

ÖSSZEFOGLALÁS

Az értekezésben bemutatott legfontosabb tudományos eredmények az alábbiakban foglalhatók össze.

A víz vizsgálatával kapcsolatos eredmények:

1. Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimuláció segítségével meghatároztuk a polarizálható Brodholt-Sampoli-Valauri (BSV) vízmodell [33] gőz-folyadék egyensúlyi görbét és kritikus pontját.
2. A víz hidrogénkötéses szerkezetének a hőmérséklet emelkedésével bekövetkező torzulásait többféle vízmodellel végzett szimuláció, valamint neutronszerkezeti kísérletek [102] alapján végzett fordított (Reverse) Monte Carlo (RMC) számítás segítségével is vizsgálva megállapítottuk, hogy
 - a vízmolekulák még a kritikus pont fölött is jelentős számú hidrogénkötést képesek szomszédokkal létesíteni;
 - a hőmérséklet emelkedésével a hidrogénkötések fokozatosan megnyúlnak, azaz a kötést alkotó O és H atomok átlagos távolsága megnő. Ezt a kísérletileg is megfigyelt [102] tény azonban az általunk vizsgált vízmodellek közül csak a polarizálható modellek képesek reprodukálni. Mivel a hidrogénkötések ezen megnyúlása nem jár a kötésben részt vevő két O atom átlagos távolságának változásával, ebből következően együtt jár viszont a hidrogénkötésben részt vevő atomok lineáris elrendeződésének torzulásával (azaz a lineáris elrendeződés preferenciájának gyengülésével), a hidrogénkötések hőmérséklet hatására történő megnyúlását azzal magyaráztuk, hogy a molekulák erőteljesebb hőmozgása folytán a H-donor molekula O-H kötése egyre jobban képes kitérni a hidrogénkötés tengelyétől;
 - a molekulák hidrogénkötéses szomszédainak a központi molekula körül preferált tetraédres elrendeződése már legalább 150-200 K-nél a kritikus hőmérséklet alatt megszűnik. Mindez alapvetően a H-donor szomszédoknak tudható be, mivel elsősorban ezen szomszédok központi molekulához viszonyított helyzete válik a hőmérséklet emelkedésével egyre rosszabbul meghatározottá.

3. A vízmolekulák egész rendszerre kiterjedő, perkoláló hidrogénkötéses hálójának a hőmérséklet emelkedésével történő szétesését a nempolarizálható SPC/E vízmodell [149] segítségével végzett szimulációk alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy

- a kritikus pont alatt ez a háló a forrponi görbe mentén esik szét;
- a kritikus pont fölött a molekulák egész rendszerre kiterjedő hidrogénkötéses hálójának szétesése két lépésben megy végbe. A valódi perkolációs küszöbnek tekinthető első lépésben a rendszer egészére kiterjedő háló mezoszkopikus méretű klaszterekre esik szét. E klaszterek tipikus méretéről csak annyit állapíthatunk meg, hogy az biztosan 1000 molekula fölött van, hiszen az 1000 részecskét tartalmazó szimulált rendszerünkben még a szimulációs doboz egészére kiterjedtek. A második lépésben ezek a mezoszkopikus klaszterek esnek szét néhány molekulából álló hidrogénkötéses oligomerekké. A szétesés e második lépése a forrponi görbe kritikus ponton túli meghosszabbítása mentén következik be, míg az első lépésnek megfelelő, valódi perkolációs küszöbön lévő állapotokat összekötő görbe a p - T fázisdiagramon ennél nagyobb nyomásokon halad.

4. Megállapítottuk, hogy a polarizálható BSV vízmodell a víz sűrűséganomáliáját kvantitatívan, ± 5 K pontossággal, míg a hőkapacitás és az izoterm kompresszibilitás anomáliáját kvalitatívan képes reprodukálni.

5. A polarizálható BSV modellel végzett szimulációk alapján molekuláris szintű értelmezését adtuk a víz sűrűséganomáliájának. Eszerint a hőmérséklet emelkedése két, a rendszer sűrűségét ellentétesen befolyásoló hatást vált ki. A részecskék hőmozgásának erősödése – a normális viselkedésű rendszerekhez hasonlóan – a sűrűség csökkenése irányába hat. Ugyanakkor a molekulák hidrogénkötéses hálójában hidrogénkötések szakadnak föl, ami a háló szerkezetének torzulásához vezet. Ezáltal megnő a molekulák körül a nem tetraédesen koordinálódó, intersticiális szomszédok aránya. Mivel ezek az intersticiális szomszédok a tetraédes pozíciók helyett a többi molekula által alkotott tetraédes háló üregeiben helyezkednek el, arányuk növekedése a részecskék kompaktabb elrendeződését teszi lehetővé, vagyis a sűrűség növekedésének irányába hat. E két ellentétes hatás eredője a víz sűrűségének a hőmérséklet függvényében mutatott maximuma.

6. A túlhűtött víz anomális tulajdonságainak okait a polarizálható BSV modellel végzett szimulációk alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy a BSV vízmodell maximális sűrűséghez különböző nyomásokon tartozó hőmérsékleteket a p - T síkon összekötő (Temperature of Maximum density, TMD) görbéjének a lefutása -32 bar nyomáson megfordul, a görbe e ponttól a nyomás további csökkenésével alacsonyabb hőmérsékletek felé halad tovább. A TMD görbe ilyen lefutása egyértelműen ellentmond a túlhűtött víz anomáliáit értelmező egyik lehetséges elméletnek, a stabilitási határ sejtésnek (Stability Limit Conjecture, SLC) [143,144], összeegyeztethető viszont a vele konkurrens folyadék-folyadék fázisátmenet elméletével [108]. Ez utóbbi elméletnek legalábbis a BSV vízmodellre helytálló voltát Gibbs sokaságon végzett Monte Carlo szimulációk segítségével igazoltuk. Ennek során megállapítottuk, hogy túlhűtött állapotban a BSV vízmodellnek nem is kettő, hanem legalább három különböző folyadékfázisa létezik, az e fázisok közötti fázisátmenetek egyensúlyi görbéi két különböző folyadék-folyadék kritikus pontban érnek véget, melyek közül a második átmenethez tartozó hőmérséklete a magasabb, valamint hogy kellően alacsony hőmérsékleten a legkisebb sűrűségű folyadékfázis a gőzfázishoz képest is metastabillá válik.

A folyékony hangyasav vizsgálatával kapcsolatos eredmények:

7. Folyékony hangyasav tulajdonságainak leírására kifejlesztettünk egy merev, nem polarizálható, öt kölcsönhatási helyet tartalmazó, Lennard-Jones és ponttöltések közötti Coulomb kölcsönhatásokon alapuló potenciálmodellt. E modell jól reprodukálja a folyékony hangyasav neutronszórással meghatározott teljes párkorrelációs függvényeit, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson a hangyasav sűrűségét és belső energiáját 1%, hőkapacitását 4% pontossággal, míg a hangyasav kritikus hőmérsékletét 5% pontossággal képes reprodukálni.

8. A folyékony hangyasav molekulái között létrejövő hidrogénkötéseket az általunk kifejlesztett modell segítségével végzett szimulációk alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy – a hangyasav molekulák között az O-H \cdots O típusú hidrogénkötések mellett C-H \cdots O típusú (azaz a CH csoport által donált) hidrogénkötések is fellépnek, a kétféle hidrogénkötés száma egymással nagyjából megegyezik. A C-H \cdots O típusú hidrogénkötések lényegesen – átlagosan kb. 15 kJ/mol-lal – gyengébbek,

és kb. 0.5 Å-mel hosszabbak az O-H^{···}O típusú kötéseknel. Mindazonáltal a csak C-H^{···}O típusú hidrogénkötéssel összetartott hangyasav pár párkölcsönhatási energiája nagyjából megegyezik az általában erősen asszociálódónak tekintett aprotikus dipoláris folyadékok (pl. acetone, acetonitril) legerősebb dipoláris asszociátumaiban fellépő párkölcsönhatási energiákkal;

– a hangyasav karboxil O atomjának H-akceptor jellege lényegesen erősebb a hidroxil O atom H-akceptor jellegénél mind az O-H^{···}O, mind pedig a C-H^{···}O típusú hidrogénkötésekben;

– a szomszédos molekulák domináns elrendeződése a kristályos hangyasavban is fellépő, egy O-H^{···}O és egy C-H^{···}O típusú, egyaránt a karboxil O atom által akceptált hidrogénkötést tartalmazó ciklikus dimer, míg a két, karboxil O atom által akceptált O-H^{···}O típusú hidrogénkötést tartalmazó, gázfázisban domináns szimmetrikus ciklikus dimerben a molekulák mindössze 7%-a vesz részt.

9. A folyékony hangyasav molekulái által alkotott hidrogénkötéses klasztereket az általunk kifejlesztett modell segítségével végzett szimulációk alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy e klaszterek szerkezete két szintű. Az első szinten a molekulák erős O-H^{···}O kötésekkel összekapcsolódtak, legfeljebb néhány tíz molekulából álló oligomereket alkotnak, míg a második szinten ezek az oligomerek gyengébb, C-H^{···}O típusú hidrogénkötésekkel kapcsolódnak össze, a rendszer egészére kiterjedő, perkoláló hálót hozva ezáltal létre.

A hidrogén-fluorid vizsgálatával kapcsolatos eredmények:

10. A hidrogén-fluorid tulajdonságainak leírására kifejlesztettünk egy nempolarizálható és két polarizálható, három kölcsönhatási helyet tartalmazó merev potenciálmodellt, melyek a molekulák közötti párkölcsönhatásokat a F atomok között ható Lennard-Jones és az egyes kölcsönhatási helyek ponttöltései között ható Coulomb potenciál segítségével veszik figyelembe, a polarizálható modellek a molekulák polarizációját pedig a F atomon indukálódott pont-dipólusok segítségével írják le. A nempolarizálható JV-NP modell jól reprodukálja a folyékony hangyasav tulajdonságait (szerkezet, belső energia, sűrűség) abban a termodinamikai állapotban ($T = 273 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$), melyben a modell parametrizálását végeztük, ezen állapottól távolodva azonban teljesítménye fokozatosan romlik. Más

effektív párpotenciálokhoz hasonlóan a JV-NP modell sem képes a gázfázisú hidrogén-fluorid tulajdonságait kielégítően reprodukálni. A polarizálható JV-P modell, illetve e modellnek a későbbi kísérleti adatok figyelembe vételével újraparametrizált változata (PJV-P) az ismert párpotenciálokkal ellentétben egyedül képes a hidrogén-fluorid termodinamikai és szerkezeti tulajdonságait a termodinamikailag stabil folyadékállapot teljes hőmérséklettartományában, intermolekuláris szerkezetét pedig a kritikus pont fölötti nagy sűrűségű állapotokban is jól reprodukálni.

11. A folyékony hidrogén-fluorid molekulái közötti hidrogénkötéseket illetve a molekulák által alkotott hidrogénkötéses klasztereket az általunk kifejlesztett modellek segítségével végzett szimulációk alapján vizsgálva megállapítottuk, hogy a HF molekulák nagyjából 80%-a két hidrogénkötésben vesz részt, egyben H akzeptorként, egyben pedig H-donorként. A hidrogénkötések lineáris elrendeződésének preferenciája rendkívül erős, a F atomok körüli H-F...H szög preferált értéke pedig közel van a tetraéderes szöghöz. A molekulák hosszú, cikk-cakkos, a F atomok körül tetraéderes szögben megtörő láncszerű, esetleg ciklikus klasztereket alkotnak, melyek viszonylag kevés elágazást tartalmaznak.

A folyadék-folyadék és folyadék-gőz határfelületek vizsgálatával kapcsolatos eredmények:

12. A víz példáján demonstráltuk, hogy ($C_{\infty v}$ -nél alacsonyabb szimmetriájú) merev molekulák határfelületi orientációs statisztikájának teljes leírása csak két orientációs változó együttes eloszlásának a segítségével lehetséges. Ha leírásunktól azt is megköveteljük, hogy a molekuláknak a felülettel nem korreláló orientációja esetén egyenletes eloszlást kapjunk, akkor e két változónak egymástól függetlennek is kell lennie. A molekulák orientációjának leírására alkalmas két független paraméter lehet a felület normálvektorának két szög polárkoordinátája valamely, az egyes molekulákhoz rögzített lokális koordinátarendszerben. Megmutattuk, hogy a vízmolekulák apoláros határfelületek közelében mutatott felületi orientációs preferenciáira vonatkozóan a szakirodalomban szereplő, egymásnak gyakran ellentmondó különféle megállapítások jelentette ellentmondások oka a molekulák orientációs statisztikájának gyakran nem megfelelő leírásában rejlik.

13. Megállapítottuk, hogy a vízmolekuláknak tiszta víz apoláros fázisokkal alkotott határfelületei közelében két preferált orientációja van. Az első, I-gyel jelölt preferált állásban a vízmolekula síkja a felülettel nagyjából párhuzamos. Ezen állás a teljes felületi tartományban preferált, mindaddig, amíg csak a felület hatása a molekulák orientációjára el nem enyészik. A második, II-vel jelölt preferált orientációban a vízmolekula síkja a felületre merőleges, a molekula dipólusmomentum vektora laposan, egyik O-H kötése pedig nagyjából a felületre merőlegesen az apoláros fázis felé mutat. Ez az orientáció azonban csak a vizes fázisnak az apoláros fázishoz legközelebb eső néhány Angström széles rétegében, azaz az apoláros fázisba legmélyebben behatoló vízmolekulák között preferált. Ezen orientáció éppen megfelel egy I állású vízmolekula apoláros fázis felé eső hidrogénkötéses szomszédja várható orientációjának. Ez alapján a II típusú orientáció preferáltsága azzal magyarázható, hogy az apoláros fázisba legmélyebben behatolt vízmolekulák ilyen állásban tudnak a tőlük a vizes fázis felé eső, tehát preferáltan I állású vizekkel hidrogénkötést létesíteni, és ezáltal stabilizálni a helyzetüket.

14. Megállapítottuk, hogy a vízmolekulák apoláros határfelületek mentén megfigyelt kettős orientációs preferenciája független az apoláros fázis összetételétől, feltéve, hogy az apoláros fázis molekulái nem tudnak a vízmolekulákkal hidrogénkötéseket létesíteni. Maga a két preferált orientáció (azaz az orientációs eloszlás csúcsainak helye) a termodinamikai állapot változásaira is érzéketlennek bizonyult, a preferenciák erőssége (az orientációs eloszlás csúcsainak magassága) azonban a hőmérséklet növekedésével fokozatosan csökken, a nyomás növekedésével pedig némiképp növekszik.

15. Vízmolekulák különböző méretű hidratált Lennard-Jones gömbök felszínének közelében mutatott orientációs preferenciáit vizsgálva megállapítottuk, hogy a felület görbületi sugarának növekedésével a vízmolekulák fenti két orientációs preferenciája fokozatosan megváltozik. E változás során a vízmolekula dipólusmomentum vektora fokozatosan elbillen a felülethez képest, miközben a molekula nem fordul el a dipólusmomentum vektor, mint tengely körül. Erősen görbült felületek mentén a vízmolekula két preferált állásában a molekula egyik lehetséges hidrogénkötéses iránya (az egyik állásban egy O-H kötés, a másikban pedig az egyik nemkötő elektronpár iránya) a felülettől merőlegesen elfelé, míg a másik három hidrogénkötéses irány laposan a felület felé mutat. Erősen görbült felület mentén a vízmolekula e három irányban is képes más vízmolekulákkal többé-kevésbé erős

hidrogénkötést alkotni, hiszen e hidrogénkötések tengelye elhalad a görbült felület mellett, míg kis görbületi sugarú felületeknél a felület felé bármilyen laposan mutató irányban nem várható hidrogénkötés kialakítása, hiszen ezek az irányok a felületbe "ütköznek", erre már további vízmolekulák nem találhatók. Ezért síkszerű felületek mentén a felületi vízmolekulák olyan orientációkat preferálnak, melyekben az egyik hidrogénkötéses irány (az I orientáció esetén az egyik nemkötő elektronpár, a II orientáció esetén az egyik O-H kötés iránya) nagyjából merőlegesen a felület felé mutat, és az ezen irányból várható hidrogénkötés feláldozásával a molekula biztosítja a másik három hidrogénkötéses irányban a szomszédaival alkotott stabil hidrogénkötés lehetőségét.

16. Víznek különböző apoláros fázisokkal (1,2-dikloroetán ill. kloroform folyadékfázis, gőzfázis) alkotott határfelületeinek vizsgálata során megállapítottuk, hogy

- a felület közelében a vízmolekulák által alkotott hidrogénkötések átlagosan kb. 2 kJ/mol-lal erősebbé válnak, miközben a kötések igen csekély mértékben ugyan, de némiképp megnyúlnak;
- a felülethez közeledve a molekulák első koordinációs szférán belüli összes szomszédjának és a hidrogénkötéses szomszédoknak a száma egyaránt csökken ugyan, de nem azonos mértékben: az első koordinációs szférán belül a hidrogénkötéses szomszédok részaránya fokozatosan nő, azaz a vízben oldott, szerkezetépítőnek tekintett kis apoláros molekulákhoz hasonlóan az apoláros fázisokkal alkotott sík határfelületek is erősítik a közelükben a víz tetraédes hidrogénkötéses szerkezetét.

17. Víz-benzol rendszer szimulációs vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a határfelületi réteg a nyomás izoterm körülmények közt történő csökkenésével egyre vastagabbá válik, és ez az effektus magasabb hőmérsékleten erősebb. Hasonlóképpen, a hőmérséklet állandó nyomáson történő növelése is a határfelület kiszélesedéséhez vezet, melynek során a felület reciprok vastagsága a hőmérséklet növekedésével lineárisan csökken, és a kritikus szételegyedési hőmérsékleten éri el a nulla értéket. A határfelületi réteg vastagsága tehát a hőmérséklet növekedésével divergál, és így a határfelület a kritikus elegyedési hőmérsékleten azáltal tűnik el, hogy a határfelületi réteg végtelenül vastagá válik.

18. Víz-metanol elegyek gőzfázissal alkotott határfelületét vizsgálva megállapítottuk, hogy
– a folyadékfázis felületi rétege kettősréteg jellegű: noha a metanol adszorbeálódik a folyadék felületi rétegében, ezt a réteget egy metanolban szegény tartomány követi, és csak e második réteg után érik el a molekulák a tömbfázisbeli sűrűségüket. Mindez összhangban áll a legfrissebb összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések [241] következtetéseivel is;

– a vízmolekulák tiszta vízben tapasztalt II orientációjának preferenciája már kis metanol koncentráció esetén is eltűnik, míg az I orientáció preferenciája a metanol koncentrációjától függetlenül megmarad. A metanol molekulák a felületen egyetlen orientációt preferálnak, melyben a molekula síkja a felületre merőleges, az O-CH₃ kötés pedig a felületre merőlegesen a gőzfázis felé mutat. A víz és metanol molekulák preferált felületi orientációi megfelelnek egy olyan, egymással hidrogénkötésben lévő víz-metanol molekulapár állásának, melyben a metanol molekula esik a gőzfázishoz közelebb. Ez azt jelenti, hogy a preferált orientációjú metanol molekulák a felülettel párhuzamosan álló vizekkel alkotott hidrogénkötésekben helyettesíthetők a tiszta vízben preferált II orientációnak megfelelően álló vízmolekulákkal, és már kis tömbfázisbeli koncentráció mellett is ki tudják szorítani a őket ezekből a pozíciókból.

19. Víz-acetonitril (AN) elegyek gőzfázissal alkotott határfelületét vizsgálva megállapítottuk, hogy a molekulák preferált felületi orientációit alapvetően az egymással való dipólus-dipólus kölcsönhatásaik határozzák meg; a legkülső rétegben a preferált állású víz- és acetonitril molekulák dipólusmomentum vektora egymással 180°-os szöget zár be. Kis AN koncentráció esetén a vízmolekulák preferált állása megfelel a tiszta vízben tapasztalt I preferált orientációnak. Nagyobb AN koncentrációk esetén a felületi rétegben a vízmolekulák aránya kicsi, így itt az egyes molekulák preferált orientációit az AN molekulák állása határozza meg. A felülethez legközelebb eső AN molekulák alapvető orientációs preferenciája az, hogy az apoláros CH₃ csoport a nagy dielektromos állandójú oldatból a lehető legmeredekebben mutasson kifelé, a gőzfázis felé. A felületi réteg AN molekuláinak ezen preferált állása a dipólus-dipólus kölcsönhatások révén kialakítja a következő réteg acetonitril molekuláinak ezzel ellentétes (a CH₃ csoporttal a felületre merőlegesen a folyadékfázis belseje felé mutató), illetve a felületi réteg vízmolekuláinak a dipólusmomentum vektorral a felületre merőlegesen a folyadékfázis felé mutató preferált orientációját.

20. 3-metilpiridin (3MPy) vizes oldatának gőzfázissal alkotott határfelületét vizsgálva megállapítottuk, hogy a 3MPy molekulák a határfelület közelében kétféle orientációt preferálnak. A felülethez legközelebb eső rétegben a 3MPy molekulák preferált állása a felületre merőleges, és a piridingyűrű szimmetriatengelye mentén az N atomtól a szemben lévő szénatom felé mutató vektor a felületre merőlegesen a gőzfázis felé mutat, míg a következő folyadékrétegben a molekula síkjának preferált állása a felülettel közel párhuzamos. Eredményeink segíthetnek feloldani a 3MPy felületi orientációjára vonatkozó kísérleti adatok látszólagos ellentmondásait is [245].

21. Aceton folyadék-gőz határfelületét vizsgálva megállapítottuk, hogy a felületi aceton molekulák kétféle orientációt preferálnak. A molekula szimmetriatengelye (C=O kötése) mindkét orientációban a felület síkjával nagyjából 30°-os szöget bezárva az O atommal a folyadékfázis felé mutat. A folyadékfázis legkülső rétegében preferált orientációban a molekula síkja a felülettel a lehető legkisebb szöget zárja be, míg a következő folyadékrétegben preferált orientációban a molekula síkja a felületre merőleges. Ez az orientáció jól egyezik a közelmúltban végzett összegfrekvencia-keltési spektroszkópiai mérések [247] eredményével is.

22. Oktánszármazékok (1-oktanol, trietoxi-monooktiléter (C₈E₃)) víz-levegő határfelületen történő adszorpciójának vizsgálata során megállapítottuk, hogy

- az adszorpciós réteg telítődésével fokozatosan megnő a vízmolekulák behatolása az adszorpciós rétegbe az adszorbeálódott molekulákkal alkotott hidrogénkötések révén;
- az adszorpciós réteg telítődésével az egy adszorbeálódott molekulára eső átlagos adszorpciós energiának (a molekulának a rendszer többi részével való kölcsönhatásból származó energia) a vízmolekulákkal való kölcsönhatásból származó járuléka nő (kevésbé negatívvá válik), míg a többi adszorbeálódott molekulával való kölcsönhatásból származó járuléka csökken (mélyebbé válik). A teljes molekuláris adszorpciós energiának a felületi koncentráció függvényében való változását az határozza meg, hogy a fenti két járulék közül melyik a domináns;

– az adszorbeálódott molekulák az erősen nyújtott (csak *transz* vagy egyetlen, láncégi *gauche* állású torziót tartalmazó) konformációkat preferálják. Ez a preferencia azonban a felülettől távolodva, valamint az adszorpció réteg telítődésével fokozatosan gyengül.

23. Víz-levegő határfelületen adszorbeálódott oktánszármazékok (1-oktanol, C₈E₃) vízzel alkotott hidrogénkötéseinek vizsgálata során megállapítottuk, hogy

– oktanol adszorpciója esetén a felület víz-oktanol hidrogénkötésekkel 1.6 μmol/m² felületi oktanol koncentrációnál telítődik;

– a vízmolekulák elenyésző hányada alkot egyszerre két hidrogénkötést is az adszorbeálódott molekulákkal, míg az adszorbeálódott molekulák kis felületi koncentrációk esetén egyszerre több vízzel alkotott hidrogénkötésben is részt vesznek, általában H-akceptorként és H-donorként egyaránt. Nagy felületi koncentrációk esetén a vízzel hidrogénkötést alkotó adszorbeálódott oktánszármazékok vízzel alkotott hidrogénkötéseinek átlagos száma 1.6 értékhez tart, függetlenül a hidrogénkötés akceptálására alkalmas O atomok számától;

– a víz és az adszorbeálódott oktanol molekulák közötti hidrogénkötések felületi orientációjának preferenciáit az alábbi tényezők alakítják ki: *i.*) az ilyen hidrogénkötések lehetőleg ne zavarják meg a vízmolekulák apoláros fázisokkal alkotott határfelületeken preferált orientációit, *ii.*) kis felületi koncentrációk esetén az adszorbeálódott oktanol molekula energiája legyen minimális. Ez azt jelenti, hogy az oktanol molekula egyszerre vesz részt H-akceptorként és H-donorként is vízzel alkotott hidrogénkötésekben, illetve *iii.*) nagy felületi koncentrációk esetén a víz-oktanol hidrogénkötések felületi sűrűsége legyen maximális. Ezek alapján kis felületi koncentrációk esetén az oktanol OH csoportja preferáltan a felülettel kb. 30°-os szöget bezárva a vizes fázis felé mutat, és így akceptorként és donorként is részt vehet az I preferált orientációhoz közeli állású vizekkel alkotott hidrogénkötésekben, míg nagy felületi koncentrációk esetén a hidrogénkötések preferált állása a felületre merőleges, az ilyen kötésekben a H-donor vizek az apoláros fázisokkal alkotott határfelületeken preferált II, a H-akceptor vizek pedig az I-hez közeli orientációban vesznek részt.

Lipid membránok vizsgálatával kapcsolatos eredmények:

24. Nagyobb molekulák vagy molekularészletek Monte Carlo szimulációban történő forgatása hatékonyságának növelése érdekében kifejlesztettük a kiterjedés szerint irányított forgatás módszerét, mely – feltéve hogy egy Monte Carlo lépésben csak egyetlen forgatást végzünk – nem jár a számításigény növekedésével. A módszer az általunk vizsgált hidratált dimirisztoilfoszfátidilkolin (DMPC) membrán esetében a Monte Carlo forgatási lépés hatékonyságának 15-25%-os növekedését eredményezte.

25. Kisebb molekulák solvatációs szabadenergiájának számítására kidolgoztuk a Widom-féle tesztrészecske-beillesztési módszer [70] továbbfejlesztésével az üregbeillesztéses Widom (Cavity Insertion Widom, CIW) módszert, mely a számításnak az eredeti módszerhez képesti lényegesen gyorsabb és pontosabb elvégzését teszi lehetővé. Noha a Widom-típusú módszerek homogén, izotróp rendszerekben általában lényegesen pontatlanabbak más szabadenergia-számító módszereknél (pl. termodinamikai integrálás), a CIW módszer alkalmas kis molekulák oldódási szabadenergia-profiljának néhány kJ/mol pontosságú számítására anizotróp rendszerekben, például lipid membránokban.

26. Hidratált DMPC membrán vizsgálata során megállapítottuk, hogy

– a membránt hidratáló vízmolekulák dipólusmomentum vektora a membrán síkjára minden rétegben preferáltan merőlegesen áll, irányát pedig a lipid molekulák integrális töltéssűrűség-profilja határozza meg;

– a membránt hidratáló vízmolekulák hidrogénkötéses szerkezete a membrán belseje felé haladva fokozatosan torzul, elsősorban a szomszédok egymás körüli elrendeződésének megváltozása miatt. A membrán belseje felé haladva a lipid láncok a közjük behatoló vízmolekulákat előbb fokozatosan párhuzamos síkokba orientálják majd a szomszédos molekulákat is síkszerű módon rendezik egymás köré.

27. Megállapítottuk, hogy végtelenül híg vizes oldatban két, hidrofób módon hidratálódó tetrametilammónium (TA), illetve két, hidrofil módon hidratálódó dimetilfoszfát (DP) ion között ható

átlagerő potenciálja lényegesen mélyebb, mint egy TA és egy DP ion között. Az ebből eredő szabadenergia-különbséget azonban véges (legalább 0.1 M) koncentrációjú TA-DP oldatokban túlkompenzálja az azonos ionok közötti elektrosztatikus taszítás, és így ezekben az oldatokban nem jelenik meg észrevehető mennyiségben sem kontakt TA, sem pedig mindkét ionhoz hidrogénkötéssel kapcsolódó vízmolekula által elválasztott DP pár. A TA ionok kontakt ionpár alkotására való képessége azonban meg tud nyilvánulni a TA és DP ionos csoportokat ikerion formájában tartalmazó rendszerekben, így a DMPC membrán fejcsoporti részében is, ahol a TA ionokhoz kémiai kötéssel kapcsolódó ellentétes töltésű DP ionok képesek a TA ionok közötti taszítást jobban árnyékolni, és így annak hatását kellőképpen csökkenteni. Mivel a hidratált DMPC membránban a membrán kettős réteg szerkezete következtében az egyes molekulák ikerionos fejcsoportjaiban a TA ionos csoport átlagosan távolabb helyezkedik el a membrán belsejétől, mint a DP ionos csoport, ez az orientációs kényszer a szomszédos molekulák fejcsoportjait is bizonyos mértékig egymással párhuzamos orientációba rendezi. A fejcsoportok ilyen elrendeződése az ionos csoportok közötti elektrosztatikus kölcsönhatások szempontjából kedvezőtlen, ugyanakkor elősegíti azt a TA ionoknak a hidrofób hidratációjukból eredő hajlama kontakt párok létrehozására. A TA és DP ionos csoportok egymástól markánsan eltérő hidratációja tehát a fejcsoportok olyan elrendeződésének kialakulását segíti elő, amelyet egyébként a membrán kettősréteg geometriája az ikerionos csoportok töltései közt ható elektrosztatikus kölcsönhatások ellenében amúgy is kikényszerít. Ez a tény magyarázhatja a foszfatidilkolin fejcsoportot tartalmazó lipid molekulák membránjainak kiemelkedő stabilitását, és így az ilyen típusú lipidek dominanciáját az élő sejtek membránjában is.

28. Különböző összetételű DMPC-koleszterin elegy membránok vizsgálata során megállapítottuk, hogy

- a koleszterin molekulák poláros OH csoportja a koleszterin és a szomszédos DMPC-k közötti komplex, közvetlen és vízidas hidrogénkötéseket egyaránt tartalmazó kölcsönhatások révén a DMPC molekulák glicerinvázának atomjaihoz hasonló eloszlást mutat a membrán normálisa mentén. Hasonlóképpen, a koleszterin és DMPC molekulák láncvégi CH₃ csoportjainak a membrán normálisa mentén való eloszlása is igen hasonló, azaz a koleszterin molekula éppen a DMPC membrán közepéig "ér be";
- a koleszterin molekulák rendezettebbé teszik a szomszédos DMPC-k szénhidrogénláncait, ez a rendező hatás azonban a koleszterin koncentrációjának növekedésével fokozatosan gyengül.

29. Különböző összetételű DMPC-koleszterin elegy membránok vizsgálata során megállapítottuk, hogy

- a koleszterin hatására nő a membrán laterális sűrűsége. E laterális kondenzáció annak tudható be, hogy a koleszterin molekula a legközelebbi DMPC szomszédaihoz – a poláros csoportok közötti különböző hidrogénkötéses kölcsönhatások, illetve a DMPC láncokra gyakorolt rendező hatás révén – lényegesen közelebb képes kerülni, mint amennyire két DMPC molekula meg tudja közelíteni egymást;
- koleszterin hatására a membrán normálisa mentén egyenletesebbé válik a sűrűségeloszlás: a koleszterin nagy fejcsoportjának hiánya csökkenti a fejcsoporti réteg, míg az említett laterális kondenzáció növeli a membrán belső részének a sűrűségét;
- kis mennyiségű koleszterin hatására nő, nagy mennyiségű koleszterin hatására azonban csökken a membrán vastagsága. Az előbbi jelenség a koleszterinnel szomszédos DMPC molekuláknak tudható be, melyek a többi DMPC molekulánál átlagosan távolabb helyezkednek el a membrán belsejétől, így töltve ki, legalább részben, a koleszterin nagy, poláros fejcsoportjának hiányából adódó teret. Nagy koleszterin koncentráció esetén azonban a DMPC molekulák zömének van koleszterin szomszédja, így a fenti hatás fokozatosan jelentőségét veszti. Ekkor az a tény, hogy a koleszterin molekula lényegesen kisebb (rövidebb) a DMPC-nél, valamint hogy eltűnik a koleszterinhez közeli DMPC-k közt a fejcsoport vizes fázis felé mutató állásokra vonatkozó preferenciája, a membrán vastagságának csökkenéséhez vezet.

30. Különböző méretű és polaritású kis, semleges molekulák szabadenergia-profilját tiszta DMPC és különböző összetételű DMPC-koleszterin elegy membránokban a CIW módszer segítségével kiszámítva megállapítottuk, hogy

- a koleszterin jelenléte lényegében nem befolyásolja az oldódási szabadenergia értékét sem a vizes fázisban, sem pedig a membrán apoláros, belső részében, ugyanakkor minden vizsgált molekula oldódási szabadenergiáját csökkenti a membrán nagy sűrűségű fejcsoporti rétegében. Ezt a hatást azonban a jelen lévő koleszterin koncentrációja nem befolyásolja;
- az egyes molekulák membránon való áthaladásának szabadenergia-gátja aszerint változik koleszterin jelenlétében, hogy oldódási szabadenergiájuk profilja hogyan viselkedik a membrán fejcsoporti rétegében. Így a kis, kétatomos molekulák (O_2 , CO , NO) esetén, ahol a szabadenergia-profil ebben a tartományban monoton, az áthaladás szabadenergia-gátja nem változik. Poláros molekulák (H_2O , NH_3 ,

formamid) szabadenergia-profilja e tartományban minimumot mutat, így koleszterin hatására – a minimum mélyebbé válásával – a szabadenergia-gát nagyobbá válik. Kétatomosnál nagyobb, apoláros vagy gyengén poláros molekulák (CO_2 , CHCl_3) szabadenergia-profilja e tartományban maximumot mutat. CHCl_3 esetén e maximum csökkenésével koleszterin jelenlétében jelentősen lecsökken a membránon való áthaladás szabadenergia-gátja, míg CO_2 esetén a szabadenergia-profil csúcsa helyén koleszterin jelenlétében egy nagyjából ugyanolyan mély minimum jelenik meg, és így az áthaladás szabadenergia-gátja változatlan marad.

31. A tiszta DMPC és különböző összetételű DMPC-koleszterin elegy membránokban található üregek Voronoi analízissel történő részletes vizsgálata során megállapítottuk, hogy

– a membrán apoláros részében kevesebb szabad térfogat található mint a vizes fázisban, ez a szabad térfogat azonban itt lényegesen rendezettebben, nagyobb üregeket alkotva van jelen, míg a vizes fázisban egyenletesebben oszlik el;

– a membrán apoláros részében és a fejcsoportok nagy sűrűségű rétegében egyaránt meglepően nagy üregek is találhatóak, és a membránban előforduló ezen legnagyobb üregek mérete koleszterin jelenlétében jelentősen nő. Így a 40% koleszterint tartalmazó elegy membránnak mind az apoláros részében, mind a fejcsoportos rétegében 400 \AA^3 nagyságú, 1.3 \AA sugarú próbagömb számára hozzáférhető, illetve 300 \AA^3 nagyságú, 1.6 \AA sugarú próbagömb számára hozzáférhető üregek is előfordulnak. Ezek a nagy térfogatú üregek hosszan elnyúló, esetleg elágazó vagy cikk-cakkos keskeny csatornák, melyek egyetlen pontjukon sem elég szélesek ahhoz, hogy egy 2 \AA sugarú próbagömb is elférjen bennük. E csatornák preferáltan a membránra merőleges orientációjúak, és a membrán normálisa mentén akár $10 - 15 \text{ \AA}$ hosszan is elnyúlhatnak. Ez azt jelenti, hogy az ilyen csatornák ugyan semmiképpen sem érhetik át a kb. 50 \AA széles membránt, nagyjából átérhetik azonban a fejcsoportok nagy sűrűségű rétegét, vagy a membrán apoláros belső részét. Mivel ezek a tartományok kulcsfontosságúak a különböző méretű és polaritású molekulák membránon keresztüli transzportjában, a rajtuk keresztül hatoló, kis molekulákéval összemérhető szélességű üregek jelentősége igen nagy lehet a membrán permeabilitása szempontjából, hiszen éppen ott segíthetik a diffundáló molekulák gyors áthaladását, ahol azoknak az oldódási szabadenergiája éppen magas.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [2] T. M. Reed, K. E. Gubbins, *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978).
- [3] J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, 2nd ed. (Butterworth, London, 1969).
- [4] H. L. Lemberg, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **62**, 1677 (1975).
- [5] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, *Chem. Phys. Letters* **98**, 129 (1983).
- [6] K. Toukan, A. Rahman, *Phys. Rev. B* **31**, 2643 (1985).
- [7] O. Teleman, B. Jönsson, S. Engström, *Mol. Phys.* **60**, 193 (1987).
- [8] G. Pálinkás, E. Hawlicka, K. Heinzinger, *J. Phys. Chem.* **91**, 4334 (1987).
- [9] S. C. Potter, D. J. Tildesley, A. N. Burgess, S. C. Rogers, *Mol. Phys.* **92**, 825 (1997).
- [10] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983).
- [11] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. L. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5179 (1995).
- [12] URL: http://www.pharmacy.umaryland.edu/faculty/amackere/param/lipid/lipid_param_aug95.html.
- [13] M. Schlenkirch, J. Brickmann, A. D. MacKerrel, Jr., M. Karplus, in: *Biological Membranes*, eds.: K. M. Merz, B. Roux (Birkhäuser, Boston, 1996), pp. 31-82.
- [14] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [15] D. P. Tieleman, K. M. Robertson, J. L. MacCallum, L. Monticelli, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 1071 (2004).
- [16] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **21**, 1087 (1921).
- [17] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **49**, 433 (1975).
- [18] D. M. Heyes, M. Barber, J. H. R. Clarke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 485 (1977).
- [19] U. Essman, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [20] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

- [21] J. A. Barker, R. O. Watts, *Mol. Phys.* **26**, 789 (1973).
- [22] R. O. Watts, *Mol. Phys.* **28**, 1069 (1974).
- [23] M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **82**, 5663 (1985).
- [24] G. Ruocco, M. Sampoli, *Mol. Phys.* **82**, 875 (1994).
- [25] M. Neumann, O. Steinhauser, G. S. Pawley, *Mol. Phys.* **52**, 97 (1984).
- [26] J. Detrich, G. Corongiu, E. Clementi, *Chem. Phys. Letters* **112**, 426 (1984).
- [27] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström, B. Jönsson, *Mol. Phys.* **68**, 563 (1989).
- [28] T. P. Straatsma, J. A. McCammon, *Chem. Phys. Letters* **167**, 252 (1990).
- [29] J. Caldwell, L. X. Dang, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9144 (1990).
- [30] D. van Belle, M. Froeyen, G. Lippens, S. J. Wodak, *Mol. Phys.* **77**, 239 (1992).
- [31] R. E. Kozack, P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **96**, 3120 (1992).
- [32] P. Jedlovsky, G. Pálinkás, *Mol. Phys.* **84**, 217 (1995).
- [33] J. P. Brodholt, M. Sampoli, R. Vallauri, *Mol. Phys.* **86**, 149 (1995).
- [34] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.* **105**, 8274 (1996).
- [35] L. X. Dang, T. M. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**, 8149 (1997).
- [36] P. Jedlovsky, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **107**, 10166 (1997).
- [37] L. Pártay, P. Jedlovsky, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **124**, 184504 (2006).
- [38] Lord Kelvin, *Phil. Mag.* **2**, 1 (1901).
- [39] N. Metropolis, S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, 335 (1949).
- [40] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [41] L. D. Landau, E. M. Lifsic, *Elméleti fizika V. kötet (Statisztikus fizika I.)* (Tankönyvkiadó, Budapest, 1981).
- [42] J. A. Barker, R. O. Watts, *Chem. Phys. Letters* **3**, 144 (1969).
- [43] Jedlovsky Pál, *Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata statisztikus módszerekkel* (kandidátusi értekezés, Budapest, MTA KKKI, 1995).
- [44] W. W. Wood, *J. Chem. Phys.* **48**, 415 (1968).
- [45] W. W. Wood, *J. Chem. Phys.* **52**, 729 (1970).
- [46] I. R. McDonald, *Chem. Phys. Letters* **3**, 241 (1969).

- [47] I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **23**, 41 (1972).
- [48] G. E. Norman, V. S. Filinov, *High. Temp. USSR* **7**, 216 (1969).
- [49] D. J. Adams, *Mol. Phys.* **28**, 1241 (1974).
- [50] D. J. Adams, *Mol. Phys.* **29**, 307 (1975).
- [51] M. Mezei, *Mol. Phys.* **40**, 901 (1980).
- [52] M. Mezei, *Mol. Phys.* **61**, 565 (1987), erratum: *ibid.* **67**, 1207 (1989).
- [53] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813 (1987).
- [54] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **63**, 527 (1988).
- [55] W. J. Gibbs, *Transactions of the Connecticut Academy*, vol. III. (1875), reprinted in: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs* (Dover, 1961), p. 65.
- [56] B. Smit, D. Frenkel, *Mol. Phys.* **68**, 951 (1989).
- [57] B. Smit, P. de Smedt, D. Frenkel, *Mol. Phys.* **68**, 931 (1989).
- [58] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, London, 1996).
- [59] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988).
- [60] Pusztai László, *Rendezetlen szerkezetek vizsgálata fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval* (kandidátusi értekezés, Budapest, ELTE TTK, 1991).
- [61] Tóth Gergely, *Vizsgálatok a fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval kapcsolatban* (egyetemi doktori értekezés, Budapest, ELTE TTK, 1992).
- [62] Bakó Imre, *A hidrogénkötés és a szolvatáció vizsgálata röntgendiffrakciós és statisztikus mechanikai módszerekkel* (kandidátusi értekezés, Budapest, MTA KKKI, 1993).
- [63] R. L. McGreevy, M. A. Howe, D. A. Keen, K. N. Clausen, *IOP Conf. Ser.* **107**, 165 (1990).
- [64] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **3**, 300 (1935).
- [65] M. Mezei, D. L. Beveridge, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **482**, 1 (1986).
- [66] A. R. Leach, *Molecular Modelling* (Longman, Singapore, 1996).
- [67] M. Mezei, *J. Comp. Chem.* **13**, 651 (1992).
- [68] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **22**, 1420 (1954).
- [69] L. Pártay, P. Jedlovszky, G. Jancsó, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8097 (2005).
- [70] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963).
- [71] G. Torrie, J. P. Valleau, *J. Comp. Phys.* **23**, 178 (1977).

- [72] C. S. Pangali, M. Rao, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **71**, 2975 (1979).
- [73] M. Mezei, *J. Comp. Phys.* **68**, 237 (1987).
- [74] J. M. Schultz, *Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987).
- [75] J. B. Cohen, *Diffraction Methods in Materials Science* (Macmillan, New York, 1966).
- [76] L. S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Akad. Sci (Amsterdam)* **17**, 793 (1914).
- [77] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
- [78] Baranyai András, Schiller Róbert, *Statisztikus mechanika vegyészeknek* (Akadémiai Kiadó, Budapest, 2003).
- [79] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [80] L. Verlet, *Nuovo Cimento* **18**, 77 (1960).
- [81] G. F. Voronoi, *J. Reine Angew. Math.* **134**, 198 (1908).
- [82] G. Ruocco, M. Sampoli, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **96**, 6167 (1992).
- [83] N. N. Medvedev, *Метод Вороного-Деланое в исследовании структуры некристаллических систем* (SB RAS, Novosibirsk, 2000).
- [84] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S. N. Chiu, *Spatial Tessellations: Concepts and applications of Voronoi diagrams* (John Wiley, Chichester, 2000).
- [85] *Water science reviews*, ed.: F. Franks (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [86] A. H. Narten, H. A. Levy, *Science* **165**, 447 (1969).
- [87] G. Pálinkás, E. Kálmán, P. Kovács, *Mol. Phys.* **34**, 525 (1977).
- [88] A. K. Soper, M. G. Phillips, *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986).
- [89] I. M. Svishchev, P. G. Kusalik, *J. Chem. Phys.* **99**, 3049 (1993).
- [90] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3452 (1990).
- [91] P. Jedlovsky, I. Bakó, G. Pálinkás, T. Radnai, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **105**, 245 (1996).
- [92] A. Geiger, F. H. Stillinger, and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **70**, 4185 (1979).
- [93] H. E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73**, 3404 (1980).
- [94] G. V. Bondarenko and Y. E. Gorbaty, *Mol. Phys.* **74**, 639 (1991).
- [95] P. Postorino, R. H. Tromp, M. A. Ricci, A. K. Soper, G. W. Neilson, *Nature* **366**, 668 (1993).
- [96] G. Löffler, H. Schreiber, O. Steinhauser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 1575 (1994).
- [97] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, and H. Wakita, *J. Chem. Phys.* **101**, 9830 (1994).

- [98] Y. E. Gorbaty and A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem.* **99**, 5336 (1995).
- [99] P. Jedlovszky, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **105**, 2391 (1996).
- [100] M. M. Hoffmann and M. S. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3811 (1997).
- [101] A. G. Kalinichev and J. D. Bass, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9720 (1997).
- [102] A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [103] M. C. Bellissent-Funel, T. Tassaing, H. Zhao, D. Beysens, B. Guillot, and Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **107**, 2942 (1997).
- [104] G. E. Walrafen, W. H. Yang, and Y. C. Chu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1332 (1999).
- [105] K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, and Y. Kajihara, *J. Chem. Phys.* **110**, 3026 (1999).
- [106] J. Martí, *J. Chem. Phys.* **110**, 6876 (1999).
- [107] C. H. Uffindell, A. I. Kolesnikov, J. C. Li, and J. Mayers, *Phys. Rev. B* **62**, 5492 (2000).
- [108] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
- [109] P. H. Poole, U. Essmann, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **48**, 4605 (1993).
- [110] H. Tanaka, *Nature* **380**, 328 (1996).
- [111] H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 5099.
- [112] F. Sciortino, P. H. Poole, U. Essmann, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **55**, 727 (1997).
- [113] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canplaat, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1551 (2000).
- [114] E. La Nave, A. Scala, F. W. Starr, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Letter* **84**, 4605 (2000).
- [115] A. Scala, F. W. Starr, E. La Nave, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Nature* **406**, 166 (2000).
- [116] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, *J. Chem. Phys.* **118**, 9473 (2003).
- [117] B. Guillot, Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **119**, 11740 (2003).
- [118] Y. I. Jhon, H. G. Kim, M. S. Jhon, *J. Mol. Liquids* **111**, 141 (2004).
- [119] I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova, *J. Chem. Phys.* **123**, 044515 (2005).
- [120] I. Brovchenko, A. Oleinikova, *J. Chem. Phys.* **124**, 164505 (2006).
- [121] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **48**, 3799 (1993).
- [122] G. Ruocco, M. Sampoli, A. Torcini, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **99**, 8095 (1993).

- [123] H. E. Stanley, C. A. Angell, U. Essmann, M. Hemmati, P. H. Poole, F. Sciortino, *Physica A* **205**, 122 (1994).
- [124] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, M. C. Barbosa, *J. Chem. Phys.* **115**, 344 (2001).
- [125] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).
- [126] C. Vega, C. McBride, E. Sanz, J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1450 (2005).
- [127] A. Baranyai, A. Bartók, A. A. Chialvo, *J. Chem. Phys.* **123**, 054502 (2005).
- [128] P. Gallo, M. Rovere, E. Spohr, *J. Chem. Phys.* **113**, 11324 (2000).
- [129] P. Gallo, M. A. Ricci, M. Rovere, *J. Chem. Phys.* **116**, 342 (2002).
- [130] P. Linse, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 4177.
- [131] I. Benjamin, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1432.
- [132] A. R. van Buuren, S. J. Marrink, H. J. C. Berendsen, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 9206.
- [133] Y. Zhang, S. E. Feller, B. R. Brooks, R. W. Pastor, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 10252.
- [134] D. Michael and I. Benjamin, *J. Phys. Chem.* **99**, 16810 (1995).
- [135] T. M. Chang, L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6772.
- [136] D. Michael and I. Benjamin, *J. Chem. Phys.* **107**, 5684 (1997).
- [137] N. Muzet, E. Engler, and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10772 (1998).
- [138] M. Lauterbach, E. Engler, N. Muzet, L. Troxler, and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **102**, 245 (1998).
- [139] P. A. Fernandes, M. N. D. S. Cordeiro, J. A. N. F. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 6290.
- [140] P. A. Fernandes, M. N. D. S. Cordeiro, and J. A. N. F. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8930 (1999).
- [141] P. A. Fernandes, M. N. D. S. Cordeiro, and J. A. N. F. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2278 (2000).
- [142] L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **110**, 10113 (1999).
- [143] R. J. Speedy, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **65**, 851 (1976).
- [144] R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* **86**, 982 (1982).
- [145] C. H. Cho, S. Singh, G. W. Robinson, *Phys. Rev. Letter* **76**, 1651 (1996).
- [146] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53**, 6144 (1996).
- [147] L. P. N. Rebelo, P. G. Debenedetti, S. Sastry, *J. Chem. Phys.* **109**, 626 (1998).
- [148] E. A. Jagla, *J. Chem. Phys.* **111**, 8980 (1999).
- [149] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).

- [150] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [151] L. X. Dang, T. M. Chang, and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **117**, 3522 (2002).
- [152] Y. Guissani and B. Guillot, *J. Chem. Phys.* **98**, 8221 (1993).
- [153] M. Lísal, I. Nezbeda, and W. R. Smith, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7412 (2004).
- [154] P. Jedlovszky, I. Bakó, G. Pálinkás, *Chem. Phys. Letters* **221**, 183 (1994).
- [155] D. Stauffer, *Introduction to percolation theory* (Taylor and Francis, London, 1985).
- [156] P. H. L. Martins, J. A. Plascak, *Phys. Rev. E* **67**, 046119 (2003).
- [157] N. Jan, *Physica A* **266**, 72 (1999).
- [158] A. Oleinikova, I. Brovchenko, A. Geiger, B. Guillot, *J. Chem. Phys.* **117**, 3296 (2002).
- [159] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H. D. Lüdemann, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1128 (1987).
- [160] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97 (1975).
- [161] L. Haar, J. S. Gallagher, and G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables* (Hemisphere Press, New York, 1984).
- [162] W. L. Jorgensen and C. Jenson, *J. Comp. Chem.* **19**, 1179 (1998).
- [163] L. A. Báez and P. Clancy, *J. Chem. Phys.* **101**, 9837 (1994).
- [164] K. Bagchi, S. Balasubramanian, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **107**, 8561 (1997).
- [165] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **112**, 8910 (2000).
- [166] L. Bosio, S. H. Chen, J. Teixeira, *Phys. Rev. A* **27**, 1468 (1983).
- [167] E. F. Burton and W. F. Oliver, *Nature* **135**, 505 (1935).
- [168] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
- [169] P. G. Debenedetti, V. S. Raghavan, and S. S. Borrick, *J. Phys. Chem.* **95**, 4540 (1991).
- [170] H. I. M. Veiga, L. P. N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, and J. Szydlovski, *Int. J. Thermophys.* **22**, 1159 (2001).
- [171] A. Saul and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1537 (1989).
- [172] F. H. Stilinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974).
- [173] M. Yamada, S. Mossa, H. E. Stanley, F. Sciortino, *Phys. Rev. Letters* **88**, 195701 (2002).

- [174] C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidi, D. D. Klug, J. Neufeind, B. Tomberli, and P. A. Egelstaff, *Science* **297**, 1320 (2002).
- [175] A. Almenningen, O. Bastiansen and T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2848 (1969).
- [176] A. Almenningen, O. Bastiansen and T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* **24**, 747 (1970).
- [177] K. B. Borisenko, C. W. Bock and I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **332**, 161 (1995).
- [178] I. Nahringbauer, *Acta Cryst. B* **34**, 315 (1978).
- [179] A. Albinatti, K. D. Rouse and M. W. Thomas, *Acta Cryst. B* **34**, 2188 (1978).
- [180] L. Turi, *J. Phys. Chem.* **100**, 11285 (1996).
- [181] M. J. Frisch, G. W. Trucks, G. W. Schlegel, et al., *Gaussian 94*, Revision B2, Gaussian Inc.: Pittsburgh, USA, 1995
- [182] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., eds.: D. R. Lide, H. P. R. Frederiksen (CRC Press, Boca Raton, 1994-95).
- [183] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents*, 4th ed., ed: A. Weissberger (Wiley, New York, 1986); vol. II, p. 360.
- [184] G. I. Swan, J. C. Dore, M. C. Bellissent-Funel, in: *Methods in the Determination of Partial Structure Factors*, eds: J. B. Suck, D. Raoux, P. Chieux, C. Riekel (World Scientific, Singapore, 1993), pp. 46-57.
- [185] D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, (CRC Press, Boca Raton, 1995), p.248.
- [186] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, *Mol. Phys.* **63**, 547 (1988).
- [187] M. L. Klein, I. R. McDonald, S. F. O'Shea, *J. Chem. Phys.* **69**, 63 (1978).
- [188] W. L. Jorgensen, M. E. Cournoyer, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4942 (1978).
- [189] W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **70**, 5888 (1979).
- [190] M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **71**, 298 (1979).
- [191] A. E. Barton, B. J. Howard, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73**, 45 (1982).
- [192] M. E. Cournoyer, W. L. Jorgensen, *Mol. Phys.* **51**, 119 (1984).
- [193] M. Deraman, J. C. Dore, J. G. Powles, J. H. Holloway, P. Chieux, *Mol. Phys.* **55**, 1351 (1985).
- [194] R. G. Della Valle, D. Gazzillo, *Phys. Rev. B* **59**, 13699 (1999).
- [195] P. Jedlovsky, R. Vallauri, *Mol. Phys.* **92**, 331 (1997).
- [196] R. Redington, *J. Chem. Phys.* **75**, 4417 (1981).

- [197] C. Zhang, D. L. Freeman, J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **91**, 2489 (1989).
- [198] P. Jedlovszky, M. Mezei, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **115**, 9883 (2001).
- [199] T. Pfeleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, H. E. Fischer, *J. Chem. Phys.* **113**, 3690 (2000).
- [200] S. E. McLain, C. J. Benmore, J. E. Siewenie, J. Urquidi, J. F. C. Turner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 1952 (2004).
- [201] S. E. McLain, C. J. Benmore, J. E. Siewenie, J. J. Molaison, J. F. C. Turner, *J. Chem. Phys.* **121**, 6448 (2004).
- [202] J. Janzen, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **50**, 3611 (1969).
- [203] R. D. Nelson, D. R. Lide, A. A. Maryotte, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* 10 (National Bureau of Standard, Washington D. C., 1967).
- [204] J. S. Muntener, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **52**, 6033 (1970).
- [205] C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids Vol. I, Fundamentals* (Clarendon Press, Oxford, 1984) Appendix D, p. 579.
- [206] F. H. de Leeuw, A. Dymanus, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 427 (1973).
- [207] C. E. Vanderzee, W. W. Rodenburg, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 461 (1970).
- [208] I. Sheft, A. J. Perkins, H. H. Hyman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3677 (1973).
- [209] T. R. Dyke, B. J. Howard, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2442 (1972).
- [210] B. J. Howard, T. R. Dyke, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **81**, 5418 (1984).
- [211] J. F. Gaw, Y. Yamaguchi, M. A. Vincent, H. F. Schaeffer III, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3133 (1984).
- [212] G. C. Hancock, D. G. Truhlar, C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.* **88**, 1786 (1988).
- [213] W. Klopper, M. Quack, M. A. Suhm, *Chem. Phys. Letters* **261**, 35 (1996).
- [214] D. P. Visco, D. Kofke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4125 (1999); erratum: *ibid.* **39**, 242 (2000).
- [215] D. Visco, személyes közlés.
- [216] J. H. Simons, in: *Fluorine Chemistry*, ed.: J. H. Simons, Chapter 6 (Academic Press, New York, 1950).
- [217] A. N. Horvath, *Z. Phys. Chem. Frankf. Ausg.* **78**, S209 (1972).
- [218] J. H. Simons, J. W. Bouknight, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 129 (1932).
- [219] E. U. Franck, W. Spalhoff, *Z. Elektrochem.* **61**, 348 (1957).

- [220] D. P. Visco, D. Kofke, *J. Chem. Phys.* **109**, 4015 (1998).
- [221] D. P. Visco, D. Kofke, *Fluid Phase Equilibria* **158-160**, 37 (1999).
- [222] I. L. Carpenter, W. J. Hehre, *J. Phys. Chem.* **94**, 531 (1990).
- [223] P. Jedlovszky, M. Mezei, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3614 (2001).
- [224] A. Vincze, P. Jedlovszky, G. Horvai, *Anal. Sciences* **17**, i317 (2001).
- [225] Z. Alwani, G. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 633 (1967).
- [226] R. R. Dreisbach, *Physical Properties of Chemical Compounds*, Advances in Chemistry Series Vol. 15 (American Chemical Society, Washington, 1955).
- [227] J. F. Conolly, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 13 (1966).
- [228] S. Gupta, W. B. Sediawan, E. McLaughlin, *Mol. Phys.* **65**, 961 (1988).
- [229] W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces* (Pergamon Press, New York, 1974).
- [230] M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **93**, 5156 (1990).
- [231] G. Pálinkás, I. Bakó, *Z. Naturforsch.* **46a**, 95 (1991).
- [232] H. Tanaka, K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **97**, 2626 (1992).
- [233] K. Wolfrum, H. Graener, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 41, (1993).
- [234] M. Matsumoto, Y. Takaoka, Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **98**, 1464 (1993).
- [235] J. Y Huang, M. H. Wu, *Phys. Rev. E* **50**, 3737 (1994).
- [236] G. Ma, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5759 (2003).
- [237] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, A. K. Soper, *Nature* **416**, 829 (2002).
- [238] L. Dougan, S. P. Bates, R. Hargreaves, J. P. Fox, J. Crain, J. L. Finney, V. Réat, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **121**, 6456 (2004).
- [239] T. M. Chang, L. X. Dang, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6343 (2005).
- [240] R. Lu, W. Gan, H. F. Wang, *Chin. Sci. Bull.* **48**, 2183 (2003), erratum: *ibid.* **49**, 899 (2004).
- [241] H. Chen, W. Gan, R. Lu, Y. Guo, H. F. Wang, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8064 (2005).
- [242] Y. Rao, Y. S. Tao, H. F. Wang, *J. Chem. Phys.* **119**, 5226 (2003).
- [243] R. Lu, W. Gan, B. H. Wu, H. Chen, H. F. Wang, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7297 (2004).
- [244] P. Jungwirth, személyes közlés.
- [245] J. Gliński, G. Chavepeyer, J. K. Platten, *Coll. Surface A* **178**, 207 (2001).

- [246] Y. L. Yeh, C. Zhang, H. Held, A. M. Mebel, X. Wei, S. H. Lin, Y. R. Shen, *J. Chem. Phys.* **114**, 1837 (2001).
- [247] H. Chen, W. Gan, B. H. Wu, Z. Zhang, H. F. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **408**, 284, (2005).
- [248] H. F. Wang, személyes közlés.
- [249] P. Jedlovszky, R. Vallauri, *J. Chem. Phys.* **115**, 3750 (2001).
- [250] P. Jedlovszky, I. Varga, T. Gilányi, *J. Chem. Phys.* **120**, 11839 (2004).
- [251] M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **23**, 356 (1955).
- [252] M. Mezei, *J. Chem. Phys.* **118**, 3874 (2003).
- [253] P. Jedlovszky, M. Mezei, *J. Chem. Phys.* **111**, 10770 (1999).
- [254] P. Jedlovszky, M. Mezei, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5125 (2000).
- [255] J. Garthwaite, C. L. Boulton, *Annu. Rev. Physiol.* **57**, 683 (1995).
- [256] M. Mezei, MMC program — URL: <http://fulcrum.physbio.mssm.edu/~mezei/mmc>.
- [257] M. Mezei, *J. Comp. Phys.* **39**, 128 (1983).
- [258] M. T. Hyvönen, T. T. Rantala, M. Ala-Korpela, *Biophys. J.* **73**, 2907, (1997).
- [259] L. Saiz, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **116**, 3052, (2002).
- [260] P. Jedlovszky, M. Mezei, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5311, (2003).
- [261] A. M. Smondyrev, M. L. Berkowitz, *Biophys. J.* **78**, 1672, (2000).
- [262] M. Pasenkiewicz-Gierula, Y. Takaoka, H. Miyagawa, K. Kitamura, A. Kusumi, *Biophys. J.* **76**, 1228, (1999).
- [263] K. Åman, E. Lindahl, O. Edholm, P. Håkansson, P. O. Westlund, *Biophys. J.* **84**, 102, (2003).
- [264] M. Pasenkiewicz-Gierula, Y. Takaoka, H. Miyagawa, K. Kitamura, A. Kusumi, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3677, (1997).
- [265] L. García-Tarrés, E. Guàrdia, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7448, (1998).
- [266] D. di Caprio, A. E. Filippov, J. Stafiej, J. P. Badiali, *J. Mol. Liquids* **87**, 163, (2000).
- [267] E. Sackmann, in: *Structure and Dynamics of Membranes*, eds. E. Sackmann, R. Lipovsky (Elsevier, Amsterdam, 1995), pp. 1-64.
- [268] M. R. Vist, J. H. Davis, *Biochemistry* **29**, 451 (1990).
- [269] T. P. W. McMullen, R. N. McElhaney, *Biochim. Biophys. Acta* **1234**, 90 (1995).
- [270] J. P. Slotte, *Biochim. Biophys. Acta* **1238**, 118 (1995).

- [271] A. Radhakrishnan, H. M. McConnell, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 486 (1999).
- [272] A. Radhakrishnan, H. M. McConnell, *Biophys. J.* **77**, 1507, (1999).
- [273] S. L. Keller, H. M. McConnell, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1602, (1999).
- [274] F. Richter, L. Finegold, G. Rapp, *Phys. Rev. E* **59**, 3483, (1999).
- [275] T. P. W. McMullen, R. N. McElhaney, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 83 (1996).
- [276] A. Carruthers, D. L. Melchior, *Biochemistry* **22**, 5797 (1983).
- [277] R. Bittman, S. Clejan, S. Lund-Katz, M. C. Phillips, *Biochim. Biophys. Acta* **772**, 117 (1984).
- [278] W. K. Subczynski, J. S. Hyde, A. Kusumi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **86**, 4474 (1989).
- [279] W. K. Subczynski, A. Wisniewska, J. J. Yin, J. S. Hyde, A. Kusumi, *Biochemistry* **33**, 7670 (1994).
- [280] T. X. Xiang, B. D. Anderson, *Biophys. J.* **72**, 223, (1997).
- [281] P. Méléard, C. Gerbeaud, T. Pott, L. Fernandez-Puente, I. Bivas, M. D. Mitov, J. Dufourcq, P. Bothorel, *Biophys. J.* **72**, 2616, (1997).
- [282] P. A. Hyslop, B. Morel, R. D. Sauerheber, *Biochemistry* **29**, 1025 (1990).
- [283] J. M. Smaby, M. M. Momsen, H. L. Brockman, R. E. Brown, *Biophys. J.* **73**, 1492, (1997).
- [284] G. Lindblom, L. Johansson, G. Arvidson, *Biochemistry* **20**, 2204 (1981).
- [285] O. Edholm, A. M. Nyberg, *Biophys. J.* **63**, 1081, (1992).
- [286] A. J. Robinson, W. G. Richards, P. J. Thomas, M. M. Hann, *Biophys. J.* **68**, 164, (1995).
- [287] R. R. Gabdoulina, G. Vanderkooi, C. Zheng, *J. Phys. Chem.* **100**, 15942 (1996).
- [288] K. Tu, M. L. Klein, D. J. Tobias, *Biophys. J.* **75**, 2147, (1998).
- [289] A. M. Smondyrev, M. L. Berkowitz, *Biophys. J.* **77**, 2075, (1999).
- [290] M. Pasenkiewicz-Gierula, T. Róg, K. Kitamura, A. Kusumi, *Biophys. J.* **78**, 1376, (2000).
- [291] S. W. Chiu, E. Jakobsson, H. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **114**, 5435 (2001).
- [292] T. Mavromoustakos, D. P. Yang, A. Charalambous, L. G. Herbette, A. Makriyannis, *Biochim. Biophys. Acta* **1024**, 336 (1990).
- [293] S. J. Marrink, R. M. Sok, H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.* **104**, 9090 (1996).
- [294] S. J. Marrink, H. J. C. Berendsen, *J. Phys. Chem.* **98**, 4155 (1994).
- [295] S. J. Marrink, H. J. C. Berendsen, *J. Phys. Chem.* **100**, 16729 (1996).
- [296] D. Rice, E. Oldfield, *Biochemistry* **18**, 3272 (1979).
- [297] W. Shinoda, S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **109**, 1517 (1998).

- [298] W. Shinoda, M. Mikami, T. Baba, M. Hato, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9346 (2004).
- [299] E. Falck, M. Patra, M. Karttunen, M. T. Hyvönen, I. Vattulainen, *J. Chem. Phys.* **121**, 12676 (2004).
- [300] N. N. Medvedev, V. P. Voloshin, előkészületben.
- [301] A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, *Biochim. Biophys. Acta* **1085**, 53 (1991).
- [302] A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, *Chem. Phys. Lipids* **58**, 185 (1991).
- [303] A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, N. K. Balabaev, F. A. M. Leermakers, *Phys. Rev. E.* **67**, 011909 (2003).
- [304] L. Zaninetti, *Phys. Lett. A* **165**, 143 (1992).
- [305] A. V. Anikeenko, M. G. Alinchenko, V. P. Voloshin, N. N. Medvedev, M. L. Gavrilova, P. Jedlovszky, in: *Proceedings of the 4th Workshop of Computational Geometry and Applications, Lecture Notes in Computer Science 3045* (Springer, Berlin, 2004), Vol. III, pp. 217-226.
- [306] M. G. Alinchenko, A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev, V. P. Voloshin, M. Mezei, P. Jedlovszky, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19056 (2004).