technique has proved to be able to provide detailed microscopic picture on the structure of non-crystalline condensed phases, given that diffraction data of high quality are available. The methodology uses elements of the experimental and theoretical developments, of which the algorithm of the standard (Metropolis) Monte Carlo simulation is exploited the most extensively. RMC has so far been successfully applied for the determination of the atomic structure of simple and associated elemental liquids, molten salts and amorphous metallic alloys. Several higher order correlation function, such the cosine distribution of bond angles were used for the characterisation of the microscopic structure.

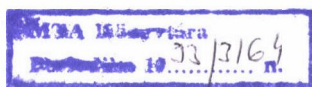
### Irodalom

- /1/ Atkins, P. W., 1986: Physical Chemistry, 3rd edition. Oxford, Oxford University Press.
- /2/ Gray, C. G., Gubbins, K. E., 1984: Theory of Molecular Fluids. Oxford, Vol. I., Clarendon Press.
- /3/ Croxton, C. A., 1974: Liquid State Physics. A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge, Cambridge University Press.
- /4/ van Hove, L., 1954: 'Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles'. Phys. Rev., **95**, 249.
- /5/ Marshall, W., Lovesey, S. W., 1971: Theory of Thermal Neutron Scattering. Oxford, Oxford University Press.
- /6/ McGreevy, R. L., 1981: The study of the structure and dynamics of molten salts by neutron scattering. Oxford, Doktori disszertáció.
- /7/ Hansen, J. P., McDonald, I. P., 1986: Theory of Simple Liquids, 2nd edition. London, Academic Press.
- /8/ Howe, M. A., 1987: Neutron scattering studies of molten salts. Oxford, Doktori disszertáció.

- /9/ **Aschroft, N. W., Langreth, D. C.**, 1967: 'Structure of binary liquid mixtures I.'. Phys. Rev., 156, 685.
- /10/ **McGreevy, R. L., Keen, D. A.**, 1990: 'On the representation of bond angle distributions in disordered materials and its relation to underlying symmetry'. J. Non. Cryst. Sol., közlésre beküldve.
- /11/ **Steinhardt, P. J., Nelson, D. R., Ronchetti, M.**, 1983: 'Bond-orientational order in liquids and glasses'. Phys. Rev., B 28, 784.
- /12/ **Baranyai, A., Geiger, A., Gartrell-Mills, P. R., McGreevy, R. L., Heinzinger, K., Pálinkás, G., Ruff, I.**, 1987: 'Invariants of spherical harmonics as order parameters in liquids'. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 83, 1875.
- /13/ **Gasirowicz, S.**, 1974: Quantum Physics. New York, Wiley & Sons.
- /14/ Numerical Recipes 1986. Cambridge, Cambridge University Press.
- /15/ **McGreevy, R. L., Pusztai, L.**, 1990: nem publikált adatok.
- /16/ **McGreevy, R. L., Baranyai, A., Ruff, I.**, 1988: 'Reference set of second- and third order invariants of spherical harmonics'. Acta Chimica Hungarica, 125, 717.
- /17/ **Baranyai, A., Pusztai, L., Ruff, I.**, 1988: 'Invariants of spherical harmonics as order parameters in liquids: Comparison of the structure of a molten and glassy alkali halide'. Electrochimica Acta, 33, 1229.
- /18/ **Born, M., Green, H. S.**, 1946: 'A general kinetic theory of liquids. I. The molecular distribution function'. Proc. R. Soc. A, 188, 10.
- /19/ **Kirkwood, J. G.**, 1935: 'Statistical mechanics of fluid mixtures'. J. Chem. Phys. 3, 300.
- /20/ **Ornstein, L. S., Zernike, F.**, 1914: 'Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance'. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 17, 793.
- /21/ **Waisman, A., Lebowitz, J. L.**, 1970: 'Exact solution of an integral equation for the structure of a primitive model of electrolytes'. J. Chem. Phys., 52, 4307.
- /22/ **Percus, J. K., Yevick, G. J.**, 1958: 'Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates'. Phys. Rev., 110, 1.
- /23/ **Wertheim, M. S.**, 1963: 'Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres'. Phys. Rev. Lett., 10, 321.
- /24/ **Thiele, E.**, 1963: 'Equation of state for hard spheres'. J. Chem. Phys., 39, 474.
- /25/ **Rushbrooke, G. S.**, 1960: 'On the hypernetted chain approximation in the theory of classical fluids'. Physica, 26, 259.
- /26/ **Malihevsky, A., Labik, S.**, 1987: 'The Bridge function of the hard sphere fluid'. Mol. Phys., 60, 663.
- /27/ **March, N. H., Tosi, M. P.**, 1976: Atomic Dynamics in Liquids. London, McMillan Press.
- /28/ **Egelstaff, P. A.**, 1967: An Introduction to Liquid State. London, Academic Press.
- /29/ **Lovesey, S. W.**, 1984: Theory of Neutron Scattering. Oxford, Oxford University Press.
- /30/ **Keen, D. A.**, 1990: Determination of the Structure of Disordered Materials by Neutron Scattering. Oxford, Doktori disszertáció.
- /31/ **Faber, T. E., Ziman, J. M.**, 1965: 'A theory of the electrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys'. Phil. Mag., 11, 153.
- /32/ **Kirkwood, J. G., Buff, F. P.**, 1951: 'The statistical mechanical theory of mixtures'. J. Chem. Phys., 19, 774.
- /33/ **Vértés, A., Kiss, I.**, 1980: Magkémia. Budapest, Akadémiai Kiadó.
- /34/ **Enderby, J. E., North, D. M., Egelstaff, P. A.**, 1966: 'The partial structure factors of liquid Cu-Sn'. Phil. Mag., 14, 961.
- /35/ **Howe, M. A., McGreevy, R. L.**, 1988: 'The structure of molten LiCl'. Phil. Mag., B 58, 485.
- /36/ **Root, J. H., Egelstaff, P. A., Nickel, B. G.**, 1986: 'Maximum entropy analysis of liquid diffraction data'. IOP Conference Ser., 81, 71.
- /37/ **Hill, T. E.**, 1956: Statistical Mechanics. New York, McGraw-Hill Book Co.
- /38/ **Allen, M. P., Tildesley, D. J.**, 1987: Computer Simulation of Liquids. Oxford, Oxford University Press.
- /39/ **Ziman, M. J.**, 1979: Models of Disorder. Cambridge, Cambridge University Press.
- /40/ **Sangster, M. J. L., Dixon, M.**, 1976: 'Interatomic potentials in alkali halides and their use in simulations of molten salts'. Adv. Phys., 25, 247.
- /41/ **Nose, S., Klein, M. L.**, 1983: 'Constant pressure molecular dynamics for molecular systems'. Mol. Phys., 50, 1055.

- Ruff, I., Baranyai, A., Spohr, E., Heinzinger, K., 1989: 'Isothermal-isobaric molecular dynamics simulation of polymorphic phase transitions in alkali halides'. *J. Chem. Phys.*, 91, 3148.
- /42/ Car, R., Parinello, M., 1988: 'Unified approach for Molecular dynamics and Density Functional Theory'. *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471.
- Remler, D. K., Madden, P. A., 1990: 'Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parinello approach'. *Mol. Phys.*, 70, 921.
- /43/ Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. M., Teller, A. H., Teller, E., 1953: 'Equation of state calculation by fast computing machines'. *J. Chem. Phys.*, 21, 1087.
- /44/ Hafner, J., 1989: 'Structure of liquid As: Peierls distortions versus Friedel oscillations'. *Phys. Rev. Lett.*, 62, 784.
- /45/ Larsson, K. E., Dzugotov, M., Gudowski, W., 1990: 'From macroscopic to atomic motions in liquid metals'. *Nuovo Cim.*, 120, 559.
- /46/ Stillinger, F. H., Weber, T. A., 1985: 'Computer simulation of local order in condensed phases of silicon'. *Phys. Rev. B*, 31, 5262.
- /47/ Ding, K., Andersen, H. C., 1986: 'Molecular dynamics simulation of amorphous germanium'. *Phys. Rev. B*, 34, 6987.
- /48/ McGreevy, R. L., Pusztai, L., 1988: 'Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures'. *Mol. Sim.*, 1, 369.
- /49/ Howe, M. A., 1989: 'The structure of liquid copper selenide'. *Physica B*, 160, 170.
- /50/ McGreevy, R. L., 1989: 'Reverse Monte Carlo simulation techniques for combining neutron and X-ray diffraction data'. *IOP Conference Ser.*, 101, 41.
- /51/ Keen, D. A., McGreevy, R. L., 1990: 'A new window on the glass'. *Nature*, 344, 423.
- /52/ Gurman, S. J., McGreevy, R. L., 1990: 'Modelling EXAFS data by Reverse Monte Carlo'. *J. Phys.: Condensed Matter, közlésre elfogadva*.
- /53/ Kaplow, R., Rowe, T. A., Averbach, B. L., 1968: 'Atomic arrangement in vitreous selenium'. *Phys. Rev.*, 168, 1068.
- /54/ Duan, W. L., Boffi, V. C., O'Foghluhda, F., 1987: 'Application of the Inverse Monte Carlo method in photon beam physics'. *Nucl. Instrum. Methods A*, 255, 147.
- /55/ Gerold, V., Kern, J., 1987: 'The determination of atomic interaction energies in solid solutions from short range order coefficients — an inverse Monte Carlo method'. *Acta Metall.*, 35, 393.
- /56/ Soper, A. K., 1987: Structure of water in a confined geometry (in: EPS Conference on 'Liquids of small molecules'). Reggio di Calabria.
- /57/ Evdokimenko, O. A., Steinberg, A. S., Barabash, E. L., Alekhin, V. P., 1986: 'Modelling of the structure of amorphous and liquid Fe and Fe<sub>81</sub>B<sub>19</sub> alloy using the Monte Carlo method'. Theses of Presentations at the 'VIII All Union Conference on the Structure and Properties of Metallic and Slag Melts', UNTs AH SSR, Sverdlovsk (in Russian).
- /58/ Rietveld, H. M., 1966: 'The crystal structure of some alkaline earth uranates of the type M<sub>2</sub>UO<sub>6</sub>'. *Acta Crystallogr.*, 20, 258.
- /59/ Keen, D. A., McGreevy, R. L., Hayes, W. J., 1990: 'Structural disorder in AgBr on approaching to melting'. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2, 2773.
- /60/ Pusztai, L., Tóth, G., 1991: 'On the uniqueness of the Reverse Monte Carlo simulation: 1. Simple liquids, partial radial distribution functions'. *J. Chem. Phys.*, 94, 3042.
- /61/ Pusztai, L., McGreevy, R. L., 1991: 'On the uniqueness of the Reverse Monte Carlo simulation: 2. Two component simple liquids, total structure factors'. *Előkészületben*.
- /62/ Pusztai, L., 1991: 'Modelling the partial and total radial distribution functions of glassy Ni<sub>2</sub>B using Reverse Monte Carlo simulation. *Z. Naturf.*, 46a, 69.
- /63/ Pusztai, L., McGreevy, R. L., 1991: 'The structure of Ni-B metallic glasses'. *Előkészületben*.
- /64/ Pusztai, L., McGreevy, R. L., 1990: 'The structure of glassy zinc chloride: a Reverse Monte Carlo study'. *J. Non. Cryst. Sol.*, 117-118, 627.
- /65/ Thijssen, B. J., 1984: 'The accuracy of experimental radial distribution functions for metallic glasses'. *J. Appl. Crystallogr.*, 17, 61.
- /66/ McGreevy, R. L., Howe, M. A., Keen, D. A., Clausen, K. N., 1991: 'RMC simulation: modelling structural disorder in crystals, glasses and liquids from diffraction data'. *IOP Conference Ser.*, megjelenés alatt.

- /67/ **Tóth, G.**, 1990: személyes közlés.
- /68/ **Hoherberg, P., Kohn, W.**, 1964: 'Inhomogeneous Electron Gas'. Phys. Rev., 136B, 864.
- /69/ **Mermin, N. D.**, 1965: 'Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas'. Phys. Rev., 137A, 1441.
- /70/ **Henderson, R. L.**, 1974: 'A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions'. Phys. Lett., 49A, 197.
- /71/ **Evans, R.**, 1990: 'Comment on the Reverse Monte Carlo simulation'. Mol. Sim., 4, 409.
- /72/ **Ruff, I., Baranyai, A., Pálinkás, G., Heinzinger, K.**, 1986: 'Grand canonical Monte Carlo simulation of liquid argon'. J. Chem. Phys., 84, 2169.
- /73/ **Baranyai, A., McGreevy, R. L., Ruff, I.**, 1986: 'Monte Carlo simulation of the complete set of alkali halides'. J. Phys. C.: Solid State Phys., 19, 453.
- /74/ **McGreevy, R. L., Howe, M. A.**, 1991: 'Calculation of higher order correlation functions using RMC'. Phys. Chem. Liq., közlésre beküldve.
- /75/ **Faddejew, D. K., Faddejewa, N.**, 1964: Numerische Methoden der linearer Algebra. Berlin, Deutsche Verlag der Wissenschaften.
- /76/ **Bellissent-Funel, M-C., Chieux, P., Levesque, D., Weis, J. J.**, 1989: 'Structure factor and effective two body potential for liquid gallium'. Phys. Rev. A, 39, 6310.
- /77/ **Sváb, E., Mészáros, Gy., Konczos, G., Ishmaev, S. N., Isakov, S. L., Sadikov, I. P., Chernyshov, A. A.**, 1988: 'Short range order in amorphous Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub> studied by isotopic neutron diffraction'. J. Non. Cryst. Sol., 104, 291.
- /78/ **Pusztai, L., McGreevy, R. L.**, 1991: 'Separation of the partial radial distribution functions of amorphous Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> on the basis of a single measurement'. Előkészületben.
- /79/ **McGreevy, R. L., Pusztai, L.**, 1990: nem közölt eredmények.
- /80/ **McGreevy, R. L., Pusztai, L.**, 1990: 'The structure of molten salts'. Phys. Scr. London A, 430, 241.
- /81/ **Howe, M. A., McGreevy, R. L.**, 1990: 'The structure of K-Pb, Na-Pb and Li-Pb liquid alloys'. J. Phys: Condensed Matter, megjelenés alatt.
- /82/ **Howe, M. A.**, 1990: 'Orientational correlations in the liquid halogens'. Mol. Phys., 69, 161.
- /83/ **Howe, M. A.**, 1990: 'The hydration of ions in aqueous solution: Reverse Monte Carlo analysis of neutron diffraction data'. J. Phys: Condensed Matter, 2, 741.
- /84/ **Newport, R. J.**, 1990: személyes közlés.
- /85/ **Pusztai, L., McGreevy, R. L.**, 1991: 'The structure of liquid and superfluid <sup>4</sup>He'. Phys. Chem. Liq., közlésre beküldve.
- /86/ **Howe, M. A., McGreevy, R. L., Pusztai, L., Borzsák, I.**, 1991: 'The structure of liquid metals and semiconductors'. Előkészületben.
- /87/ **Howe, M. A., McGreevy, R. L., Pusztai, L., Borzsák, I.**, 1991: 'RMC analysis of neutron diffraction data from amorphous silicon'. Előkészületben.
- /88/ **Aschroft, N. W.**, 1990: 'Electronic fluctuation, the nature of interactions and the structure of liquid metals'. Nuovo Cim., 120, 597.
- /89/ **Waseda, Y., Suzuki, K.**, 1975: 'Structure of Molten Silicon and Germanium by X-Ray Diffraction'. Z. Phys. B, 20, 339.
- /90/ **Badirkhar, Z., Ferrante, A., Rovere, M., Tosi, M. P.**, 1990: 'Statistical Mechanical Models for Liquid and Amorphous Structure in Covalently Bonded Systems'. Nuovo Cim., 120, 619.
- /91/ **Orton, B. R., Woodisse, S. P.**, 1973: 'A calculation of the resistivity of liquid germanium'. J. Phys. F: Metal Phys., 3, 1141.
- /92/ **Salmon, P.**, 1988: 'The structure of liquid Ge at 1000 °C'. J. Phys. F: Metal Phys., 18, 2345.



A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója  
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató  
Budapest, 1993. — Nyomdai táskaszám: 21814

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla  
Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 22,75 (A/5) ív terjedelemben  
HU ISSN 0022—9814



## CONTENTS

'Environment and Chemistry': Session of the Department of Chemical Sciences, connected to the 1992. General Assembly of Hungarian Academy of Sciences

<i>Papp, S.</i> : Environmental chemistry — Ecochemistry — Chemical environmental protection	3
<i>Bérces, T., Turányi, T.</i> : On the role of chemistry in the description and reduction of air pollution	7
<i>Guczi, L., Schay, Z.</i> : Elimination of nitrogen oxides from stack gases	17
<i>Hlavay, J.</i> : Chemical equilibria in natural waters	25
<i>Baranyai, L.</i> : Applying the radiotracer technique for the study of spreading of pollutants in geological minerals	41
<i>Fehér, I.</i> : Controlling the radioactive pollution in Hungary	45
<i>Miháltz, P., Czakó, L., Tóth, J.</i> : Novel biotechnological procedures of environmental protection and their industrial evidences	55
<i>Körtvélyessy, Gy.</i> : The role of the increasing size in environmental protection	66
<i>Szebényi, I.</i> : On the role of forming the social consciousness and education in the Hungarian environmental protection	76

### Lectures

<i>Turányi, T.</i> : Computational studies of the kinetics of reaction systems	97
<i>Billes, F.</i> : Understanding the vibrational spectrum of pyrazinic acid	111
<i>Pais, I.</i> : Trace element research in Hungary as reflected by 5 International Trace Element Symposia	119

### Reviews

<i>Veszprémi, T., Nyulászi, L., Réffy, J.</i> : Problems of the molecular structure of aromatic heterocycles containing phosphorus	129
<i>Baranyai, A.</i> : Exploring the thermodynamics of steady state systems far from equilibrium	165
<i>Pusztai, L.</i> : Reverse Monte Carlo computer simulation: preliminaries, methodology, applications	185

Ára: 300,— Ft áfával

## TARTALOMJEGYZÉK

*A Kémiai Tudományok Osztálya a Magyar Tudományos Akadémia 1992. évi közgyűléséhez kapcsolódó „Környezet és kémia” tárgyú tudományos ülésének előadásai*

<i>Papp S.</i> : Környezeti kémia — Ökokémia — Kémiai környezetvédelem .....	3
<i>Bérces T., Turányi T.</i> : A kémia szerepe a levegőszennyezés leírásában és csökkentésében .....	7
<i>Guczai L., Schay Z.</i> : Nitrogén-oxidok eltávolítása füstgázokból .....	17
<i>Hlavay József</i> : Kémiai egyensúlyok természetes vizekben .....	25
<i>Baranyai L.</i> : Környezetszennyező anyagok geológiai közegekben való terjedésének vizsgálata radioizotópos nyomjelzőtechnika alkalmazásával .....	41
<i>Fehér I.</i> : A környezet radioaktív szennyezettségének ellenőrzése hazánkban .....	45
<i>Miháلتz P., Czakó L., Tóth J.</i> : Új biotechnológiai környezetvédelmi eljárásaink és ipari tapasztalatok .....	55
<i>Körtvélyessy Gy.</i> : A környezetvédelem méretnövelése .....	66
<i>Szabó I.</i> : A tudatformálás és az oktatás szerepe a hazai környezetvédelemben .....	76

### *Előadások*

<i>Turányi T.</i> : Reakciórendszerek kinetikájának számítógépes vizsgálata .....	97
<i>Billes F.</i> : A pirazinsav rezgési szinképének értelmezése .....	111
<i>Pais I.</i> : A hazai mikroelem-kutatás helyzetéről öt Nemzetközi Mikroelem Szimpózium tükréből nézve .....	119

### *Összefoglaló értekezések*

<i>Veszprémi T., Nyulászi L., Réffy J.</i> : Aromás foszfortartalmú heterociklusok molekulaszerkezeti kérdései .....	129
<i>Baranyai A.</i> : Egyensúlytól távoli, állandó állapotú rendszerek termodinamikájának fel-derítése .....	165
<i>Pusztai L.</i> : A fordított Monte Carlo számítógépes szimuláció: előzmények, metodika, alkalmazás .....	185