

**A DOLGOZAT CÍME:**

**AROMÁS SZÉNHIDROGÉNEK JÉGEN TÖRTÉNŐ  
ADSZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA SZÁMÍTÓGÉPES  
MONTE CARLO SZIMULÁCIÓVAL**

**KÉSZÍTETTE:**

**Mészár Etelka Zsuzsanna**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,  
Vegyész- és Biomérnöki Kar,  
Vegyésszmérnök szak,  
MSc 1. félév

**BEKÜLDŐ INTÉZMÉNY:**

Eötvös Lóránd Tudományegyetem,  
Természettudományi kar,  
Kémiai Intézet,

**TÉMAVEZETŐ:**

**Dr. Jedlovszky Pál**

Egyetemi magántanár,  
Eötvös Lóránd Tudományegyetem,  
Természettudományi kar,  
Kémiai Intézet

**KÉSZÍTÉS ÉVE:**

2012

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Jedlovsky Pálnak az elmúlt 4 év folyamán nyújtott segítségéért, útmutatásáért, építő jellegű észrevételeiért, amelyekkel ez alatt az idő alatt segítette munkámat és fejlődésemet.

Köszönöm továbbá Dr. Hantal Györgynek és Darvas Máriának a szimulációk elvégzésében nyújtott segítségét, a bátorítását és a sok hasznos tanácsát.

## **TARTALOMJEGYZÉK**

|             |                                                  |           |
|-------------|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>Bevezetés .....</b>                           | <b>4</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>Elméleti háttér .....</b>                     | <b>5</b>  |
| 1.          | A vizsgált aromás szénhidrogének .....           | 5         |
| 2.          | Aromás szénhidrogének hatása a környezetre ..... | 7         |
| 3.          | A számítógépes szimulációk.....                  | 10        |
| 4.          | A Monte Carlo szimuláció .....                   | 13        |
| <b>III.</b> | <b>Az általam végzett munka .....</b>            | <b>19</b> |
| 1.          | Az elvégzett szimulációk .....                   | 19        |
| 2.          | A kapott eredmények .....                        | 21        |
| a)          | Adszorpciós izoterma .....                       | 21        |
| b)          | Darabszámsűrűség-profil .....                    | 25        |
| c)          | Energia eloszlások .....                         | 29        |
| d)          | Felületi orientáció vizsgálata .....             | 31        |
| 3.          | Az eredmények kiértékelése .....                 | 33        |
| <b>IV.</b>  | <b>Összefoglalás .....</b>                       | <b>38</b> |
| <b>V.</b>   | <b>Irodalomjegyzék .....</b>                     | <b>39</b> |

# **I. BEVEZETÉS**

A feladatom során négy aromás vegyület jégen történő adszorpcióját vizsgáltam Monte Carlo szimulációval. A négy aromás molekula az egy gyűrűből álló benzol, a két gyűrűből álló naftalin, valamint a három-három gyűrűből álló antracén és fenantrén. Utóbbi két molekula azonos szénatomszámú, de különböző geometriai szerkezettel jellemezhető.

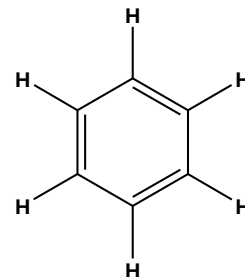
Ezek az aromás vegyületek jégen történő adszorpciója elsősorban a felsőbb légrétegekben játszódik le a természetben, ahová a repülőgépek által kibocsátott koromból jutnak aromás szennyezések. Fontos tudni, hogy ezek az aromás vegyületek ilyen körülmények között milyen módon adszorbeálódnak a jég felületén, hiszen ezáltal bekerülhetnek a vízkörforgásba is. Jelen munkámban a troposzférában uralkodó körülményeknek megfelelően választottam meg a szimuláció paramétereit. A szimulációkban változtattam a kémiai potenciál értékét, és ennek függvényében vizsgáltam az aromás vegyületek adszorpcióját. A kapott eredmények alapján kiszámítottam az adszorpciós izotermákat, valamint további analízisekkel meghatároztam az adszorbeálódott molekulák darabszámsűrűség-profilját, a felülethez viszonyított orientációjukat, valamint a különböző molekulák közötti kölcsönhatási energiák eloszlását, majd összehasonlítottam a négy aromás szénhidrogénre kapott értékeket, és levontam a következtetéseket.

## II. ELMÉLETI HÁTTÉR

### 1. A VIZSGÁLT AROMÁS SZÉNHIDROGÉNEK

#### Benzol

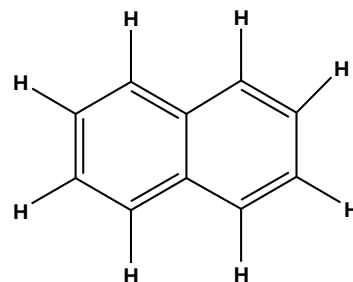
A benzol a legegyszerűbb aromás vegyület, hat szénatom és hat hidrogénatom alkotja. Rendkívül veszélyesnek tartják, mérgező, gyúlékony. Olvadáspontja 6°C, forráspontja 80°C, szobahőmérsékleten folyadék. A szerkezet nem képes lebontani így felgyülemlik, erősen rákkeltő.



1. ábra: Benzol molekula

#### Naftalin

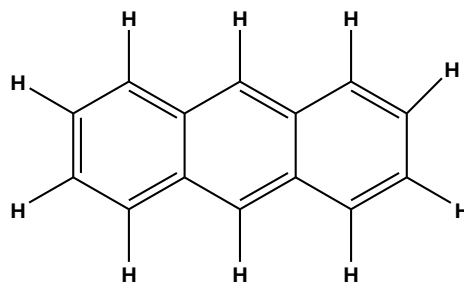
A naftalin a kondenzált policiklikus aromás vegyületek (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) legkisebb szénatomszámú és gyűrű-számú képviselője, tíz szénatom és nyolc hidrogénatom alkotja. Olvadáspontja 81°C, forráspontja 218°C. A benzolnál gyengébb az aromás jellege, jellegzetes szagú szintelen kristályos anyag.



2. ábra: Naftalin molekula

#### Antracén

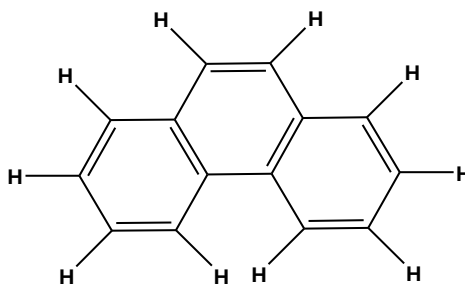
Az antracén tiszta állapotban kékesen fluoreszkáló anyag, melynek olvadáspontja 216°C, forráspontja 340°C. Azon kondenzált policiklikus aromás szénhidrogének közé tartozik, amelyek nem rákkeltőek, ugyanakkor az antracén is felhalmozódik, szennyezi és mérgezi a tengeri élővilágot.



3. ábra: Antracén molekula

### Fenantrén

A fenantrén színtelen kristályos anyag, melynek olvadáspontja 101°C, forráspontja 332°C. Hidrogénezett, illetve annak kondenzált származékai a természetben elterjedt szteránvázas vegyületek és alkaloidok (pl. koleszterin, morfin) szerkezeti részei.



**4. ábra: Fenantrén molekula**

Az utóbbi két molekula három-három összekapcsolódó aromás gyűrűből áll, összesen tizennégy szénatomból és tíz hidrogénatomból épülnek fel, de geometriai szerkezetük különböző. A négy molekula közül egyik sem tartalmaz heteroatomot.

## 2. AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK HATÁSA A KÖRNYEZETRE

Az általunk vizsgált felsőbb légrétegekben, a troposzférában alacsony hőmérséklet uralkodik, – nagyjából 188–233 K, – tisztán jégkristályokból álló, valamint vízcseppek és jégkristályok által vegyesen alkotott felhők vannak jelen, és a Föld felületét kb. 25 %-ban fedik le [1]. 230 K alatt a felhőket főként jégkristályok alkotják, melyekből átlagosan 0,001-50 darab van 1 cm<sup>3</sup>-ben [1, 2].

A benzol és a PAH vegyületek megkötődhetnek a jégkristályokon és ennek következtében bekerülhetnek a víz körforgásába is, ezáltal már nem csak a légköri szennyező, hanem vízszennyező hatásukkal is foglalkoznunk kell. Bár a fenantrén vízben közel oldhatatlan (1,6 mg/l 15°C-on) és főként szerves vegyületekben oldódik, ennek ellenére a víz képes szállítani, ezáltal bekerülve a tengerekbe és óceánokba azok élővilágának ökoszisztémáját zavarhatja, sőt felhalmozódva, nagyobb mennyiségben mérgező hatása is lehet.

Ezek az aromás vegyületek keletkezhetnek széntartalmú tüzelőanyagok (mint például fa, szén, dízelolaj) vagy dohány tökéletlen égéséből, ezért nagyobb mennyiségben kerülhetnek a levegőbe. Legnagyobb mennyiségben ipari emisszióból, szilárd anyagok hamvasztásából, égetéséből, és járművek károsanyag-kibocsátásából kerülnek a környezet körforgásába. Két nagy emberi tevékenységből eredő csoportot különböztethetünk meg: az úgynevezett pirogén illetve petrogén forrásokat. Az előbbi csoport az állati és növényi maradványból képződött energiaforrások (például szén és kőolaj) égetéséből és biomasszából származik, míg az utóbbi nyersolaj és különböző kőolajtermékek (például kerozin, gázolaj, dízelolaj, kenőolaj és aszfalt) égetéséből keletkezhet [3, 4]. A különbség a kettő között a keletkező PAH vegyületek mennyisége. Többek között ezeket a vegyületeket is felelősnek tartják a légszennyezésért, mivel a repülőgépek által kibocsátott koromból, valamint kőszénkátrányból is a levegőbe kerülhetnek, de bozóttüzek alkalmával is nagyobb mennyiség kerülhet a levegőbe. [4]

A benzol és a naftalin a inszekticid növényvédőszer gyártásából, faipari impregnálásból is kikerülhet a környezetbe [4]. A naftalint régen molyirtónak is használták, mára már ez háttérbe szorult. A benzol – rákkeltő hatásának ellenére, – sok reakciónál nem kikerülhető, ezért még mindig fontos szerves vegyipari alapanyag. Az iparágak, amelyek még használják: bőr-, elektronika-, gép-, irodaszergyártó-, sportszergyártó- és cipőipar. Ezekből az iparágakból adódó szennyezések adják az állandó szennyezettséget a környezetben. Tiszta

formájában az ólommentes üzemanyagban is jelen van, mivel oktánszámnövelő és kopásgátló hatású.

Benzolmérgezés szempontjából azok lehetnek érintettek, akik az üzemanyaggal rendszeresen érintkeznek, mint például a taxiskocok, a benzinkutasok, a gyári munkások. A gőzének belélegzése az, ami a leginkább veszélyes.

A vizsgált vegyületek – hatásukat tekintve – lehetnek mutagének és rákkeltők is, valamint okozhatnak többféle egészségkárosodást, úgymint sárgaságot, vese- és májproblémákat [3]. Ez annak is tulajdonítható, hogy a PAH vegyületek jellemzően hidrofóbok, így a zsírszövetekben felhalmozódhatnak, következésképpen pedig a táplálékláncban felfelé haladva egyre nagyobb mennyiségben lerakódhatnak az élőlények szervezetében [5]. Más értekezések szerint a rákkeltő hatást valójában a vegyületből enzimkatalizált oxidációval keletkező diol-epoxid váltja ki a genetikai anyag (DNS) alkilezésével.

A rákos megbetegedések szignifikáns részét alkotják a benzolmérgezésből származók. Jellemző betegségek, amiket okozhat: leukémia és altípusai, tüdő-, vese-, orr-, gyomorrák. A naftalin enyhén rákkeltő hatása ugyanakkor vitatott, mivel a kísérletek ellentmondanak egymásnak. Valószínűleg okozhat a véralkotókkal kapcsolatos anomáliákat, hályogos betegségeket. [4]

A policiklikus aromás szénhidrogének közül a nem-mutagén fenantrén toxicitása jelentős a sejtekre nézve. A kísérleti eredmények szerint 65 %-ban okozott halált, míg a többi nem-mutagén PAH összesen kevesebb mint 30 %-ban [6]. Az utóbbi évtizedben bebizonyították, hogy a PAH-ok teratogének is, vagyis fejlődési rendellenességet is okoznak magzati korban. A gyermekkorban is nagyobb a veszélye a rendellenesség kialakulása, mint felnőttkorban, mivel a gyermekek különösen fogékonyak az ebből adódó egészségkárosodásra. Ennek legfőbb oka az, hogy az ő szervezetük jobban koncentrálja a légszennyezést okozó vegyületeket, hiszen testtömegre leosztva sokkal jelentősebb lesz azok mennyisége, mint a felnőtteknél. Emellett a gyerekek sok időt töltenek a szabad levegőn, fizikailag aktívabbak. Ezek miatt sokkal nagyobb a kockázat az egészségkárosodásra, valamint megnöveli a későbbi életszakaszban a rák kifejlődését és genetikai elváltozást okozhat, így például mutációt vagy a testvér kromatidák kicserélődését. A PAH-ok kiválthatnak oxidatív stresszt, ennek megjelenése karcinogén folyamatokat idézhet elő. Sok

megbetegedésért lehet felelős ez az oxidatív stressz, amiről úgy gondolják, hogy már gyerekkorban megjelenik. Ezen kívül kimutatták, hogy a policiklikus aromás szénhidrogének megzavarhatják az antioxidáns védekező rendszert is, ami szintén komoly problémákhoz vezethet [7].

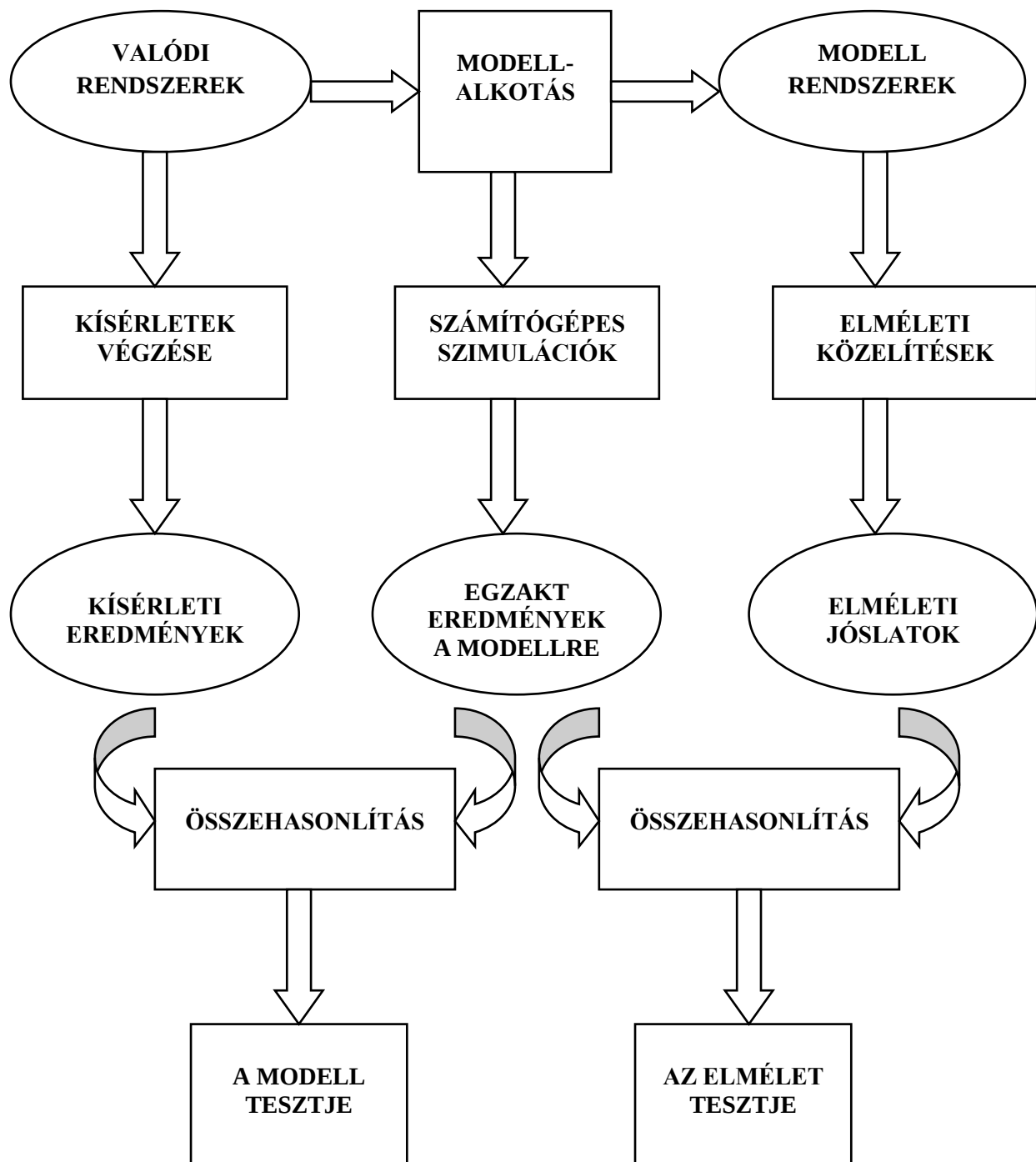
Korábban a troposzférában történő jégen való adszorpcióval kapcsolatban vizsgálatokat végzett Jedlovsky és Picaud csoportja többféle molekula – például a metanol [8], a benzaldehid [9], a formaldehid [10] és az acetaldehid [11] – viselkedésének felderítése érdekében. Ezen tanulmányok során nagykanonikus Monte Carlo szimulációval [12], valamint kísérleti úton is vizsgálták a rendszereket, és a két módszer eredményei jó egyezést, kis eltérést mutatattak. A metanol az általunk is alkalmazott szimulációs körülmények között a jégen monomolekulás réteget képezett, ahol kezdetben alacsonyabb telítettségi szintnél csak a metanol-víz (jég) kölcsönhatás, majd magasabb telítettségénél a metanol-metanol kölcsönhatás is fontos szerepet kapott. A benzaldehid erősebb képességet mutatott az adszorpcióra, mint a kisebb aldehidek: a formaldehid [10] vagy az acetaldehid [11]. Kisebb felületi borítottság mellett a benzaldehid molekulák alapvetően fekvő helyzetben, a jégfelszínnel párhuzamosan helyezkedtek el, azonban ahogy nőtt a telítettség, egyre nagyobb számban jelentek meg az aldehid-csoportjukkal a jég felé forduló molekulák is. Lényeges különbség, hogy ezek a vizsgált vegyületek képesek a hidrogénkötésre, míg az általam vizsgált kondenzált policiklikus aromás vegyületek szerkezetükből adódóan nem. Ezek a molekulák csak van der Waals-féle kölcsönhatásokat alakítanak ki egymással és a vízmolekulákkal a jégen történő megkötődés során.

### 3. A SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓK

A természettudományos kutatómunka folyamán a kutatók fő feladata a környezet és annak változásainak megértése, valamint az elméleti háttérének felderítése. A kutatók kezdetben kísérleteket végeznek annak érdekében, hogy jobban megfigyelhessék az adott rendszert vagy jelenséget, majd következtetéseket vonnak le és a többi természeti jelenséggel összehasonlítva párhuzamokat keresnek. Egy magasabb szinten már lehetőség van spekulációk felállítására is, majd egyre pontosabb modellekkel próbálják közelíteni a tapasztaltakat, ez pedig az absztrakt elméleti rész kibontakozásához vezet. Az elméleti és a kísérleti módszer kiegészíti egymást, és a kettő együttműködése teszi lehetővé az adott tudományág fejlődését.

A számítógépek és a számítástechnika rohamos fejlődésével lehetőség nyílt egy újabb megközelítés, a számítógépes szimulációk használatára is. Az utóbbi fél évszázadban a szimulációk szerepe megnőtt, és manapság már egyre több tudományágban ismerik fel az ez által a módszer által nyújtott lehetőségeket. Alapvetően az elmülethez áll közelebb, mivel elméleti modellrendszerből indul ki, de ugyanakkor ezt túlmenően képes a rendszer viselkedésének megfigyelésére. A szimulációkat végző ember tekinthető kísérletezőnek: a számítógép a berendezése, az eszköze, és egy elméleti modellrendszeren végez numerikus kísérletet.

A számítógépes szimulációk nagy előnye, hogy a megfigyeléseknek nem szab határt az, hogy az adott rendszer extrém körülmények között van. A kísérletek folyamán ugyanakkor az ilyen körülmények beállítása esetenként nehéz és költséges, vagy lehetetlen véghezvinni. Mindenképpen fontos, hogy ez a módszer az elméleti és kísérleti fázis kiegészítője, és nem helyettesítheti egyiket sem. Segítséget nyújt az elméleti jóslatokkal összevetve az elmélet tesztelésében, valamint a kísérletekkel összevetve a használt modellrendszerek helyességének bizonyításában, ellenőrzésében. A kísérlet és az elmélet tesztjében a számítógépes szimulációk helyét és szerepét az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra: A számítógépes szimulációk helye [13]

A számítógépes szimulációs módszerek a statisztikus mechanikai törvényszerűségek alkalmazásának legfontosabb eszközei közé tartoznak. A statisztikus mechanika elsődleges célja a makroszkopikus tulajdonságok számítása mikroszkopikus tulajdonságokból. A statisztikus mintavételezés során a mikroállapotok sokaságát a mintát alkotó kellően nagy számú mikroállapottal közelítjük, és ezen mintakonfigurációkon számítjuk az adott tulajdonságot, majd következtetünk a makroállapotra.

A hagyományos számítógépes szimulációs módszereknek két fő ága van: az egyik a molekuláris dinamika (MD), a másik a Monte Carlo (MC).

A molekuláris dinamika egy determinisztikus módszer, melynek során a mozgásegyenleteket minden részecskére felírjuk és megoldjuk kis (~1-2 femtoszekundumos) időlépésenként. A makroszkopikus mennyiségeket időátlagként kapjuk meg, és számíthatunk a helyfüggés mellett időfüggést is. Ez a koncepció egyszerűbb, mint az MC módszeré, ugyanakkor alkalmazása több számítási időt és nem utolsósorban több tárolási kapacitást igényel.

A Monte Carlo módszert az MD-nél részletesebben fogom tárgyalni a következő fejezetben, mivel munkám során ezt a módszert használtam.

## 4. A MONTE CARLO SZIMULÁCIÓ

A sztochasztikus, vagyis valószínűségszámításon alapuló Monte Carlo módszer legfontosabb jellemzője a statisztikus mintavételezés, melynek során a makroszkopikus mennyiségeket sokaságátlagként kapjuk meg. A mikroállapotok sokasága tulajdonképpen nem más, mint nagyszámú, ugyanolyan makroszkopikus állapotjelzőkkel leírható rendszerről készült pillanatfelvétel. Az egymás utáni mikroállapotok sorozata felfogható Markov-láncként, mely a sztochasztikus folyamatok legegyszerűbb modellje. A Markov-lánckok egyik fő tulajdonsága, hogy „nincs memóriájuk”, vagyis a következő állapot generálásához csak az adott, aktuális állapot ismerete szükséges, az előző nem. Ez jellemzi az egyensúlyi mikroállapotok sokaságát is, és ebből következik, hogy a nem-egyensúlyi rendszerek szimulációja hagyományos sztochasztikus módszerrel nem lehetséges, de új módszerekkel, már megoldható. Az MC szimulációk során – az MD szimulációkkal ellentétben – nem számolunk idő-, csak helyfüggést.

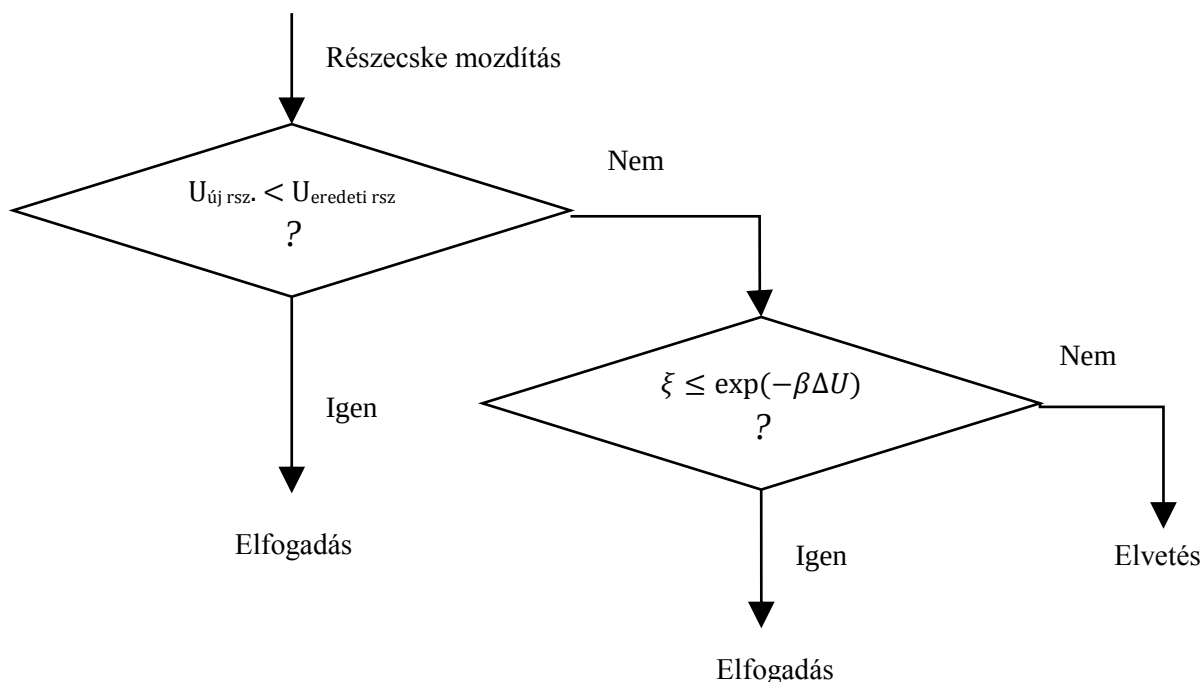
Az MD és az MC módszer között az ergodikus hipotézis teremt kapcsolatot, ami megköveteli, hogy mind a két módszer egyensúlyi rendszerekre ugyanazt az eredményt adja:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t) d\tau = \int A(\Gamma) f(\Gamma) d\Gamma,$$

**1. egyenlet**

ahol  $A$  az a mennyiség, aminek a várható értékét keressük;  $t$  az idő;  $\Gamma$  a fázistér egy pontját jelölő vektor,  $f(\Gamma)$  pedig az adott sokaság valószínűségi sűrűségfüggvénye.

A Monte Carlo szimuláció gyakorlati megvalósítása során a részecskemozdító lépés esetén egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét egy köré elképzelt, adott élhosszúságú dobozon belül elmozdítunk véletlen irányba és távolságra. Amennyiben a részecske nem gömbszimmetrikus, akkor még véletlenszerűen el is forgatjuk. Ezek után összehasonlítjuk az így kialakult rendszer belső energiáját ( $U$ ) az eredeti rendszer belső energiájával. Ezt a következő folyamatra is szemlélteti:



6. ábra: A részecskemozdítás elfogadása vagy elvetése

Ha ezáltal a lépés által az új rendszer energiája mélyebb lett, mint az eredeti rendszeré, akkor mindenképpen elfogadjuk a mozdítást, tehát a mozdítás sikeres. Ha ebben az új állapotban viszont nagyobb a rendszer energiája, mint az eredeti, mozdítás előtti rendszeré, akkor az  $\exp(-\beta \Delta U)$  mennyiséget egy 0 és 1 közé eső, egyenletes eloszlású  $\xi$  véletlen számmal hasonlítjuk össze. Ha  $\xi \leq \exp(-\beta \Delta U)$ , akkor az új állapotot elfogadjuk, ellenkező esetben elvetjük a generált állapotot. Ennek a lépésnek köszönhetően biztosítható a Boltzmann-faktor szerinti mintavételezés a konfigurációs térből [14]. Egy tapasztalati szabály értelmében úgy célszerű kijelölni az elmozdítás maximális nagyságát, hogy az azon belül végzett elmozdítások közül nagyjából minden harmadik-negyedik legyen sikeres. Ekkor kellő pontossággal letapogatható a fázistér, ugyanakkor a szimuláció belátható időn belül lefut [15].

Az állapotok a fent leírtak szerint történő elfogadása azzal a következménnyel jár, hogy ha nem egyensúlyi rendszerből és konfigurációból indultunk ki, akkor a rendszer el fogja érni az egyensúlyi állapotát. Mivel bizonyos valószínűséggel a rendszer energiájának növekedését is megengedjük, ezért tud fluktuálni az egyensúlyi állapot körül. Emiatt viszont valószínű, hogy a konfigurációs tér feltérképezése során nem fog megragadni a szimuláció egy-egy lokális energiaminimumban.

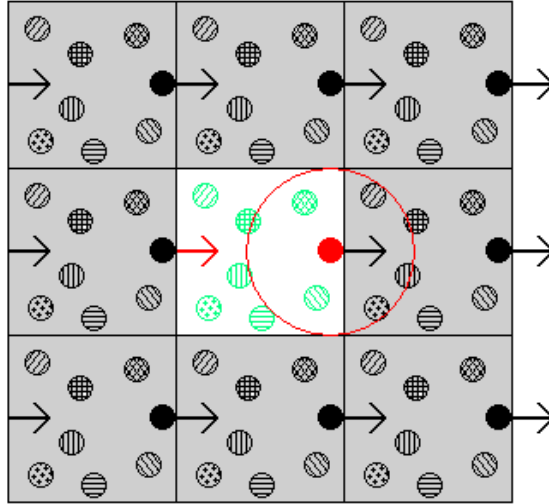
A szimuláció első szakasza az egyensúlyi szakasz, amely során a nem-egyensúlyi konfigurációból indulunk ki. Ekkor a rendszer energiája csökken, valamint a többi paraméter értéke is folyamatosan változik. Megfelelő lépésszám, vagyis elegendő idő után az összes számítható mennyiség egy adott érték körül fog fluktuálni. Ez jelzi, hogy a vizsgált rendszerben beállt az egyensúlyi állapot. Ekkor megkezdhető a mintakonfigurációk kigyűjtése, azaz a produkciós szakasz.

Fontosnak tartom, hogy tárgyaljam az MC módszer használata során felmerülő gyakorlati kérdéseket. A szimuláció megkezdése előtt létre kell hoznunk a kiindulási konfigurációt, vagyis egy véges élhosszúságú szimulációs dobozba beteszünk  $N$  darab részecskét.

A szimulált rendszerünk, illetve a doboz véges mérete miatt a rendszerben a határfelületen található molekulák aránya sokkal nagyobb a valós makroszkopikus rendszerekben tapasztaltakhoz képest, ezért a szimulációkban elvileg nem élhetünk a határfelületi effektusnak, a makroszkopikus termodinamikában bevetten alkalmazott elhanyagolásával. Ennek kiküszöbölésére úgynevezett periodikus határfeltételeket vezetünk be, vagyis a dobozt végtelenszer eltoljuk a tér minden irányába és az így kapott immár végtelen rendszeren végezzük el a szimulációkat.

A periodikus határfeltételeket során a szimulációs cellát ezért úgy kell megválasztani, hogy hézag- és átfedésmentesen töltsse ki a teret. Ennek következtében ugyanis, ha egy részecske kilép a cella egyik határán, akkor egyúttal be is lép a cella átellenes lapján. Ezáltal a részecskék gyakorlatilag egy végtelen rendszert alkotnak, de nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy ez a végtelen rendszer mesterséges periodicitással rendelkezik, (melyet a szimulációt követő analízis során ki kell küszöbölni).

A következő ábrán a színessel jelölt négyzet jelöli az alapidobozt, amelyet a saját eltoló képmásaival veszünk körül a periodikus határfeltételeknek megfelelően. A nyilak szemléltetik a doboz falán éppen átlépő részecske mozgását, a piros kör pedig a piros részecske párkölcsönhatásainak figyelembevételét mutatja.



**7. ábra: A alapdoboz az eltolt képmásaival**

Ezen alkalmazás további következménye, hogy így bármelyik részecske – mint középpont – köré képzelhető egy olyan cella, melyben egy részecske és eltolt képmásai közül csak egy, méghozzá a központi részecskéhez legközelebbi példány szerepel.

Egy adott részecskének a többi részecskével való (pár)kölsönhatását általában egy cellába írható legnagyobb  $R$  sugarú gömbbel, melynek közepén a kiválasztott részecske van, explicit módon vesszük figyelembe. Ez azért szükséges, hogy a részecskének az eltolt képmásával való kölcsönhatását már ne számítsuk. A távolságfüggő kölcsönhatások számolása így lényegesen egyszerűbb. Ilyen kölcsönhatás a Lennard-Jones potenciál, és a Coulomb-kölcsönhatás. A Lennard-Jones potenciált használjuk:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

**2. egyenlet**

ahol  $r$  a távolság,  $\epsilon$  és  $\sigma$  a Lennard-Jones potenciál paraméterei.

Ha a rendszerben lévő részecskék rendelkeznek töltéssel, akkor nem szabad megfeledkeznünk a Coulomb-kölcsönhatásról sem:

$$V_c(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_A q_B}{r},$$

**3. egyenlet**

ahol  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $q_A$  és  $q_B$  pedig az A illetve B típusú kölcsönható részecske töltése.

A számítási igény csökkentésének érdekében elhanyagolásokat kell tennünk. Ekkor a fenti kölcsönhatásokat nem minden esetben atompárra számítjuk ki explicit módon, hanem az adott atom köré írt R sugarú gömbön kívül elhanyagoljuk vagy valamilyen átlagos módon számítjuk őket.

Az elhanyagolás a gyorsan lecsengő Lennard-Jones kölcsönhatásnál nem okoz nagy pontatlanságot, de a Coulomb-féle kölcsönhatás esetében ez a levágás komoly hibát okozna, ezért valamilyen módon korrigálnunk kell. Az erre kidolgozott két legjelentősebb eljárás a reakciótér-korrekción [13, 16, 17] és az Ewald-összegzés módszere [13, 18, 19].

A reakciótér-korrekción során minden részecskének kiszámítjuk a Coulomb-törvény szerinti elektrosztatikus kölcsönhatását a levágási sugáron belüli szomszédjával, a sugáron kívüli résszel való kölcsönhatását pedig  $\epsilon_r$  relatív dielektromos állandójú kontinuummal való kölcsönhatásként vesszük figyelembe. Az Ewald-összegzésnél viszont az összes részecskével, illetve azok eltolt képmásaival való kölcsönhatást is figyelembe vesszük. A végtelen összegként adódó Coulomb-potenciál kiszámításához szükségünk van egy konvergencia összegzési technikára, amivel elérjük, hogy a vonzó és taszító potenciális energia járulékok felváltva történő összeadása révén véges értékhez konvergál az amúgy feltételeesen konvergencia összeg [13, 20]. A két módszer egyenértékű, ezt tömbfázisú víz esetében bizonyították [21].

A Monte Carlo szimuláció különböző sokaságokon történhet:

- kanonikus (N, V, T) sokaságon;
- izoterm-izobár (N, p, T) sokaságon;
- nagykanonikus ( $\mu$ , V, T) sokaságon.

A kanonikus sokaság azt jelenti, hogy a részecskeszám (N), a térfogat (V) és a hőmérséklet (T) állandó a szimuláció során. Az izoterm-izobár sokaság vizsgálatakor az előbbi esettel ellentétben a térfogat helyett a nyomás (p) lesz állandó a részecskeszám és a hőmérséklet mellett. A nagykanonikus sokaságon történő szimuláció esetében a részecskék

száma változhat, helyette a térfogat és a hőmérséklet mellett a kémiai potenciál ( $\mu$ ) lesz állandó.

Nagykanonikus sokaságon háromféle mozdítás történhet:

- 1) A rendszerben jelenlévő, véletlenszerűen kiválasztott molekulát mozgatjuk egyik helyről a másik helyre;
- 2) A dobozba véletlenszerűen szúrunk be egy molekulát;
- 3) A dobozból véletlenszerűen veszünk ki egy meglévő molekulát.

A második és a harmadik lépést azonos valószínűséggel végezzük.

A módszer előnye, hogy inhomogén rendszerek (felületek, membránok, fehérjék, nanocsövek stb.) esetén a rendszer egymástól elszigetelt részei között egyensúlyt tud biztosítani.

Azonban nehézségek is felléphetnek, mivel sűrű rendszerekben a részecske (molekula) hozzáadási lépés hatékonysága kicsi, nagyon ritkán lesz ez a lépés-típus sikeres; továbbá a kémiai potenciál értékének értelmes megválasztása is nagy körültekintést igényel.

### III. AZ ÁLTALAM VÉGZETT MUNKA

#### 1. AZ ELVÉGZETT SZIMULÁCIÓK

Az adszorpciós izoterma számításához a Monte Carlo módszert alkalmaztam nagykanonikus sokaságon. 200 K hőmérsékletet állítottam be, a doboz élei is rögzítettek és egymásra merőlegesek. Hosszuk:  $X=100 \text{ \AA}$ ,  $Y=35,926 \text{ \AA}$  és  $Z=38,891 \text{ \AA}$ . Azért ezeket a méreteket használtam, mert így pont egész számú vízmolekula fér el a rendszerben. Ezt a szimulációs dobozt a periodikus határfeltételeknek megfelelően körbevettem saját eltolt képmásaival. A vízmolekulák leírására a TIP5P modellt [22] használtam, melyekből 2880 darabot helyeztem el 18 rétegben. Ezeket a jégkristályokat úgy raktam a szimulációs dobozba, hogy hexagonális  $I_h$  jégmódosulatúak legyenek. A szimuláció lehetőséget ad arra, hogy a jégkristályt alkotó vízmolekulák mozogjanak.

A rendszer a jégkristályok mellett a kezdeti állapotban még két aromás molekulát is tartalmazott. Ezeknek koordinátáit és töltéseit egy irodalomban szereplő modell alapján írtam fel [23]. A molekulákra vonatkozó adatok:

$$\begin{aligned} R_{CC} &= 1.387 \text{ \AA}, & R_{CH} &= 1.087 \text{ \AA}, \\ \sigma_C &= 3.40 \text{ \AA}, & \sigma_H &= 2.60 \text{ \AA}, \\ \varepsilon_C &= 0.36 \text{ kJ/mol}, & \varepsilon_H &= 0.03 \text{ kJ/mol}, \end{aligned}$$

ahol  $R$  a kötések közti távolság,  $\sigma$  és  $\varepsilon$  a Lennard-Jones paraméterek (2. egyenlet).

A nagykanonikus sokaságon történő Monte Carlo szimuláció során a kémiai potenciál, a térfogat és a hőmérséklet állandó. A kémiai potenciált ( $\mu$ ) szimulációról szimulációra másként választottam meg, ezt pedig a  $B$  paraméteren keresztül tettem meg. A  $B$  és  $\mu$  összefüggése a következő [24]

$$\mu = k_B T \left( B + \ln \frac{\Lambda^3}{V} \right),$$

4. egyenlet

ahol  $k_B$  a Boltzmann-állandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet és  $V$  a rendszer térfogata.  $\Lambda$  pedig a de Broglie hullámhossz :

$$\Lambda = \frac{h^2}{k_B T \sqrt{2\pi m}}$$

5. egyenlet

ahol  $N$  a részecskeszám,  $h$  a Planck állandó és  $m$  egy részecske tömegét jelöli.

Először rövid futásokkal megkerestem azt a tartományt, ahol az adszorbeálódott molekulák száma ( $N$ ) már nem zérus. Ez után hosszabb szimulációkat végeztem. A  $B$  értékét mind a négy molekula esetében 0 és -35 között változtattam és ennek függvényében vizsgáltam az adszorbeálódó molekulák számát.

Az első  $10^8$ - $10^9$  lépés az egyensúlyi szakasznak felelt meg, és az utolsó  $2 \cdot 10^8$  lépés a termelési szakasznak. Az első szakasz változó hosszúságú volt, addig futottak a szimulációk, amíg a rendszer egyensúlya be nem állt. Ekkor a kapott átlagok egy érték körül fluktuáltak. Ezután következett a mindig  $2 \cdot 10^8$  lépésből álló termelési szakasz, amely során az átlag darabszámmértéket ( $\langle N \rangle$ ) kaptam meg.

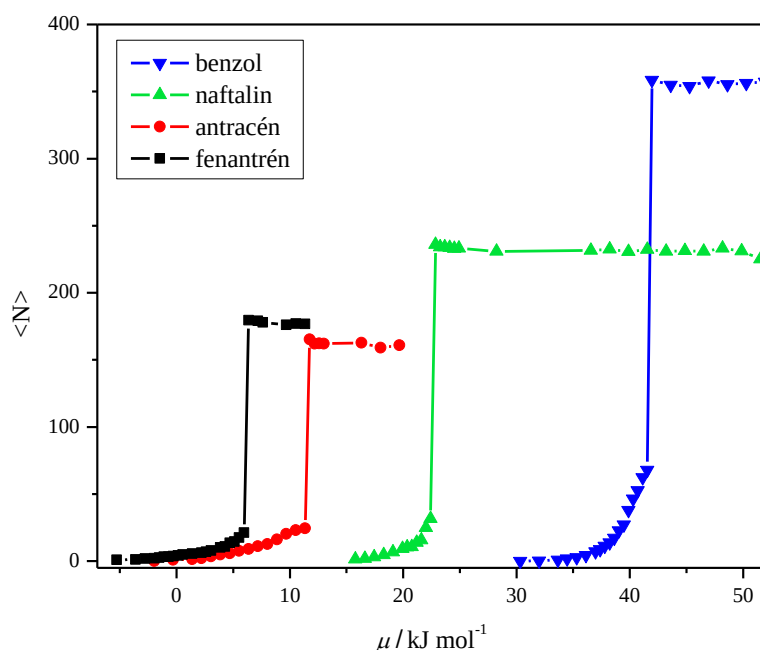
A mintakonfigurációk összegyűjtése a korábbi futtatásokhoz hasonlóan zajlott, ekkor a korábban végzett, már egyensúlyi helyzetben lévő rendszereken végeztem további 500 millió lépéses szimulációkat. A gyűjtést a különböző vizsgált aromás szénhidrogénenként négy-négy kémiai potenciál értéknél végeztem és minden esetben 2000 konfigurációt gyűjtöttem ki.

## 2. A KAPOTT EREDMÉNYEK

### a) ADSZORPCIÓS IZOTERMA

A B értékeket az előző fejezetben feltüntetett 4. egyenlet alapján számoltam át a kémiai potenciálra ( $\mu$ ). A 8. ábrán a kémiai potenciál függvényében ábrázoltam az adszorbeált molekulák darabszámát ( $N$ ). Minden pont egy-egy szimulációt jelent, amelyekben más-más a kémiai potenciált használtam, állandó térfogat és hőmérséklet mellett.

A 8. és 9. ábra jelölései: a kék fordított háromszögek a benzol, a zöld háromszögek a naftalin, a piros körök az antracén és a fekete négyzetek a fenantrén szimulációit jelentik.



**8. ábra:** Az adszorpciós izotermák

A görbéken látható egy-egy nagy ugrás, ez az adszorptívum molekulák lekondenzálását jelenti.

Egyik esetben sem látható úgynevezett plató kialakulása, mint a benzaldehidnél [9]. Abban az esetben ez azt jelentette, hogy egy nagyobb nyomás tartományban különösen stabil adszorpciós réteg alakul ki.

A következőkben megvizsgáltam, hogy a monoréteget feltételező Langmuir-modell mennyire illik az adatsorokra.

A felületi borítottság:

$$\Gamma = \frac{N}{2 \cdot X \cdot Y},$$

**6. egyenlet**

ahol N az adszorbeálódott molekulák darabszáma, X és Y a felület paraméterei és  $\Gamma$  a felületi borítottság.

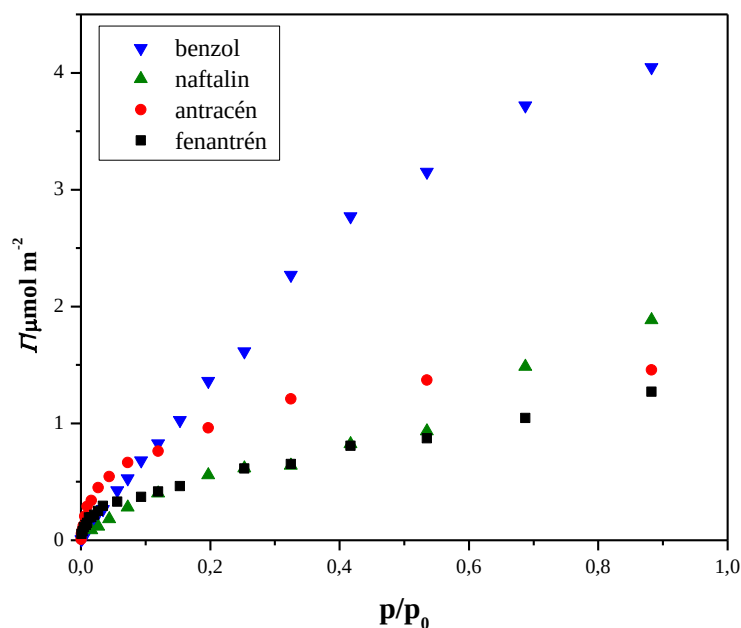
A relatív nyomás:

$$p_{\text{rel}} = \frac{p}{p_0} = \frac{e^B}{e^{B_0}},$$

**7. egyenlet**

ahol  $B_0$  a kondenzációhoz tartozó B érték. Ezek az értékek benzolnál: -7,125; naftalinnál: -18,375; antracénál: -24,875 és fenantrén esetén -28,125.

Ezek alapján ábrázoltam a felületi borítottságot a relatív nyomás függvényében, a korábban feltüntetett jelöléssel.



**9. ábra:** A felületi borítottság a relatív nyomás függvényében

Az izotermák értelmezésére szolgáló két legelterjedtebb modell a Langmuir és a Brunauer-Emmett-Teller (BET) modell. Ezek a fajlagos felület meghatározását is lehetővé teszik.

Feladatom során a Langmuir illesztést használtam, melynek feltételei:

1. A felület energetikailag homogén, vagyis az egyes adszorpciós centrumokhoz való kötődés ugyanolyan energiát igényel.

2. Nincsenek laterális, vagyis oldalirányú kölcsönhatások az adszorbeált molekulák között, azaz a felületi kötőhelyek véletlenszerűen töltődnek fel, mindaddig, ameddig van szabad hely a felületen.

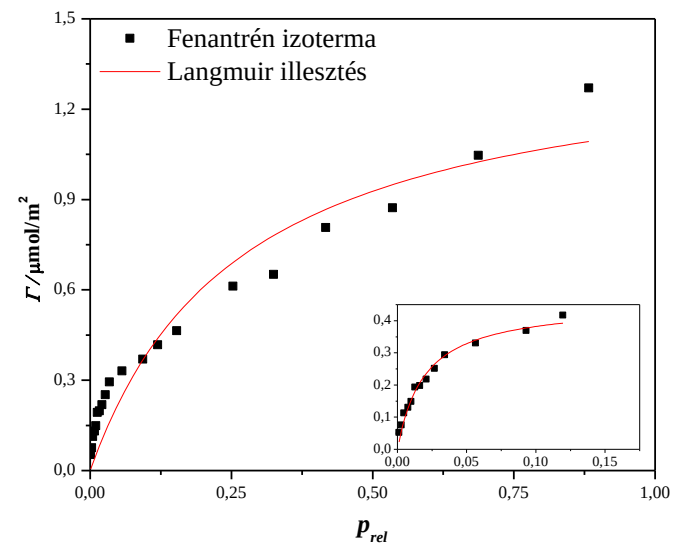
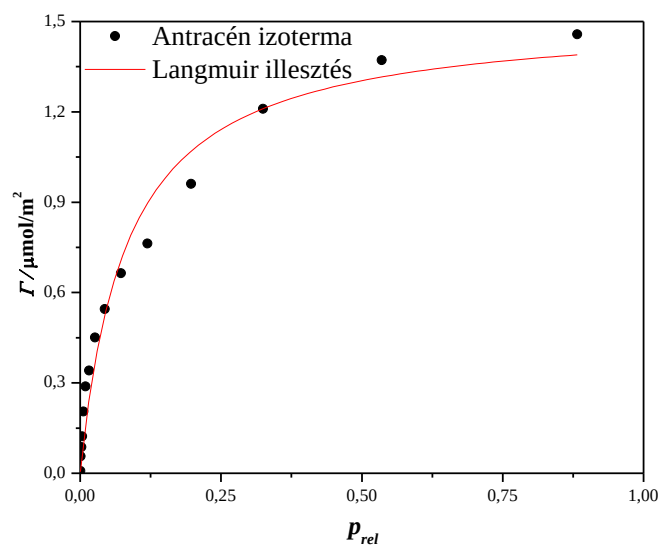
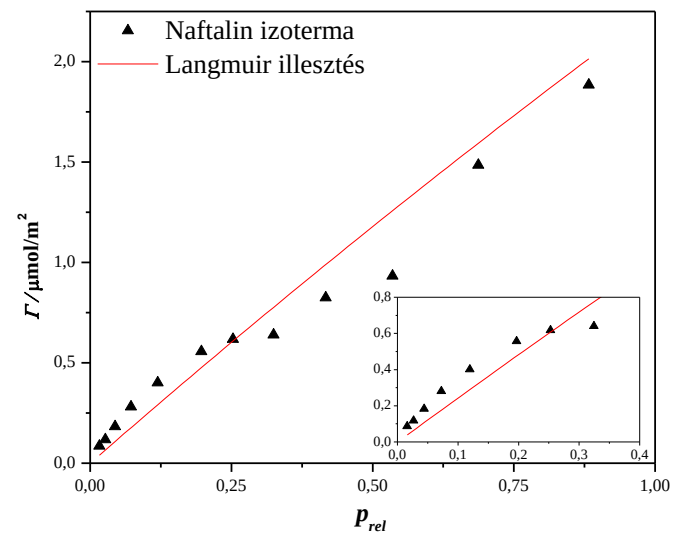
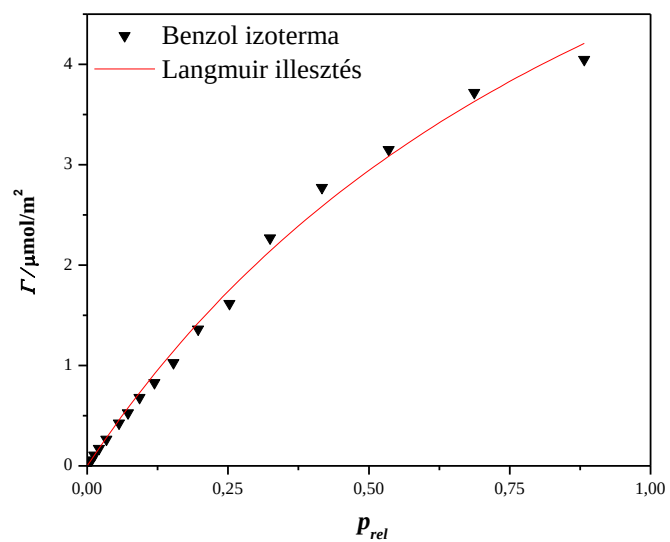
Az előző két pontból következik, hogy a kialakuló adszorpciós rétegnek egymolekulás vastagságúnak kell lennie. A Langmuir illesztések a 10. ábrán láthatóak.

Az adszorpciós izotermák alapján kiválasztottam négy-négy B, vagyis  $\mu$  értéket, ahol mind a négy molekula esetében a konfigurációk gyűjtését végeztem. Egy értéket a kondenzált, és hármat a nem-kondenzált rendszerek közül választottam. Ezeket a  $B_0$  értékekkel kibővítve a következő táblázatban foglaltam össze:

| Állapot | Benzol |               | Naftalin |               | Antracén |               | Fenantrén |               |
|---------|--------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|-----------|---------------|
|         | B      | $\mu$         | B        | $\mu$         | B        | $\mu$         | B         | $\mu$         |
|         | -      | <i>kJ/mol</i> | -        | <i>kJ/mol</i> | -        | <i>kJ/mol</i> | -         | <i>kJ/mol</i> |
| 1.      | -7.00  | 41.96         | -18.25   | 22.85         | -24.00   | 13.01         | -28.00    | 6.36          |
| 2.      | -7.25  | 41.55         | -18.50   | 22.43         | -25.00   | 11.35         | -28.25    | 5.94          |
| 3.      | -8.75  | 39.05         | -19.00   | 21.60         | -27.50   | 7.19          | -29.50    | 3.86          |
| 4.      | -9.75  | 37.39         | -20.00   | 19.94         | -29.50   | 3.86          | -31.50    | 0.54          |
|         | $B_0$  | $\mu_0$       | $B_0$    | $\mu_0$       | $B_0$    | $\mu_0$       | $B_0$     | $\mu_0$       |
|         | -      | <i>kJ/mol</i> | -        | <i>kJ/mol</i> | -        | <i>kJ/mol</i> | -         | <i>kJ/mol</i> |
|         | -7.125 | 41.76         | -18.375  | 22.64         | -24.875  | 11.56         | -28.125   | 6.15          |

1. táblázat: A mintakonfiguráció-gyűjtés során vizsgált rendszerek B paramétereit és a hozzájuk tartozó  $\mu$  érték

A további analíziseket a mintakonfiguráció-gyűjtések folyamán kapott konfigurációk adataival számoltam tovább.



10.ábra: Langmuir illesztés az izotermákra

## b) DARABSZÁMSŰRŰSÉG-PROFIL

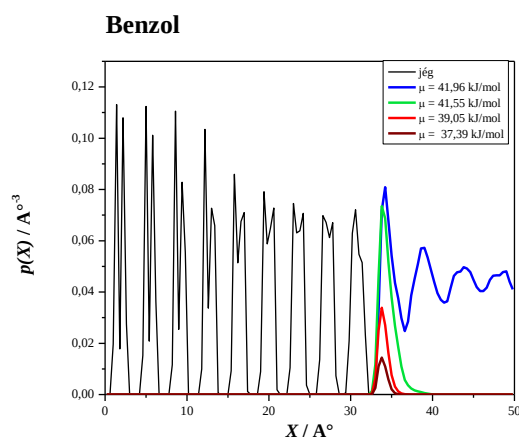
Az elmentett konfigurációkon először darabszámsűrűség-profilt számoltam. A sűrűségprofil meghatározásakor a teret, vagyis a szimulációs dobozt az X tengely mentén, Y és Z tengelyekkel párhuzamosan egyenlő dx vastagságú szeletekre osztottam fel, és megfigyeltem, hogy a részecskék hogyan oszlanak el, hány darab esik egy-egy szeletbe.

A profilokat szimmetrizáltam, vagyis a dobozban lévő két jégfelületre összeátlagoltam. Nem szimmetrizált profilt általában csak az egyensúly ellenőrzésére használjuk.

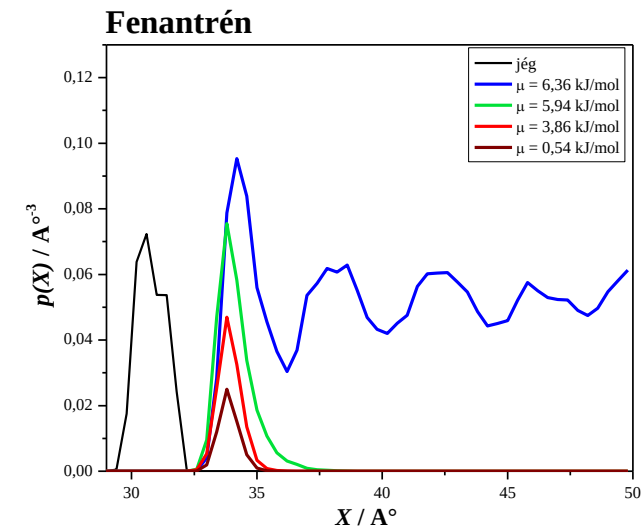
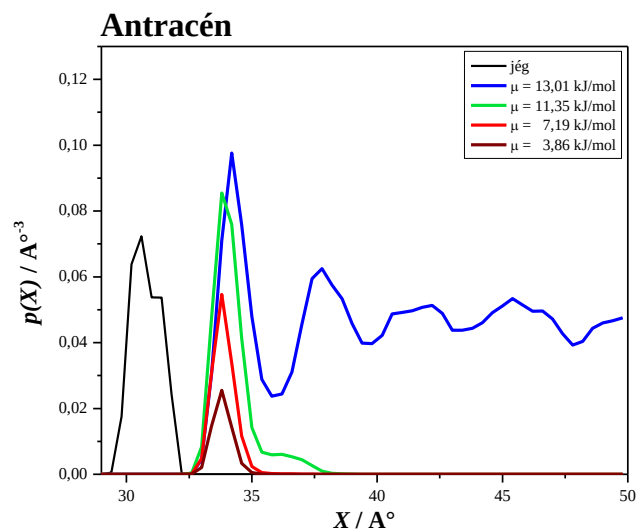
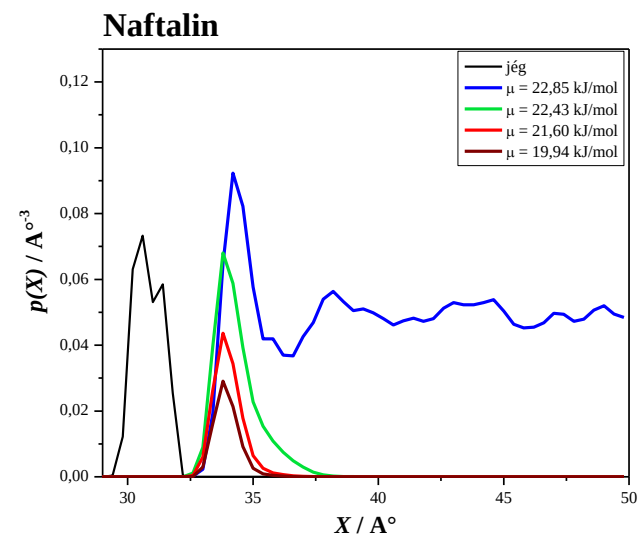
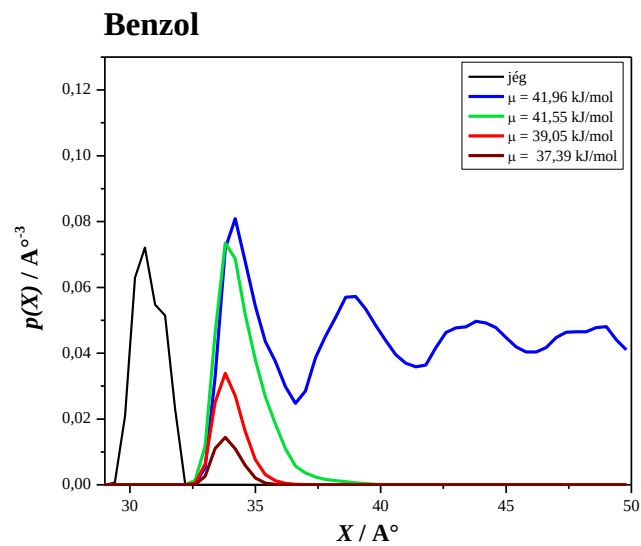
Kezdetben mindegyik esetben csak víz (jég) molekulák lesznek a vizsgált szeletekben. A 11. ábrán fekete – esetenként kettős – csúcsok mutatják a jégrétegek számát, ami a szimulációink esetében a szimmetrizált profilra kilenc. Az ábrákon látható jégrétegek távolságából jól látszik, hogy valóban szabályos kristályrácsot alkotnak. A további sűrűségprofilokon csak az utolsó jégréteg látható.

A molekula sűrűségprofiljának számolásához az egyes szeletekbe eső molekulák számított tömegközéppontját vettem figyelembe, míg a szénatomok sűrűségprofiljának esetében a molekula összes szénatomját, ami abba a szeletbe esik.

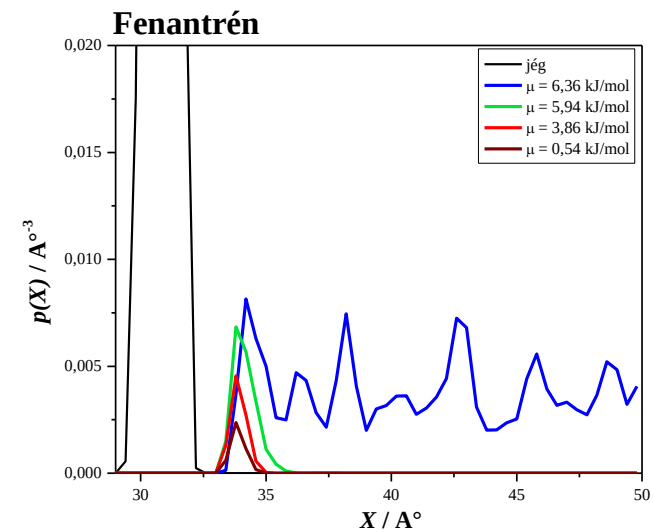
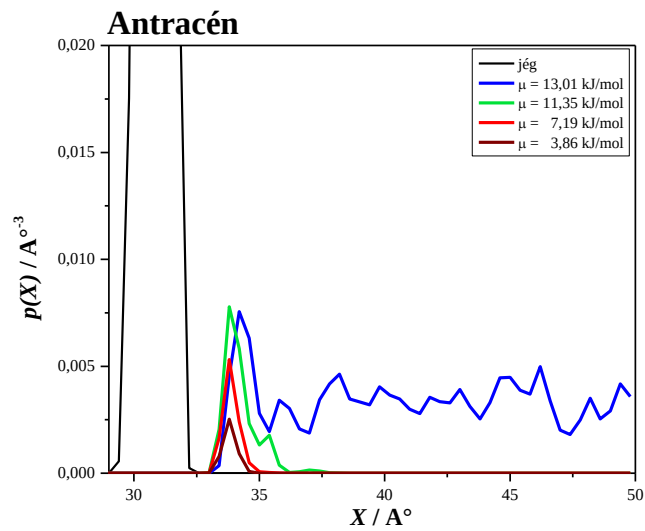
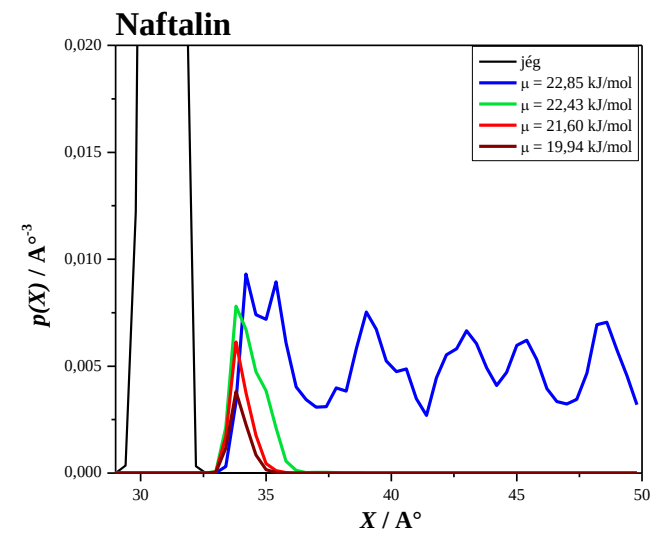
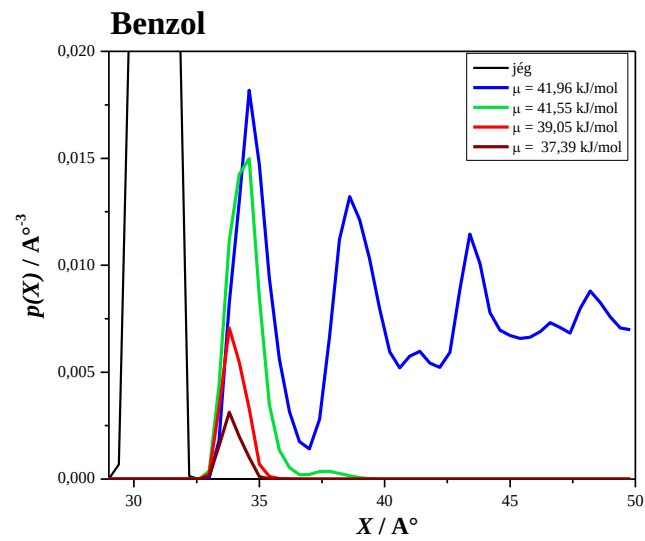
Az első táblázatban sorszámokkal feltüntettem a különböző B – vagyis  $\mu$  – értékhez állapotokat. Ezeket az állapotokat egységesen ugyanazzal a színnel tüntettem fel mindegyik aromás vegyület és ábra esetén. Az első állapotot, – mely a már lekondenzált állapotot mutatja, és a legnagyobb csúccsal rendelkezik – kék, a második állapotot zöld, a harmadik állapotot piros, míg a negyedik – a kondenzációtól legtávolabb esőt, amely a legkisebb csúccsal rendelkezik – barna színnel jelöltem.



**11. ábra: Darabszámsűrűség-profil a szénatomok száma alapján**

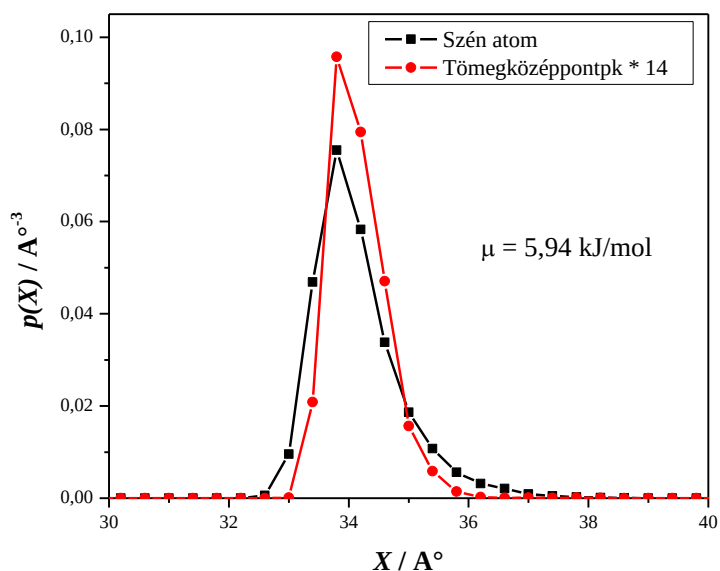


**12. ábra: Darabszámsűrűség-profil a szénatomok száma alapján, nagyítás**



13. ábra: Darabszámsűrűség-profil a tömegközéppontok alapján

A fenantrén molekula második állapotának példáján keresztül a tömegközéppontok és a szénatomok elhelyezkedése alapján számolt darabszámsűrűség-profilokat hasonlítottam össze a 14. ábrán. A tömegközéppontok tizennégyszeresét ábrázoltam, és piros körrel jelöltem, a szénatomokat fekete négyzettel.



**14. ábra:** A fenantrén darabszámsűrűség-profiljainak összehasonlítása

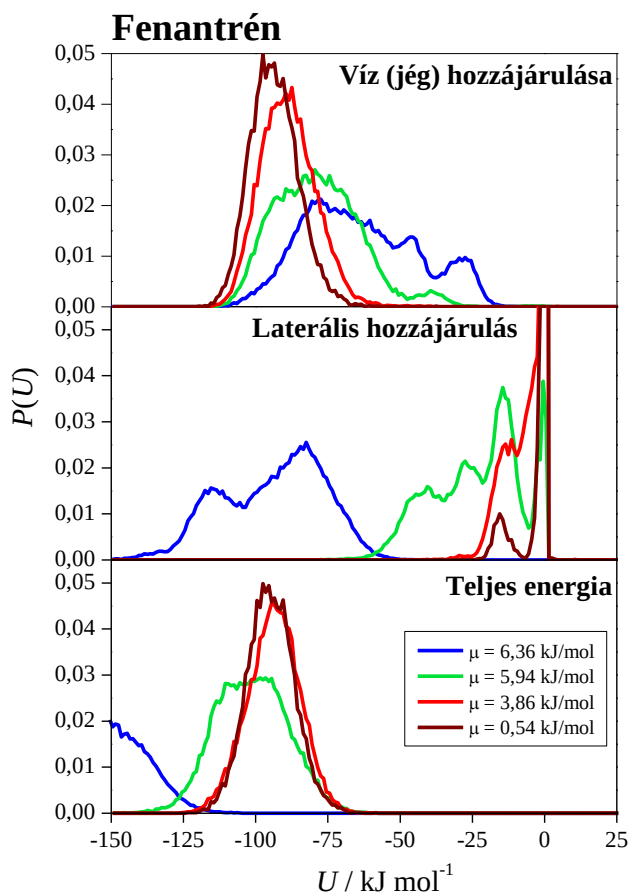
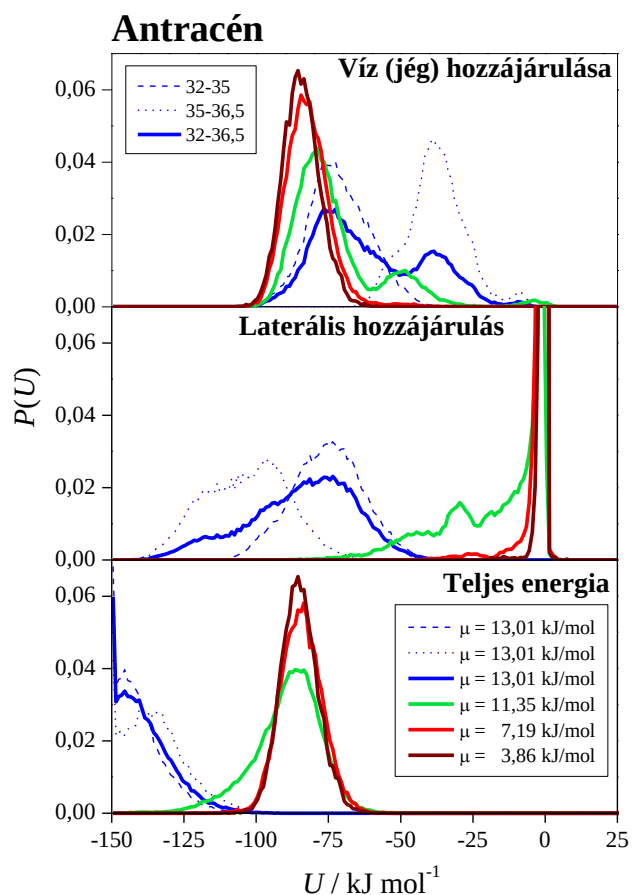
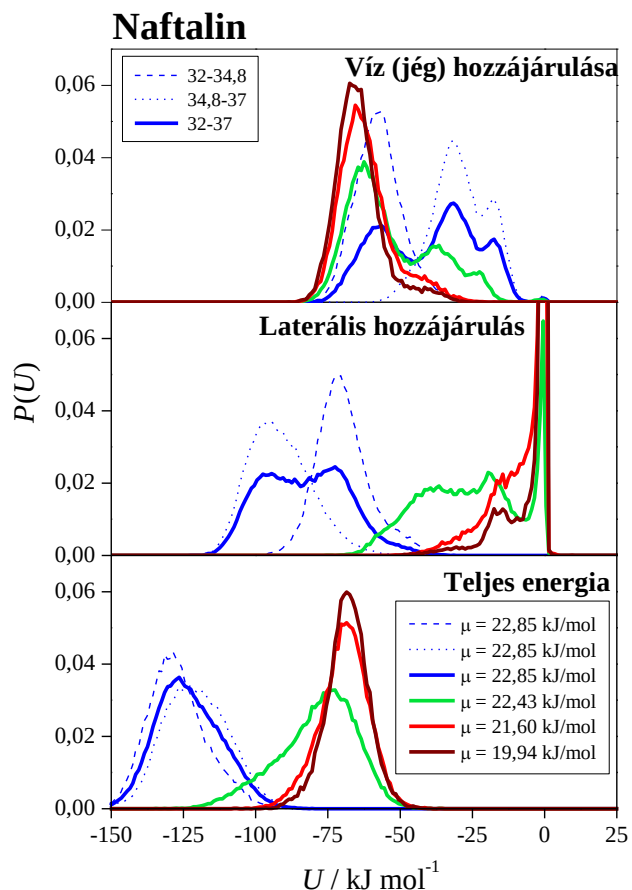
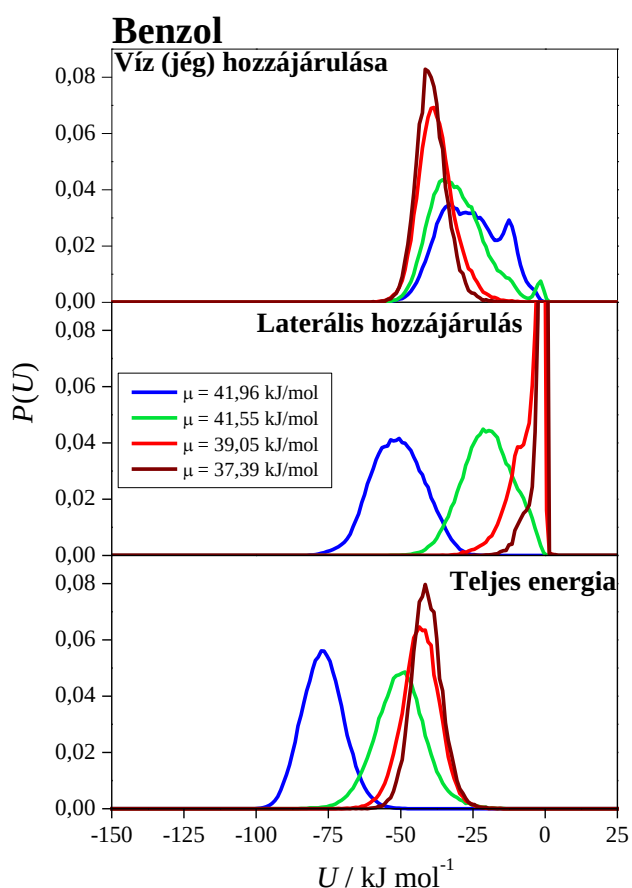
A csúcsok valóban ugyanahhoz az X értékhez tartoznak és jól látható, hogy egyik görbe sem teljesen szimmetrikus, nem teljesen adnak Gauss-eloszlást, de közelítenek hozzá.

c) ENERGIA ELOSZLÁSOK

A mintakonfigurációkon további számolásokat végeztem: kölcsönhatási energiákat számoltam az energia eloszlások számítása érdekében. Egy-egy adszorbeált molekula kölcsönhatását vizsgáltam a többi adszorbeált molekulával – ezt laterális kölcsönhatásnak nevezik, – valamint jéggel, és az egész rendszerrel. Ez utóbbi a teljes megkötődési energia, amely az előző kettő összege.

A darabszámsűrűség-profilok alapján meghatároztam a kondenzált első állapotot, hogy milyen X értéknél van az első csúcs vége, újraszámoltam csak erre a tartományra, és ábrázoltam, míg a másik három állapotot változatlanul hagytam. A naftalin és az antracén esetén ezt a tartományt két-két részre bontottam szét a darabszámsűrűség-profilokon látható csúcsok felhasadása miatt.

A benzolnál a csúcs 32-37 Å, a fenantrénál 32-36,5 Å között van. A naftalinnál 32-34,8 Å; 34,8-37 Å és 32-37 Å között, az antracénál 32-35 Å; 35-36,5 Å és 32-36,5 Å között számoltam újra. Az kapott eredmények ábrázolásakor ugyanazokat a jelöléseket használtam, mint az előző analízisnél, továbbá a tartományok első részét kék szaggatott vonallal, a második részét pontvonallal és a teljes csúcs alatti tartományt kék vonallal jelöltem.



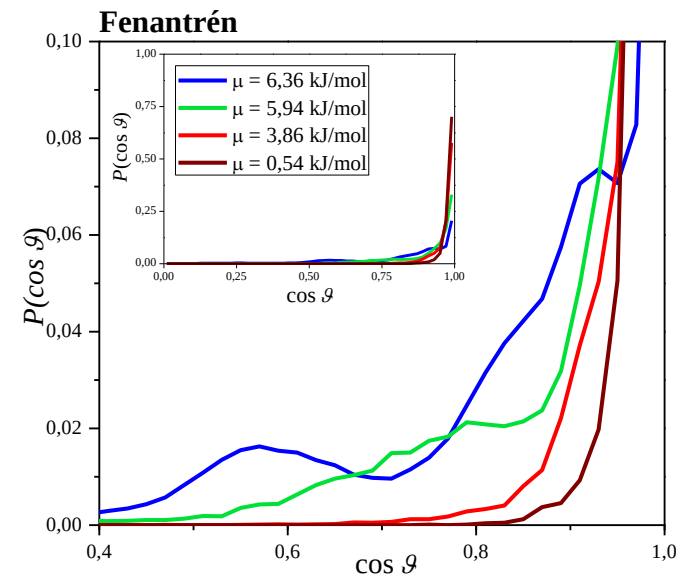
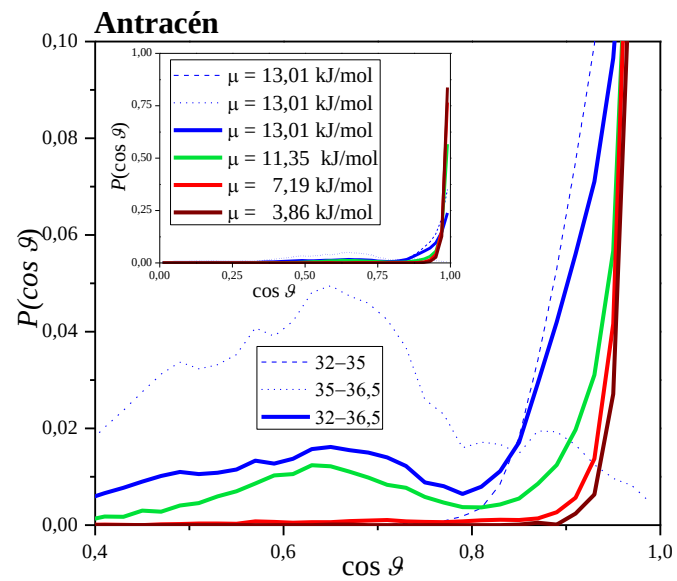
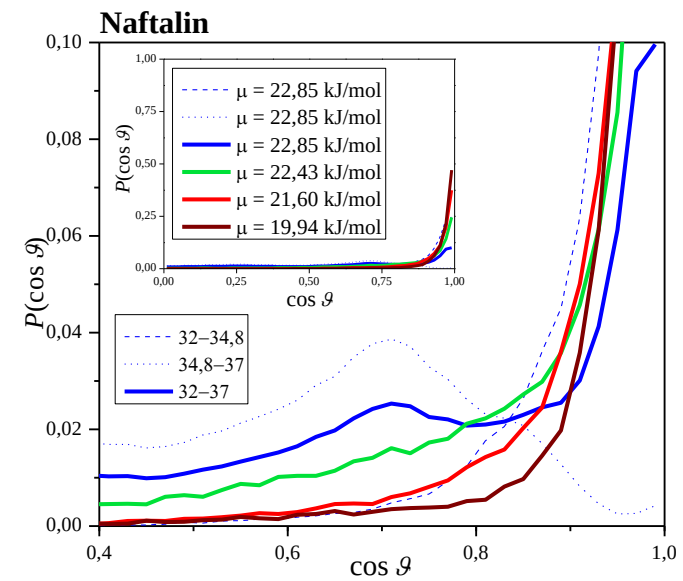
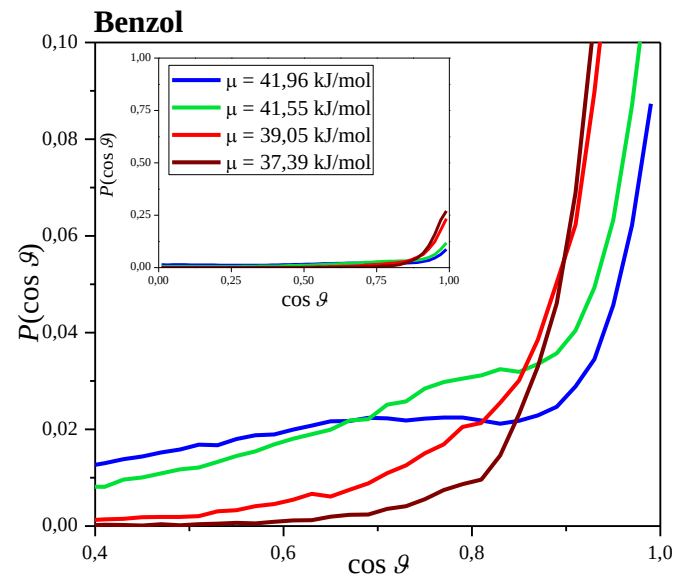
15. ábra: Energia eloszlások

#### d) FELÜLETI ORIENTÁCIÓ VIZSGÁLATA

A mintakonfigurációkon további számításokat végeztem: a felületi orientációs számításokat. A felületi orientáció vizsgálatakor az első lépés definiálni a vizsgált mennyiséget: a molekula normálisa és a jégfelület normálisa által bezárt szöget  $\vartheta$ -nak nevezzük és független változónak tekintjük. Ahhoz, hogy torzítatlan eloszlást kapjunk,  $\vartheta$  helyett annak koszinuszát,  $\cos(\vartheta)$ -t kellett figyelembe vennem.

A felületi orientáció vizsgálata arra szolgál, hogy képet kapjunk arról, hogy milyen helyzetet preferálnak az adszorbeálódó molekulák, hogy van-e elsődleges és másodlagos preferencia, a felülettel párhuzamosak-e a megkötődő molekulák.

Az eredmények ábrázolásakor ugyanazokat a jelöléseket használtam, mint a korábbi analíziseknél. Az első – kondenzált – állapotban az energia eloszlásokhoz hasonlóan a darabszámsűrűségprofil első csúcsa alapján újraszámoltam, és csak ezt a tartományt ábrázoltam, illetve két-két részre bontottam a naftalin és az antracén felhasadt csúcsait, és ezeket szaggatott- és pontvonallal jelöltem.



16. ábra: A felületi orientáció vizsgálata

### 3. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

Az adszorpciós izotermákat összehasonlítva látható, hogy minél nagyobb a molekula, annál kisebb kémiai potenciál értékeknél fog lekondenzálni. (8. ábra) Bár a fenantrén és az antracén szénatomszáma megegyezik, mégis a fenantrén hamarabb lekondenzál. Ez valószínűleg az alacsonyabb forrpontjával magyarázható. A felület nem telik be, amikor a kondenzáció megtörténik, ezt a 20. ábrán látható pillanatfelvétel is alátámasztja. Csak a kezdeti, kis relatív nyomásoknál illeszkedik szépen a Langmuir a pontokra. (10. ábra) Hasonlóság mutatkozik a naftalinnál, ahol a teljes szakaszon szintén nem illeszkedik jól a Langmuir egyenlet, csak kis relatív nyomásoknál.

A szénatomszámok alapján számolt darabszámsűrűség-profilokon is látszólag a nem-kondenzált rendszerek által adott csúcsok azonos  $X$  értékhez tartoznak, ez a 12. ábrából – amely 11. ábra nagyítása, – láthatóbbá válik: valóban a csúcsok egy és ugyanazon  $X$  értékhez tartoznak, viszont a kondenzált fázis első csúcsa már kis mértékben jobbra tolódik. Ennek a csúcsnak az eltolódása azzal magyarázható, hogy míg kezdetben fekvő helyzetben adszorbeálódnak a molekulák, a kondenzáláskor már megjelennek más orientációjú molekulák is. Ahogy közeledünk a kondenzációhoz, egyre aszimmetrikusabbak a görbék, de a csúcsok helyei csak a kondenzált – első – állapotban térnek el.

A tömegközéppontok alapján számolt darabszámsűrűség-profilokon az előző profilhoz hasonlóan a nem-kondenzált állapotokhoz tartozó csúcsok közel egy  $X$  értékhez tartoznak. Viszont itt a kondenzált – első – állapotban nagyobb eltérések is mutatkoznak: zajosak és a csúcsok felhasadnak, ami egy másik orientáció megjelenésére utal.

Az antracén esetén ismét látható a szénatomok darabszámsűrűség-profilján is feltűnő váll a kondenzálás előtti rendszerhez tartozó görbén, ez azonban jelentősebb, mint az előző esetben. Ez azzal magyarázható, hogy amennyiben egy molekula ferde helyzetben adszorbeálódik a jégfelszínen, akkor a szénatomjainak egy része a felülethez közelebb esik, ezért másik szeletben vesszük figyelembe, míg ha a tömegközéppontokat vesszük figyelembe, ez már mindenképpen eltér a többi fekvő molekula elhelyezkedéséhez képest.

Az is megállapítható, hogy a közel ugyanoda esnek mind a négy molekula esetében:  $X$  értéke körülbelül  $34 \text{ \AA}$ . Ez azt jelenti, hogy a szénatomok döntően ugyanolyan távolságban vannak a jégfelszíntől, ez akkor teljesül, ha a molekulák párhuzamosan a jégfelszínnel, fekvő

helyzetben adszorbeálódnak. Kezdetben ez a helyzet dominál, később azonban a naftalin és a fenantrén esetén is megjelenik az antracénhoz hasonlóan megjelenik egy második preferencia.

A 15. ábrán az energia eloszlásokat tüntettem fel. Kezdetben mind a négy molekulánál megfigyelhető, hogy a vízzel való kölcsönhatás adja a teljes kölcsönhatási energiát, ami viszont a kondenzációhoz közelebb eső rendszerekben egyre csökken. Ezzel ellentétesen a laterális járulékok, vagyis az aromás-aromás kölcsönhatások kezdeti értéke zérus, – mivel nincsenek közvetlen szomszédjai az adszorbeálódó molekuláknak, így a megkötődési energiát ekkor még teljes mértékben a víz hozzájárulása adja – és a kondenzációhoz közelebb eső rendszerekben megnő a mértékük, ezek adják a jelentős részét a teljes energiának. Ahogy közeledünk a kondenzációhoz, úgy egyre nagyobb lesz a telítettség is, már nem csak víz-PAH kölcsönhatások lesznek, hanem megjelenik az aromás-aromás közötti kölcsönhatás is, a jég hozzájárulása kis mértékben pozitív irányba tolódik el, míg a laterális hozzájárulás negatív irányba, összességében pedig mélyül a teljes megkötődési energia is. A Langmuir feltételei szerint nem lehet laterális kölcsönhatás, ezért amelyik molekulánál, amilyen állapotban megjelenik, ott megfigyelhetőnek kell lennie, hogy egyre nagyobb mértékben eltér a Langmuir illeszkedéstől.

Az is látható, hogy a teljes energia annál nagyobb, minél kisebb a molekula, illetve az antracénnek a totális energiája kis mértékben nagyobb fenantrénénál. A több gyűrűből álló molekuláknál megfigyelhetőek a kialakuló második csúcsok mind a víz, mind a laterális járulékok ábrázolásakor. Ezek egy második orientációt mutatnak: már nem csak párhuzamosan adszorbeálódnak a molekulák, hanem megjelennek a felülethez képest ferdén beállók is. A naftalinnál és az antracénál szembetűnően kettéválnak azok a csúcsok, ahol a felhasadás jelentős volt a tömegközéppont alapján számolt darabszámsűrűség-profilokon, és amelyeket a kondenzált – első – állapotban újraszámoltam.

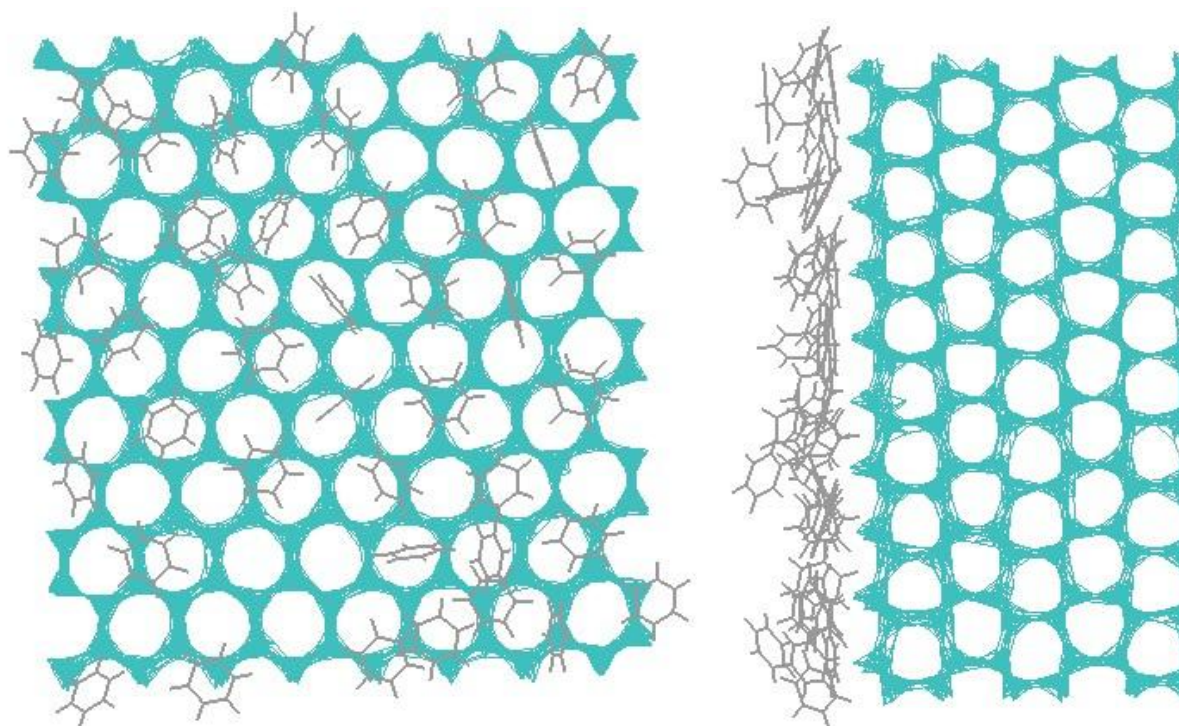
A felületi orientációs vizsgálatok (16. ábra) alátámasztják a korábbi feltételezéseket, miszerint a benzol kivételével a molekulák adszorpciója során megjelenik egy másodlagos preferencia is a fekvő, felülettel párhuzamos helyzet mellett. A benzolnál nem egyértelműen kivehető második a csúcs megjelenése, de mindenképpen megjelennek ferdén elhelyezkedő molekulák.

A naftalinnál és az antracénél egy lokális maximum látható a kondenzációhoz közeli rendszer görbéjén. Ez a második preferencia megjelenését mutatja, de ugyanúgy a  $\cos(\theta) = 1$  körül fellépő maximum fogja adni az elsődleges preferenciát.

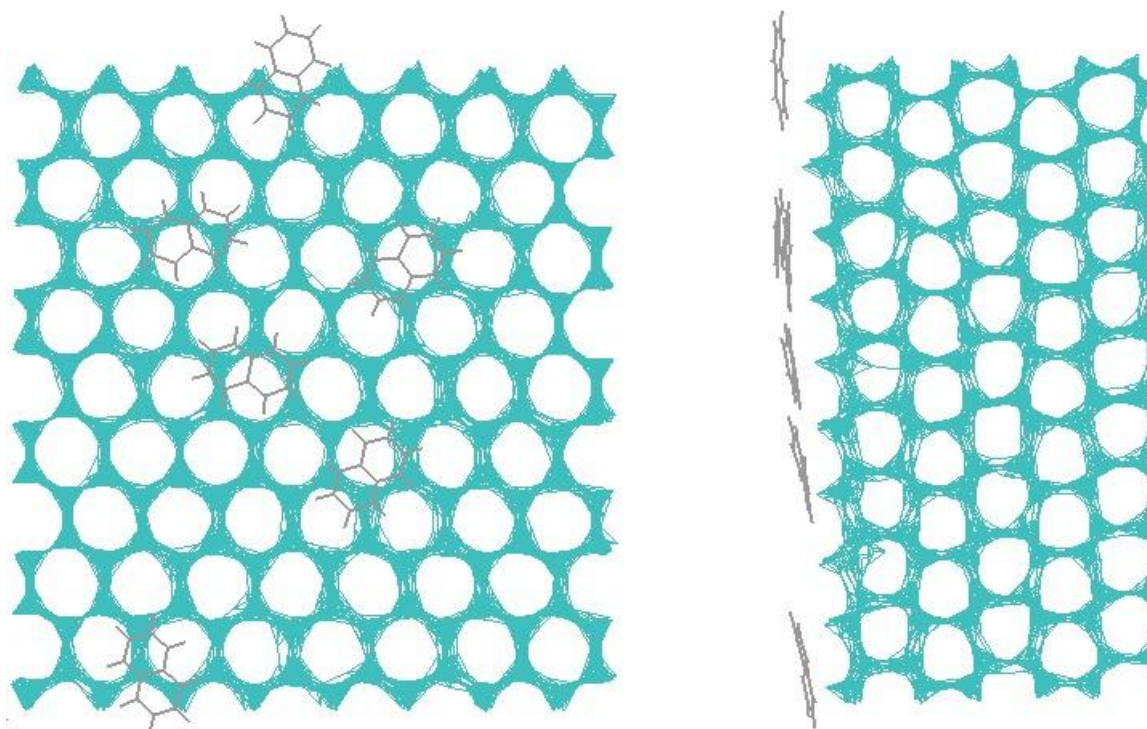
A fenantrén esetében a kondenzációhoz közeli rendszerhez tartozó görbe eltér a kondenzációtól távolabb eső rendszerek görbéjétől, de hasonlóan monoton nő. Ez azzal magyarázható, hogy a kondenzációhoz közeli rendszerben a telítettség növekedésével ugyanúgy a fekvő helyzetet preferálják a molekulák, megmarad az erős preferencia, ugyanakkor a felület telítődése miatt megjelennek a fekvő helyzet mellett más orientációjú molekulák is.

Alapvetően mind a négy molekula a fekvő pozícióra, vagyis a felülettel párhuzamos elhelyezkedésre törekszik, de a helyek betöltődésével megjelennek az ettől eltérő ferde helyzetű molekulák is. Az elsődleges preferencia és a másodlagos orientáció megjelenése az előző számolások eredményeivel és a következtetéseivel megegyezik

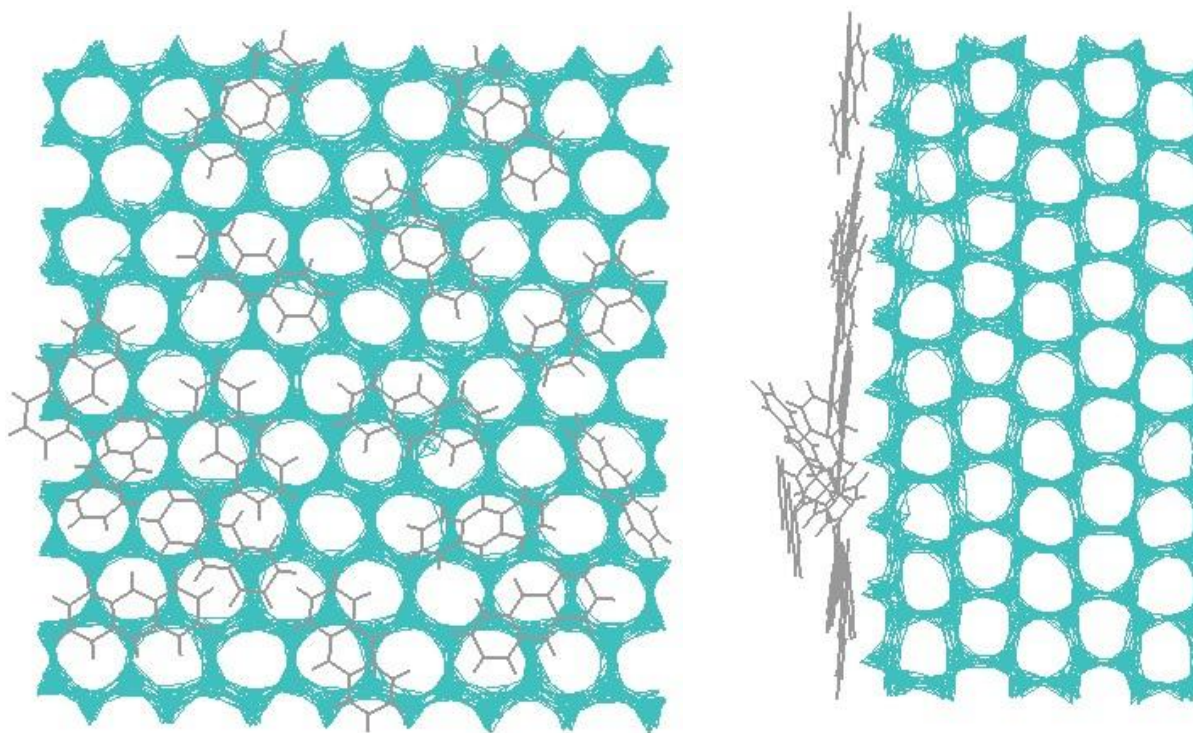
Az előbbi állítások alátámasztásaként a számolások eredményei mellett a következő 17.-20. ábrán pillanatfelvételeket tüntettem fel, melyeket a kondenzáció előtti rendszerekről készítettem. Egy-egy felülnézeti és egy-egy oldalnézeti ábrát is beszúrtam, hogy láthatóbbá tegyem a különbségeket és hasonlóságokat négy aromás molekula adszorpciója között.



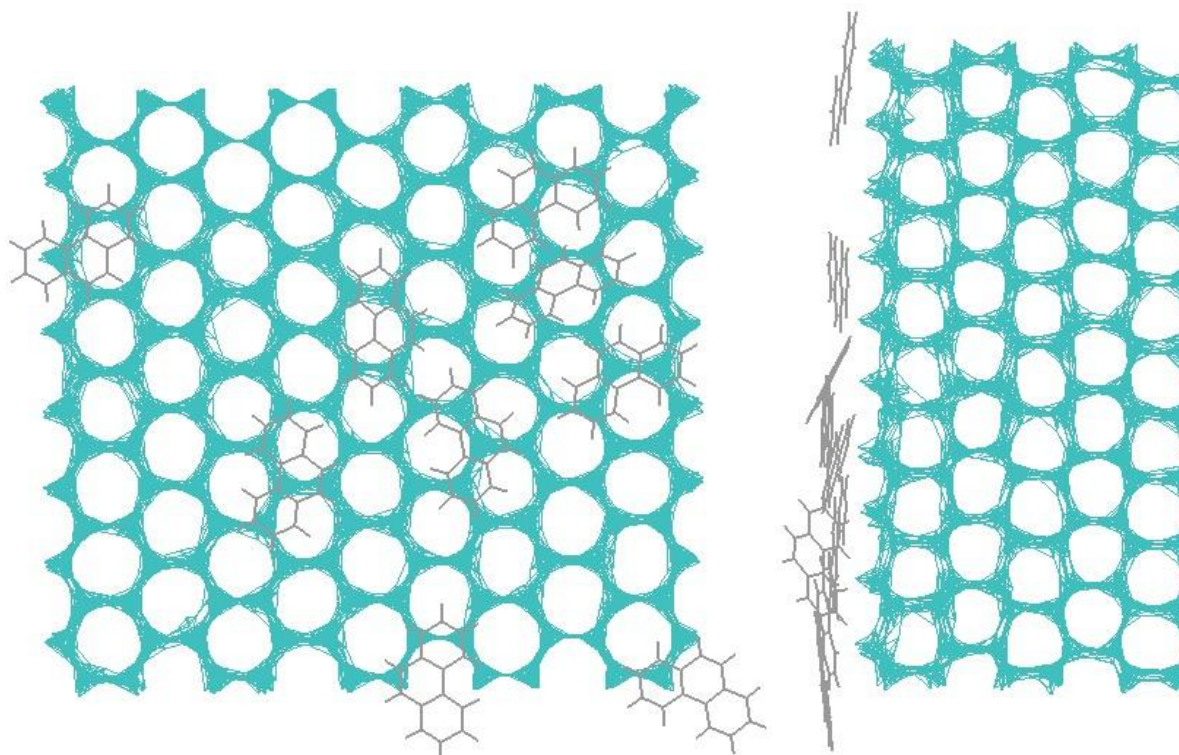
**17. ábra:** Pillanatfelvétel a benzol jégfelületen történő adszorpciójáról ( $\mu = 41,55$  kJ/mol)



**18. ábra:** Pillanatfelvétel a naftalin jégfelületen történő adszorpciójáról ( $\mu = 22,43$  kJ/mol)



**19. ábra:** Pillanattfelvétel az antracén jégfelületen történő adszorpciójáról ( $\mu = 11,35 \text{ kJ/mol}$ )



**20. ábra:** Pillanattfelvétel a fenantrén jégfelületen történő adszorpciójáról ( $\mu = 5,94 \text{ kJ/mol}$ )

## IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során négy aromás molekula, – a benzol, a naftalin, az antracén és a fenantrén – jégfelületen való adszorpcióját vizsgáltam számítógépes szimulációs módszerekkel. Különböző kémiai potenciálú rendszerek szimulációjának segítségével össze tudtam állítani az adszorpciós izotermákat, majd a kijelölt rendszereken a további számításokhoz szükséges mintakonfiguráció-gyűjtést végeztem.

A mintakonfigurációkon számítottam az aromás molekulák tömegközéppontjainak és szénatomjai számának alapján számolt darabszámsűrűség-profilját, a megkötődési energiák eloszlását, valamint a felületi orientációt. Az elvégzett különböző vizsgálatok eredményei alapján levont következtetések nagymértékben egyeztek egymással.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a naftalin és a fenantrén esetén a kondenzáció a teljes felületi borítottság elérése előtt következik be, míg a benzol és az antracén képes a kondenzációhoz közeli állapotban telített monoréteg létrehozására a jég felületén. A molekulák a fekvő, a felszínnel párhuzamos helyzetet preferálják, viszont a szerkezetükből adódóan ferde elhelyezkedés is megjelenik másodlagos preferenciaként. Ezeket az eredményeket az orientációs vizsgálat mellett az energia eloszlások, – valamint a rendszerekről készült pillanatfelvételek is igazolják. Terveink között szerepel, hogy olyan kutatócsoporttal vegyük fel a kapcsolatot, akik elvégzik a valódi kísérletet a négy aromás szénhidrogénnel, hogy összevethessük a szimulációk eredményeit az ilyen formán kapott eredményekkel.

További terveim közé tartozik, hogy pontosítsam, bővítsem ennek a munkámnak az eredményeit, valamint újabb szimulációkat végezzek hasonló körülmények között további molekulákra, – például hidrogén-cianidra, – amelyek szintén a környezetszennyezésért és az egészségkárosodásért felelősek lehetnek. Ez által talán pontosabb képet kapunk ezen szennyező anyagok adszorpciójáról, és környezetszennyező hatásáról.

## V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Dong, T.T.T.; Lee, B.-K.: *Chemosphere* 74 (**2009**) 1245-1253
- [2] Korchewiec, B.; Corvis, Y.; Viitali, T.; Feidt, C.; Guiavarch, Y.; Corbier, C. and Rogalska, E.: *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 13518-13531
- [3] Durant, J.L.; Busby, W.F.Jr.; Lafleur, A.L.; Penman, B.W.; Crespi, C.L.: *Mutation Research* 371 (**1996**) 123-157
- [4] [www.iarc.fr](http://www.iarc.fr) International Agency for research on cancer (2012.11.04.)
- [5] Singh, V.K.; Patel, D. K.; Jyoti; Ram, S. ; Mathur, N.; Siddiqui, M. K. J.: *Clinical Biochemistry* 41 (**2008**) 152-161
- [6] Heymsfield, A.J.; Sabin, R. M. J. *Atmos. Sci.* **1989**, 46, 2252
- [7] Hoyle, C.R.; Luo, B. P.; Peter, T. J. *Atmos. Sci.* **2005**, 7, 2568
- [8] Jedlovsky, P.; Pátray, L.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; von Hessberg, P. and Crowley, J. N., *J. am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15300-15309
- [9] Petitjean, M.; Hantal, Gy.; Chauvin, C.; Mirabel, P.; Calvé, S.; Hoang, P. N.M.; Picaud, S.; and Jedlovsky, P., *Langmuir* **2010**, 26(12), 9596-9606
- [10] Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem Phys*, **2002**, 4, 5270
- [11] Hudson, P. K.; Zondlo, M. A.; Tolbert, M. A. J. *Phys Chem. A* **2002**, 106, 2882
- [12] Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem Phys*, **2002**, 4, 5270
- [13] M. P. Allen, D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, (Claredon Press, Oxford, 1987)

- [14] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
- [15] M. Neumann, O. Steinhauser and G.S. Pawley, *Mol. Phys.* **52**, 97 (1984)
- [16] J. A. Barker and R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, 789 (**1973**)
- [17] M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **82**, 563 (**1985**)
- [18] S. Nosé and M.L. Klein, *Mol Phys.* **50**, 1055 (**1983**)
- [19] P.P. Ewald, *Ann. Phys.* **21**, 1087 (**1921**)
- [20] A. Baranyai, R. Schiller: *Statisztikus mechanika vegyészeknek* (Akadémia Kiadó, Budapest, 2003)
- [21] M. Neumann, O. Steinhauser and G.S. Pawley, *Mol. Phys.* **52**, 97 (**1984**)
- [22] M. Mahoney, W. L. Jørgensen *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (**2000**)
- [23] URL: <http://www.molecular.cz/~vacha/download.htm>
- [24] D. J. Adams *Mol. Phys.*, **29**, 307 (**1975**)