



UNIwersytet
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

**BADANIA UPORZĄDKOWANIA BLISKIEGO ZASIĘGU
MOLEKUŁ W TRÓJPOCHODNYCH BENZENU
METODĄ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ**

Tomasz Hałas

**ROZPRAWA DOKTORSKA
z fizyki doświadczalnej**

przygotowana w Zakładzie Fizyki Dielektryków
Wydziału Fizyki UAM w Poznaniu

**PROMOTOR:
Profesor UAM dr hab. inż. Henryk Drozdowski**

Poznań 2015



W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej autor uzyskał dofinansowanie ze Stypendium Doktoranckiego w ramach Projektu pt. „Stypendia naukowe dla doktorantów kształcących się na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu widzenia rozwoju Województwa Lubuskiego”: Poddziałanie 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”; Działanie 8.2 „Transfer wiedzy”, Priorytet VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej i z budżetu państwa.

**Jedynę, do czego doszedłem w moim długim życiu,
to przekonanie, że w porównaniu z rzeczywistością
cała nasza nauka jest prymitywną dziecinadą, choć
mimo to stanowi najcenniejszą rzecz, którą mamy**

Albert Einstein

**Promotorowi rozprawy doktorskiej
Panu Profesorowi Henrykowi Drozdowskiemu**

**szczerze dziękuję
za pokazanie mi istoty i piękna fizyki,
która jest nieustannym poszukiwaniem Prawdy**

**Kierownikowi Zakładu Fizyki Dielektryków
Wydziału Fizyki UAM
Pani Profesor Małgorzacie Śliwińskiej-Bartkowiak**

**dziękuję
za stworzenie przyjaznych warunków
podczas wykonywania pracy oraz życzliwość**

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	9
SUMMARY	11
1. CELE I PRZEDMIOT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	13
1.1. Cele i koncepcja rentgenowskich badań strukturalnych trójpo pochodnych benzenu.....	13
1.2. Uzasadnienie wyboru trójpo pochodnych benzenu do badań rentgenowskich.....	16
1.3. Zakres badań trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej.....	17
1.4. Przegląd dotychczasowych badań trójpo pochodnych benzenu w literaturze światowej.....	19
2. UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO ZASIĘGU MOLEKUŁ W CIECZACH.....	23
2.1. Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w cieczach izotropowych.....	24
2.2. Uporządkowanie molekularne w cieczach izotropowych na tle faz mezomorficznych.....	27
2.3. Badania struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w cieczach molekularnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej.....	31
2.4. Pojęcie sferycznej pseudokomórki elementarnej w opisie struktury najbliższego uporządkowania molekuł w cieczy.....	33
3. SZEROKOKĄTOWE ROZPRASZANIE PROMIENI RENTGENOWSKICH PRZEZ CIECZE RÓŻNOATOMOWE.....	36
3.1. Opis struktury cieczy przy pomocy dwójkowej funkcji rozkładu statystycznego.....	36
3.2. Wyznaczanie funkcji rozkładu radialnego gęstości atomowej i elektronowej.....	39
3.3. Pojęcie całki struktury w różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej.....	44
4. METODYKA EKSPERYMENTU DYFRAKCJI PROMIENI RENTGENOWSKICH NA MATERIAŁACH CIEKŁYCH.....	46
4.1. Układ pomiarowy w metodzie Bragga – Brentano.....	47
4.2. Przygotowanie kuwety termostatowanej do pomiarów dyfrakcyjnych....	50
4.3. Wybór optymalnych rozmiarów preparatów ciekłych.....	52
4.4. Termostatowanie układu pomiarowego.....	54

5.	METODY KOMPUTEROWE ANALIZ STRUKTURALNYCH BADANYCH CIECZY MOLEKULARNYCH.....	55
5.1	Programy komputerowe zastosowane w rentgenowskiej analizie strukturalnej badanych trójpo pochodnych benzenu.....	55
5.2.	Numeryczne wyznaczanie czynników korekcyjnych.....	63
5.3.	Numeryczna analiza wpływu efektu ucięcia danych dyfrakcji rentgenowskiej na radialną funkcję dystrybucyjną.....	65
5.4.	Ocena dokładności pomiarów.....	67
6.	MOLEKULARNY TRANSPORT W CIECZACH	69
6.1.	Objętość swobodna.....	69
6.2.	Obliczanie współczynników dyfuzji badanych molekuł metodą rentgenowską przy zastosowaniu modelu Cohena i Turnbulla.....	71
6.3.	Wyznaczanie potencjałów Lennarda-Jonesa (12–6) dla badanych trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej.....	73
7.	UPORZĄDKOWANIE MOLEKUŁ BENZENU W STANIE KRYSTALICZNYM I W FAZIE CIEKŁEJ.....	77
7.1.	Krystaliczna struktura benzenu.....	77
7.2.	Przestrzenne ułożenie molekuł w ciekłym benzenie.....	79
7.3.	Powiązanie molekularnej struktury ciekłego benzenu ze współczynnikiem upakowania.....	82
8.	WYZNACZANIE STRUKTURY UPORZĄDKOWANIA BLISKIEGO ZASIĘGU MOLEKUŁ W 1,3,5 TRIMETYLOBENZENIE.....	83
8.1.	Wyznaczanie całkowitego natężenia promieniowania rozpraszanego w 1,3,5–trimetylobenzenu w fazie gazowej.....	83
8.2.	Normowanie funkcji rozkładu kąтового natężenia promieniowania rozpraszanego dla trimetylobenzenu.....	85
8.3.	Obliczanie średnich efektywnych liczb rozpraszających elektronów w badanej molekule.....	87
8.4.	Założenia do modelu struktury molekuły 1,3,5–trimetylobenzenu.....	90
8.5.	Określenie najbardziej prawdopodobnego modelu molekuły mezytylenu metodą funkcji molekularnej Debye’a	92
8.6	Interpretacja modelowa 1,3,5–trimetylobenzenu.....	100
9.	WYZNACZANIE RZECZYWISTEJ STRUKTURY 1,3,5–TRICHLOROBENZENU W TEMPERATURZE 358 K.....	103
9.1.	Wpływ atomów chloru na geometrię pierścienia benzenowego.....	105
9.2.	Analiza różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej...	110
9.3.	Lokalna struktura 1,3,5–trichlorobenzenu w temperaturze 358 K.....	111

10.	RENTGENOWSKA ANALIZA KORELACJI MOLEKULARNYCH W CIEKŁYM 1,3,5–TRI-TERT-BUTYLOBENZENIE	113
10.1.	Określenie najbardziej prawdopodobnego modelu molekuly 1,3,5– <i>tert</i> -butylobenzenu metodą Bluma i Nartena	115
10.2.	Analiza teoretycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej.....	123
10.3.	Model oddziaływań par molekuł w bliskim uporządkowaniu.....	127
11.	WYZNACZANIE DWÓJKOWYCH KORELACJI RADIALNYCH ATOMÓW I MOLEKUŁ W 1,3,5–TRIFENYLOBENZENIE.....	132
11.1.	Ustalanie konformacji 1,3,5–trifenylobenzenu metodą całkowitej funkcji struktury.....	132
11.2.	Całkowa analiza Fouriera funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozpraszanego dla 1,3,5–trifenylobenzenu.....	141
11.3.	Pseudokomórka elementarna dla 1,3,5–trifenylobenzenu.....	144
12.	DYSKUSJA NAD WYNIKAMI BADAŃ	145
12.1	Analiza porównawcza uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w badanych trójpo pochodnych benzenu.....	145
12.2	Wpływ grup funkcyjnych na geometrię pierścienia benzenowego.....	150
12.3	Wyznaczone struktury molekularne a współczynniki upakowania.....	151
12.4	Dyfuzja badanych molekuł.....	153
12.5	Potencjały Lennarda-Jonesa (12–6) dla trójpo pochodnych benzenu.....	154
13.	WNIOSKI	159
14.	LITERATURA.....	162

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy aktualnego problemu z fizyki fazy skondensowanej, jakim jest rentgenowska analiza strukturalna złożonych cieczy molekularnych.

Przedmiotem badań były wybrane ciecze z grupy trójpodstawionych pochodnych benzenu, które zawierają grupy funkcyjne: $-CH_3$, $-Cl$, $-[C(CH_3)_3]_3$, $-(C_6H_5)_3$, a mianowicie: 1,3,5-trimetylobenzen (mezytylen), 1,3,5-trichlorobenzen i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen oraz 1,3,5-trifenylobenzen. Spośród tej grupy związków chemicznych do węglowodorów alifatyczno-aromatycznych zaliczamy 1,3,5-trimetylobenzen oraz 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen.

Analizowane w rozprawie trójpochothane benzenu nie były dotychczas badane w fazie ciekłej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Po raz pierwszy badano rozkłady katowe monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego $K_{\alpha} Mo$ w cienkich warstwach tych cieczy metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej WAXS ($6^{\circ} \leq 2\Theta \leq 120^{\circ}$).

Głównym celem pracy było wykazanie istnienia krótkozasięgowego uporządkowania w wybranych trójpochothane benzenu w fazie ciekłej.

Cele, jakie przyświecały wyborze problemów badawczych podjętych w niniejszej rozprawie doktorskiej były następujące:

- 1/ Uzyskanie nowych informacji o strukturze wybranych trójpochothane benzenu w fazie ciekłej na podstawie eksperymentów dyfrakcyjnych.
- 2/ Analiza wpływu podstawników na geometrię pierścienia benzenowego.
- 3/ Rozwiązanie struktury najbliższego uporządkowania molekuł, czyli zaproponowanie binarnych korelacji międzymolekularnych badanych cieczy przy założeniu addytywności oddziaływań par molekuł.
- 4/ Próba uogólnienia wyników badań cieczy i kryształów z szeregu homologicznego $C_6H_3 - R_3$ (gdzie R stanowią grupy funkcyjne) o molekułach zawierających pierścień aromatyczny oraz dołączone do niego trzy różne podstawniki.
- 5/ Próba wytłumaczenia wybranych właściwości fizycznych i chemicznych badanych substancji (dyfuzja, gęstość, potencjały oddziaływań).

Analizowano jaki wpływ na rozkład przestrzenny molekuł – na funkcje radialnych rozkładów gęstości elektronowej – mają trzy atomy chloru oraz trzy grupy metylowe, fenylowe i butylowe dołączone do pierścienia fenylowego.

Wyniki analizy Fouriera posłużyły do znalezienia najbardziej prawdopodobnych wzajemnych ułożeń i orientacji molekuł czystych trójpodstawionych pochodnych benzenu.

W niniejszej rozprawie podjęto próbę znalezienia – w przypadku trójpodstawionych pochodnych benzenu – zależności między parametrami strukturalnymi podstawionego pierścienia a naturą podstawników (trzy atomy chloru, trzy grupy metylowe, fenylowe i butylowe).

Zasadniczym osiągnięciem w niniejszej rozprawie jest rozwiązanie struktury najbliższego uporządkowania w badanych trójpochothane benzenu, czyli podanie sposobu ułożeń i orientacji tych molekuł. Stwierdzono istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w zakresie do 2 nm. Określono najbardziej prawdopodobne modele wzajemnych ułożeń i orientacji cząsteczek w lokalnych zespołach uporządkowania.

Wyznaczone zostały ilościowe średnie parametry strukturalne: odległości wewnątrzmolekularne, równowagowe odległości międzymolekularne, promienie sfer koordynacyjnych, liczby koordynacyjne, współczynniki upakowania molekuł, a także parametry porządku. Te informacje miały fundamentalne znaczenie dla prac nad dynamiką molekuł i mechanizmami oddziaływań międzymolekularnych w trójpodstawionych pochodnych benzenu.

Analiza uzyskanych danych doświadczalnych wskazuje, iż metoda dyfrakcji rentgenowskiej pozwala wnieść pożyteczny wkład w wyjaśnienie procesów oddziaływań międzymolekularnych w trójpochochodnych benzenu w fazie ciekłej.

Rentgenowska analiza strukturalna trójpochochodnych benzenu pozwoliła ustalić relacje między strukturą a właściwościami chemicznymi. W przypadku 1,3,5-trichlorobenzenu stwierdzono zależności między parametrami strukturalnymi podstawionego pierścienia aromatycznego: długością wiązań i endocyklicznych kątów walencyjnych a naturą podstawników (elektroujemnością atomów chloru).

W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę kompleksowej analizy oddziaływań międzymolekularnych: od ustalenia struktur molekularnych poprzez obliczenie dyfuzji badanych molekuł do wyznaczenia potencjałów Lennarda-Jonesa (12-6). Z dyfrakcyjnych danych rentgenowskich obliczono funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej, a na ich podstawie potencjały oddziaływań międzymolekularnych dla trójpochochodnych benzenu.

SUMMARY

The subject of research in this PhD thesis relates to the current problem of condensed matter physics, which is the X-ray structural analysis of the complex molecular liquids. The subject of the hearing were liquids selected from the benzene tri-derivatives which contain functional groups: $-CH_3$, $-Cl$, $-[C(CH_3)_3]_3$, $-(C_6H_5)_3$, namely: 1,3,5-trimetylobenzene (mezytylen), 1,3,5-trichlorobenzene i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzene and 1,3,5-trifenylobenzene.

Among this group of the compounds we include 1,3,5-trimetylobenzen and 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen to the aliphatic-aromatic hydrocarbons.

Analyzed in the hearing tri-derivatives benzene have not been studied in the liquid phase X-ray diffraction.

For the first time schedules were tested monochromatic X-ray radiation $K_{\alpha} Mo$ angle in thin layers of the liquid by wide-WAXS diffraction ($6^{\circ} \leq 2\Theta \leq 120^{\circ}$).

The main objective of the study was to prove the existence of short-range order molecules in benzene tri-derivatives of these liquids.

The objectives that guided the choice of the research issues undertaken in this PhD thesis were as follows:

- 1/ Obtaining new information about the structure of benzene selected tri-derivatives benzene in the liquid phase on the basis of the diffraction experiments.
- 2/ The analysis of the impact of substituents on the geometry of the benzene ring.
- 3/ The solution structure of short-range ordering of molecules or the proposal of the intermolecular studied the correlation of binary liquid assuming additivity interaction pairs of molecules.
- 4/ The attempt to generalize the results of studies on liquid and crystals of homologous series (which represent functional groups) of the molecules containing ring aromatic and the accompanying three different substituents.
- 5/ The attempt to explain the selected physical and chemical properties of the selected compound (diffusion, density, potential impacts). We analyzed the effect on the spatial distribution of the molecules - the radial function of the electron density distributions - to three chlorine atoms and three methyl groups, phenyl and butyl groups attached to the phenyl ring. The Fourier analysis results were used to find the most probable each other poses and orientation of molecules pure tri-derivatives benzene. In the present PhD thesis the attempted was to find - in the case of a tri-substituted benzene - the relationship between the structural parameters and the nature of the substituted ring and the nature of the substituents (three chlorine atoms, three methyl, phenyl and butyl groups).

The main achievement in this paper is to solve the structure of the short-range ordering order in the surveyed tri-derivatives benzene, this is to show the poses and the orientation of these molecules. The existence of short range ordering of the molecules in the range of 2 nm. was found. It defined, assuming additivity of impacts pairs of molecules, the most probable form of mutual poses and orientation of molecules organize local units. This is a quantitative explication of the thesis that liquids have an internal structure.

These average quantitative structural parameters were calculated: distance inside molecular equilibrium intermolecular distances, radii of coordination spheres, coordination parameters, the coefficients packing of molecules, and order parameters.

This information is of fundamental importance for the work on the dynamics impacts on molecules and mechanisms intermolecular in tri-substituted benzene. The knowledge of the spatial arrangement of the molecules in the liquid phase is also essential to elucidate the mechanism of chemical activity and physical properties of the selected compounds.

The analysis of the obtained experimental data indicates that the diffraction method X-ray allows to provide a useful input in the explanation of the processes of intermolecular interactions in surveyed tri-derivatives benzene in the liquid phase.

It was found the existence of short-range order of molecules studied tri-derivatives benzene in the range of 20 Å and determined intermolecular sphere short-range order.

The X-ray structural analysis of tri-derivatives benzene allowed to establish the relationship between the structure and chemical properties. In the case of 1,3,5-trichlorobenzene it was found the correlation between structural parameters substituted aromatic ring: the length of the endocyclic bonds, valence angles and nature of substituents (chlorine atoms electronegativity).

1. CELE I PRZEDMIOT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy aktualnego problemu z fizyki fazy skondensowanej, jakim jest rentgenowska analiza strukturalna złożonych cieczy molekularnych. Jedną z najaktywniejszych dziedzin fizyki fazy skondensowanej w ostatnich latach są badania ciał, w których wewnętrzne uporządkowanie atomów i molekuł nie ma nic wspólnego z uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Postęp, jaki dokonał się w fizykochemii tych materiałów, znanych jako materia miękka, a więc polimery, ciekłe kryształy, kwazikryształy, ciecze izotropowe, membrany, żele, granulaty, emulsje, zawiesiny, koloidy, surfaktanty, amorficzne ciała stałe, szkła czy wreszcie biomateria, został powszechnie uznany przez społeczność naukowców. Czterech uczonych uzyskało nagrodę Nobla za badania układów częściowo uporządkowanych: Paul J. Flory (1974), Nevill F. Mott (1977) [1], Phillip W. Anderson (1977) i Pierre-Gilles de Gennes (1991). Brytyjski fizyk N. F. Mott w swoim wykładzie noblowskim [1] napisał: *Jak sądzę, moja nagroda Nobla jest pierwszą, która została przyznana całkowicie za pracę w dziedzinie materiałów amorficznych. Z kolei francuski noblista z fizyki P.G. de Gennes pokazał [2, 3], jak można opisać ciecze złożone (amer. complex fluids, ang. soft matter).*

Do niedawna badania struktury cieczy miały charakter głównie poznawczy. Punktem zwrotnym stało się odkrycie efektów przełączających (*switching phenomena*) w materiałach bezpostaciowych, jak również w niektórych substancjach ciekłych, takich jak na przykład czysty selen. Efekt ten polega na gwałtownej zmianie charakterystyki prądowo-napięciowej materiału przy określonym napięciu. Zjawisko to znalazło zastosowanie w technice półprzewodnikowej. Fakt, iż efekty przełączające w zasadniczy sposób zależą od struktury, spowodował znaczny wzrost zainteresowania strukturą ciał amorficznych i cieczy wykazujących występowanie tego zjawiska.

1.1. Cele i koncepcja rentgenowskich badań strukturalnych trójpo pochodnych benzenu

Przedmiotem badań były wybrane ciecze z grupy trójpodstawionych pochodnych benzenu, które zawierają grupy funkcyjne: $-CH_3$, $-Cl$, $-[C(CH_3)_3]_3$, $-(C_6H_5)$, a mianowicie: 1,3,5-trimetylobenzen (mezytylen), 1,3,5-trichlorobenzen i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen oraz 1,3,5-trifenylobenzen (rys. 1). Spośród tej grupy związków chemicznych do węglowodorów alifatyczno-aromatycznych zaliczamy 1,3,5-trimetylobenzen oraz 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen [4].

Głównym celem pracy było wykazanie istnienia krótkozasięgowego uporządkowania w wybranych trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej.

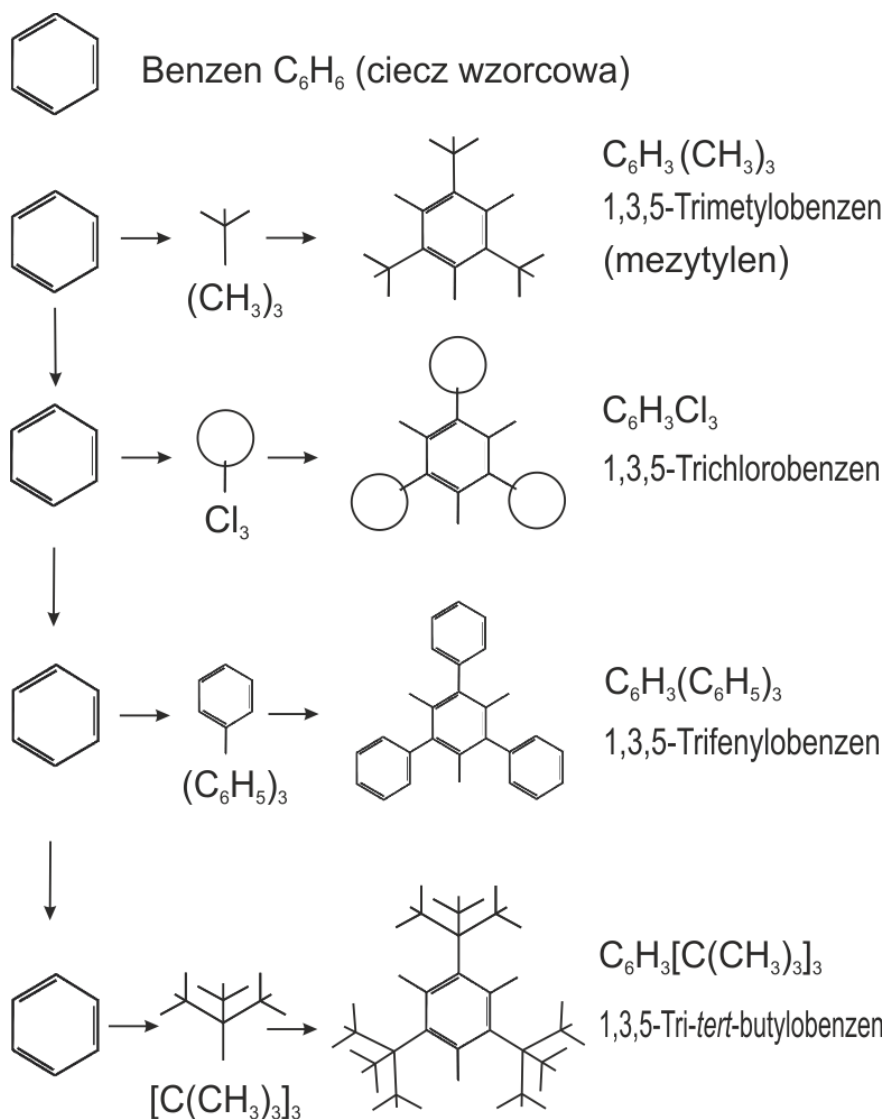
Inne cele, jakie przyświecały wyborze problemów badawczych podjętych w rozprawie doktorskiej były sformułowane w formie następujących pytań:

- 1/ Jakie nowe informacje o strukturze wybranych trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej uzyskano na podstawie eksperymentów dyfrakcyjnych?
- 2/ Jaki jest wpływ podstawników na geometrię pierścienia benzenowego?
- 3/ Jaka jest struktura najbliższego uporządkowania molekuł?

- 4/ Czy istnieje możliwość uogólnienia uzyskanych wyników badań strukturalnych dla fazy ciekłej i krystalicznej z szeregu homologicznego $C_6H_3 - R_3$ (gdzie R stanowią grupy funkcyjne) o molekułach zawierających pierścień aromatyczny oraz dołączone do niego trzy różne podstawniki w położeniach 1, 3, 5 ?
- 5/ Jak rozumieć mechanizmy strukturalne niektórych zjawisk zachodzących w tych cieczach (ruchliwość molekuł) oraz właściwości fizyczne i chemiczne badanych substancji (gęstości makroskopowe, temperatury wrzenia, upakowanie molekuł)?
- 6/ Jakie nowe informacje o dynamice molekuł badanych trójpodstawnych benzenu uzyskujemy z badań oddziaływań międzymolekularnych i dyfuzji?

Analizowano jaki wpływ na rozkład przestrzenny molekuł – na funkcje radialnych rozkładów gęstości elektronowej – mają trzy atomy chloru oraz trzy grupy metylowe, fenyłowe i butylowe dołączone do pierścienia fenyłowego (rys. 1).

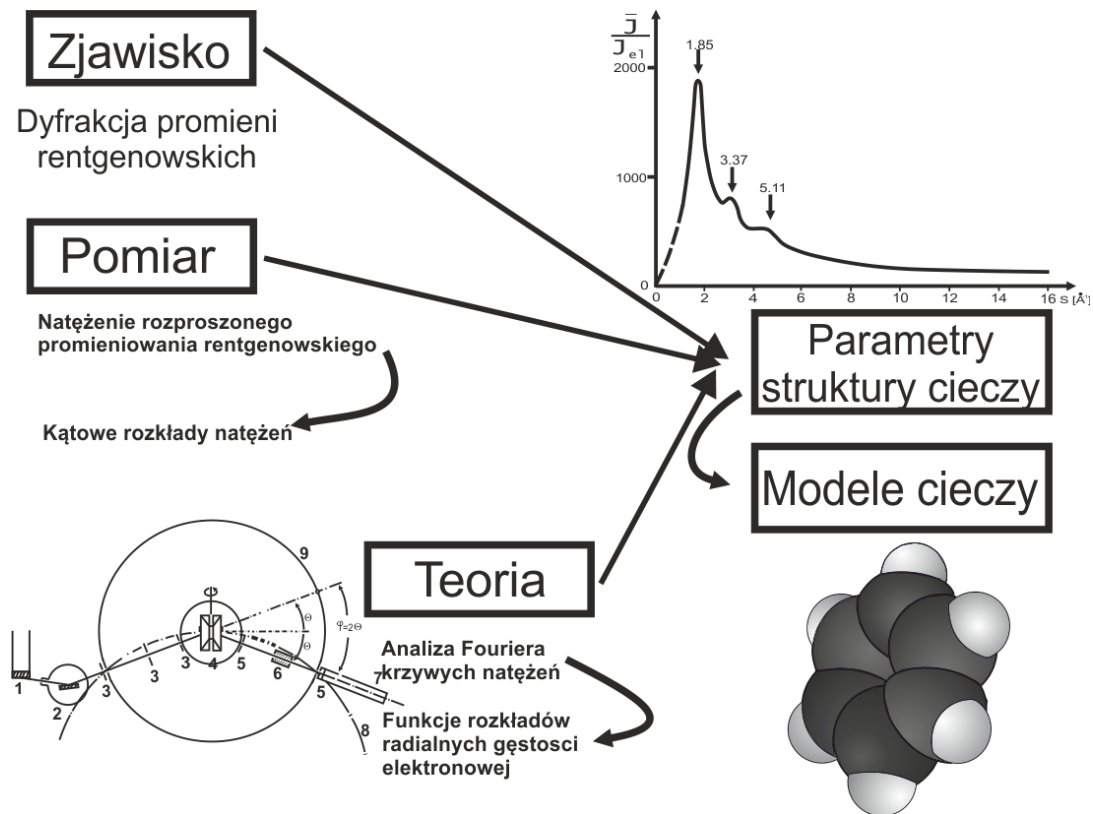
Wyniki analizy Fouriera otrzymanych eksperymentalnie funkcji natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego na badanych cieczach posłużyły do znalezienia najbardziej prawdopodobnych wzajemnych ułożeń i orientacji molekuł trójpodstawionych pochodnych benzenu.



Rys. 1. Koncepcja rentgenowskich badań strukturalnych trójpodstawnych benzenu z szeregu homologicznego $C_6H_3 - R_3$ (gdzie R – grupy funkcyjne dołączone do pierścienia fenyłowego w położeniach 1, 3, 5)

Stan ciekły należy uznać w chwili obecnej za najmniej poznany. Struktura cieczy jest nadal poza zasięgiem ścisłych badań teoretycznych, wychodzących z pierwszych zasad, zaś dla badań eksperymentalnych jest dostępna przez zastosowanie promieni rentgenowskich lub neutronów.

Rysunek 2 przedstawia ideę rentgenowskich badań strukturalnych trójpochoдных benzenu. Eksperymentalnie rejestruje się natężenie promieniowania rozproszonego $I(\Theta)$ jako funkcję kąta rozpraszania (dyfrakcji) 2Θ , którą następnie przekształca się w interferencyjną funkcję amplitudy $I(S)$, gdzie $S = 4\pi \sin\Theta/\lambda$ jest wektorem falowym, natomiast λ jest długością fali stosowanego promieniowania. Na podstawie zmierzonej zależności kątowej natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego na elektronach można wysnuć wnioski o strukturze tych cieczy (rys. 2). Ilościowa interpretacja obrazów dyfrakcyjnych opiera się na wyznaczeniu położenia głównych maksimum natężenia promieniowania rozproszonego Θ_{\max} , gdyż tylko one są wynikiem interferencji międzymolekularnej uwarunkowanej rozpraszaniem na sąsiadujących molekułach.



Rys. 2. Idea rentgenowskich badań strukturalnych trójpochoдных benzenu w fazie ciekłej

Siły działające między atomami i molekułami w cieczach są podobne do sił istniejących w kryształach, dzięki czemu występuje w nich uporządkowanie bliskiego zasięgu, sięgające na odległość kilku nanometrów. Wskutek tego najbliższe otoczenie każdej molekuły wykazuje duży stopień podobieństwa do otoczenia istniejącego w fazie krystalicznej.

Okazało się, że doświadczalne funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej [5] wraz z wynikami modelowych obliczeń są w przypadku trójpochoдных benzenu użytecznym narzędziem do badania struktury i korelacji molekularnych. Informacje z tych funkcji pozwalają na badania korelacji w rozmieszczeniu atomów i molekuł w tych cieczach.

1.2. Uzasadnienie wyboru trójpo pochodnych benzenu do badań rentgenowskich

W obecnym stanie techniki pomiarów dyfrakcyjnych oraz stosowanych numerycznych obliczeń niezbędnych do rozwiązania struktury cieczy uzyskiwane parametry o geometrii molekuł stanowią niezwykle ważne źródło informacji. Jednym z głównych kierunków badawczych na pograniczu chemii strukturalnej i krystalografii oraz fizyki miękkiej materii jest wypełnianie luki zawartej między informacjami o geometrii molekuł a ich właściwościami fizykochemicznymi. Obserwuje się duży wzrost zainteresowania badaniami tego typu [6–9].

Ostatnie lata dowiodły, że dyfrakcja promieni rentgenowskich umożliwia uzyskanie kompletnych informacji o geometrii molekuł tworzących strukturę cieczy [10] i roztworów [11] pod warunkiem, że otrzymane dane strukturalne są dobrze sprecyzowane oraz zastosowane są właściwie metody interpretacyjne.

Laureat Nagrody Nobla z 1981 roku Roald Hoffmann, napisał w przedmowie dla monografii V. Vilkova i współautorów [12] dotyczącej określenia struktury molekuł: *Nie ma bardziej podstawowego w chemii przedsięwzięcia, jak określenie geometrycznej struktury molekuły. Jeżeli jest ona dobrze wyznaczona, kończą się spekulacje na temat struktury i mamy informacje, będące punktem wyjścia do zrozumienia każdej fizycznej, chemicznej i biologicznej właściwości molekuły.* Igor F. Shishkov wraz z współpracownikami, w publikacji o 2–nitrotoluenie [13] napisali, iż *Molecular geometry is a sensitive indicator of intra- and intermolecular interactions.*

W niniejszej rozprawie podjęto próbę znalezienia – dla trójpodstawionych pochodnych benzenu – zależności między parametrami strukturalnymi pierścienia a naturą podstawników. Zastosowane trzy podstawniki: grupy metylowe, atomy chloru, grupy fenyłowe oraz grupy butylowe (rys. 1) różnią się wartościami elektroujemności. Znaczenie mają też objętości podstawników, które mogą utrudniać poruszanie się molekuł. Obecność jakiegokolwiek grupy funkcyjnej w pierścieniu benzenowym zakłóca symetrię rozkładu ładunku elektrycznego związanego z sekstem elektronowym. Powoduje to trwałą polaryzację molekuły i pojawienie się cząstkowych ładunków ujemnych lub dodatnich przy poszczególnych atomach węgla pierścienia benzenowego. Ostateczne ukształtowanie się biegunów elektrycznych w molekułe pochodnej benzenu jest wynikiem efektów: mezomerycznego i indukcyjnego [14].

Analiza obrazów dyfrakcyjnych pozwala śledzić zmiany w rozkładach gęstości elektronowej badanego układu molekularnego będącego w stanie dynamicznym. Możliwość uzyskania takich danych stała się inspiracją do pogłębionych badań nad subtelną analizą obrazów dyfrakcyjnych cieczy.

Analizowane w rozprawie trójpo pochodne benzenu nie były dotychczas badane w fazie ciekłej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Po raz pierwszy badano rozkłady kątowe monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego $K_{\alpha} Mo$ w cienkich warstwach tych cieczy metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej WAXS ($6^{\circ} \leq 2\Theta \leq 120^{\circ}$).

Wybór tematu pracy jest aktualny, bowiem wyniki rentgenowskich badań trójpo pochodnych benzenu przybliżają możliwość dokładnego opisu zachowania się molekuł w fazie ciekłej, a tym samym przyczynić się wytłumaczenia mechanizmów niektórych procesów fizykochemicznych zachodzących w tym stanie skupienia (dyfuzji). Poszukiwano współzależności między uzyskanymi na drodze eksperymentu dyfrakcyjnego współczynnikami upakowania molekuł a temperaturami wrzenia i gęstościami makroskopowymi.

Wybór takich trójpo pochodnych benzenu pozwala więc lepiej zaobserwować wpływ budowy i kształtu molekuł na rozkład przestrzenny w fazie ciekłej, a zatem na sposoby wzajemnej koordynacji. Co więcej, takie układy pozwalają również lepiej zbadać wpływ struktury molekuł na ich ruchliwość. W tym celu obliczono wartości współczynników samodyfuzji badanych molekuł. Wyznaczenie średnich parametrów struktury, jak odległości międzyatomowe intra- i inter-molekularne, a także liczby i promienie sfer koordynacyjnych ma fundamentalne znaczenie dla prac nad dynamiką molekuł i mechanizmami oddziaływań międzymolekularnych. Przyniesione argumenty uzasadniają dobór związków organicznych dla znalezienia odpowiedzi na pytania zawarte w celach pracy (rozdz. 1.1).

Wyniki badań związków aromatyczno-alifatycznych mogą być pomocne w objaśnieniu mechanizmu oddziaływań międzymolekularnych w polimerach syntetycznych. Do syntetycznych polimerów alifatycznych dodawane są różne pochodne aromatyczne, spełniające rolę antyutleniaczy, barwników lub nukleantów. Obecność takich związków często powoduje zmiany w morfologii i strukturze krystalicznej matrycy polimerowej, zmieniając tym samym właściwości tworzywa. Obecnie mechanizm oddziaływania związków aromatycznych z łańcuchami alifatycznymi nie jest znany, a prezentowane badania mogą być pomocne w zrozumieniu tego problemu.

1.3. Zakres badań trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej

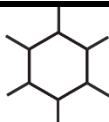
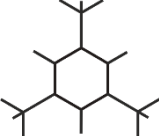
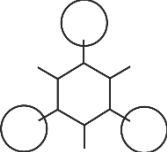
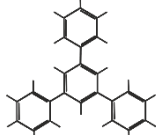
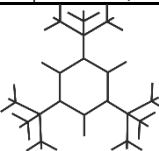
W tabeli 1 przedstawiono najważniejsze dane fizykochemiczne badanych związków chemicznych o czystości 99%.

Tabela 1

Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych trójpo pochodnych benzenu w fazie ciekłej:

d – gęstość makroskopowa, M – masa cząsteczkowa, T_t – temperatura topnienia,

T_w – temperatura wrzenia

Badane ciecze	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	d	M	T_t	T_w
Benzen	C_6H_6		0.879	78.11	5	80
1,3,5-Tri-metylobenzen	$1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3$		0.864	120.20	-45	165
1,3,5-Tri-chlorobenzen	$1,3,5-C_6H_3Cl_3$		1.454	181.45	65	208
1,3,5-Tri-fenylobenzen	$1,3,5-C_6H_3(C_6H_5)_3$		0.874	306.41	171	brak danych
1,3,5-Tri-tert-butylobenzen	$1,3,5-C_6H_3[C(CH_3)_3]_3$		0.875	246.44	71	122

W niniejszej rozprawie przedstawiono rezultaty pomiarów natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w szeregu ciekłych trójpo pochodnych benzenu dla różnych temperatur z przedziału od $T = 293\text{ K}$ (1,3,5-trimetylobenzen) poprzez $T = 358\text{ K}$ (1,3,5-trichlorobenzen) i $T = 363\text{ K}$ (1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen) do $T = 473\text{ K}$ (1,3,5-trifenylobenzen).

Analizując wartości zawarte w tabeli 1, zastanawia wysoka wartość gęstości makroskopowej ($d = 1.454\text{ g/cm}^3$) dla 1,3,5-trichlorobenzenu oraz brak danych o wartości temperatury wrzenia dla 1,3,5-trifenylobenzenu. Zebrane dane w tabeli dla trójpo pochodnych benzenu pochodzą z katalogów: *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment – Aldrich '2014* i *Scientific Research Riedel-de Haen – Fluka '2013*, czyli firm, z których badane ciecze były zakupione.

Dodatkową trudnością w badaniu tych układów molekularnych był fakt występowania trzech związków chemicznych (trichlorobenzen, trifenylobenzen, trzeciorzędowy tributyllobenzen) w fazie krystalicznej w temperaturze pokojowej. Należało więc opracować technikę topienia kryształów w specjalnej kuwecie oraz technikę termostatowania w trakcie przebiegu eksperymentów dyfrakcyjnych.

Uzyskane wyniki pomiarowe pozwoliły na zastosowanie analizy Fouriera do krzywych natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego na badanych materiałach ciekłych. Radialne funkcje rozkładów gęstości elektronowej miały umożliwić z kolei skonstruowanie modeli uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w tych cieczach.

Rozprawa niniejsza jest kontynuacją badań organicznych cieczy molekularnych, które zostały zapoczątkowane w 1960 roku w Katedrze Fizyki Doświadczalnej [15]. Temat i zakres mojej rozprawy doktorskiej stanowi dalszą kontynuację tych badań i roztworów prowadzonych przez profesora Henryka Drozdowskiego ze swoimi doktorantami / 2011 [10]; 2012 [11] /.

Wszystkie badania strukturalne trójpo pochodnych benzenu (pomiar i obliczenia numeryczne), omówione w tej rozprawie, były zrealizowane w laboratorium rentgenowskim Zakładu Optyki (ZO) Wydziału Fizyki UAM, które dziś należą do Zakładu Fizyki Dielektryków (ZFD).

Związki chemiczne stosowane do analiz rentgenowskich oraz pobyty na konferencjach naukowych były dofinansowane ze Stypendium Doktoranckiego w ramach Projektu pt. „Stypendia naukowe dla doktorantów kształcących się na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu widzenia rozwoju Województwa Lubuskiego” (Poddziałanie 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”; Działanie 8.2 „Transfer wiedzy”, Priorytet VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej i z budżetu państwa.

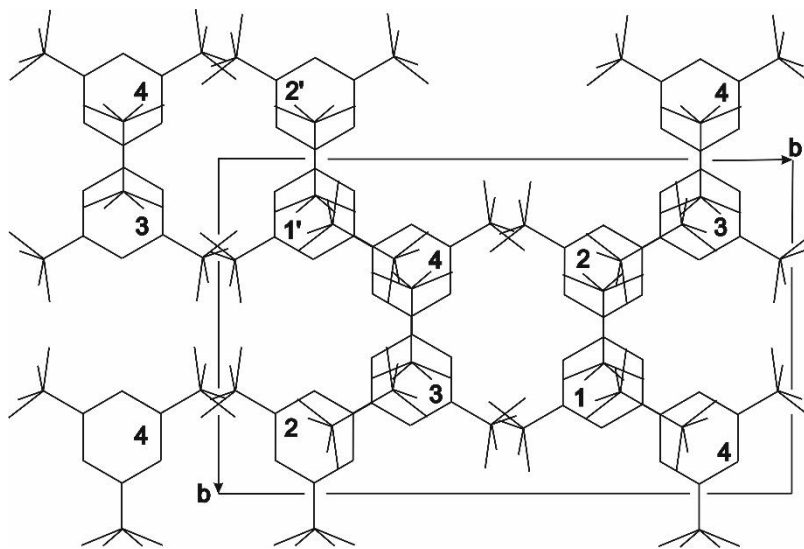
1.4. Przegląd dotychczasowych badań trójpochoдных benzenu w literaturze światowej

Trójpochoodne benzenu z szeregu homologicznego $C_6H_3 - R_3$ nie były badane w stanie ciekłym metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Korzystając z krystalograficznej bazy danych związków organicznych Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) *ConQuest* (2013) uzyskałem informacje o publikacjach, w których zawarte są wyniki badań tych układów molekularnych w fazie krystalicznej.

Tooru Sakai z Uniwersytetu w Kobe (Faculty of Science) stwierdził, że kryształ 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu $C_{18}H_{30}$ należy do grupy przestrzennej $C2/c$; $a=10.193(2)$, $b=17.650(3)$, $c=20.222(5)$ Å, $\beta=90.00(1)^\circ$ wyprowadzonej z układu jednoskośnego posiadającego osiem molekuł w komórce elementarnej (rys. 3) [16]. Kryształy stosowane do badań rentgenowskich hodowano przez odparowanie z roztworu alkoholu w temperaturze pokojowej. Kryształy były bezbarwne, przezroczyste w formie ukośnych płyt. Temperatura topnienia oczyszczonego materiału wynosiła $67^\circ C$. W trakcie pomiarów natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego, kryształ był zamknięty w szklanej cienkościennej kapilarze aby uniknąć szybkiej sublimacji.

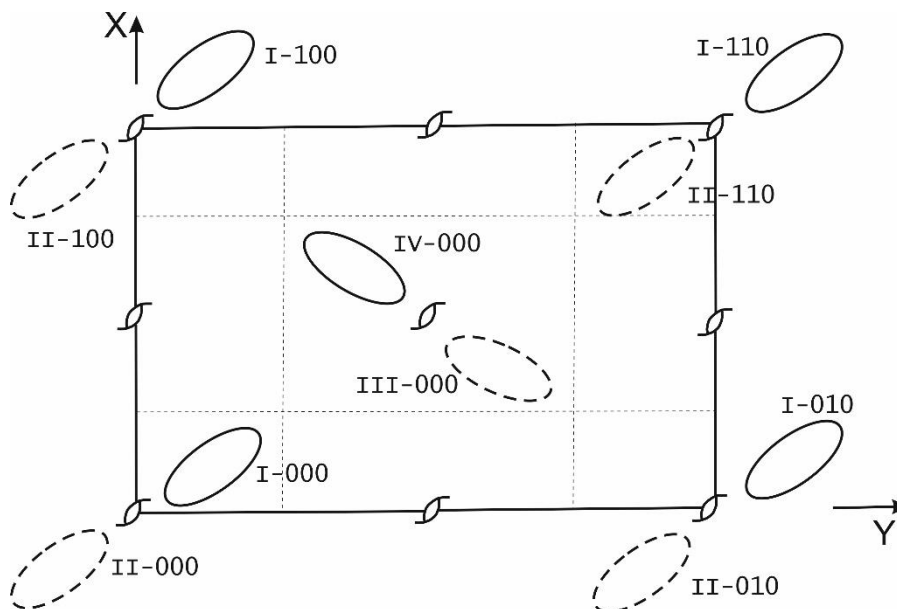
Na rysunku 3 pokazano projekcję molekuł w komórce elementarnej 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu $C_{18}H_{30}$ wzdłuż osi c . Numery 1, 2, 3 i 4 oznaczają odpowiednio pierwsze, drugie, trzecie i czwarte warstwy w komórce elementarnej.



Rys. 3. Projekcja molekuł w komórce elementarnej 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

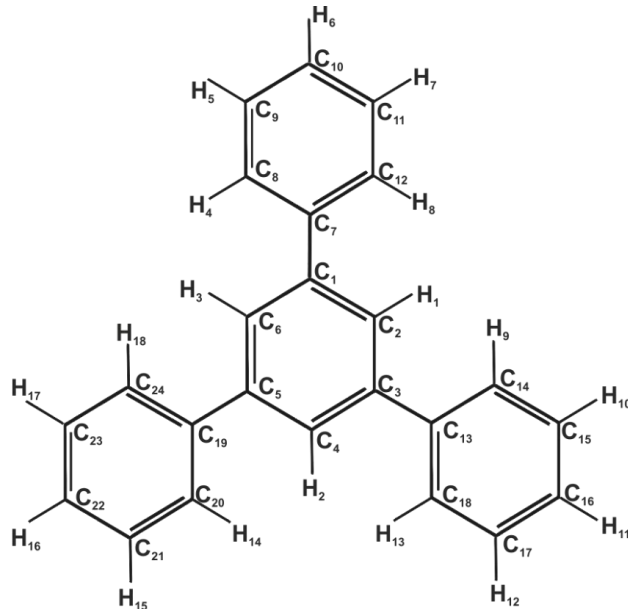
Yeong C. Lin i Donald E. Williams z Uniwersytetu w Louisville (Wydział Chemii) podają [17], iż kryształ 1,3,5-trifenylobenzenu $C_{24}H_{18}$ należy do układu ortorombowego:

$Pna2_1$; $Z = 4$; $a = 7.610$ (2), $b = 19.765$ (2), $c = 11.258$ (2) Å. Grupę przestrzenną $Pna2_1$ ilustruje rysunek 4 [18].



Rys. 4. Grupa przestrzenna $Pna2_1$; $Z = 4$

Autorzy publikacji [17] polemizują z wynikami, dotyczącymi kątów skręcenia między pierścieniami fenyłowymi: $+34^\circ$, -27° , $+24^\circ$ w tej molekuły, uzyskanymi przez M. Faraga [19]. Według Y.C. Lina i D.E. Williamsa [17] kąty te wynoszą odpowiednio: 40.7° , -37.2° , 36.1° . W niniejszej pracy podjęto próbę – w kontekście przeglądu powyższych publikacji – rozstrzygnięcia struktury 1,3,5-trifenylobenzenu (rys. 5) metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej i ustalenie poprawnego modelu tej molekuły.

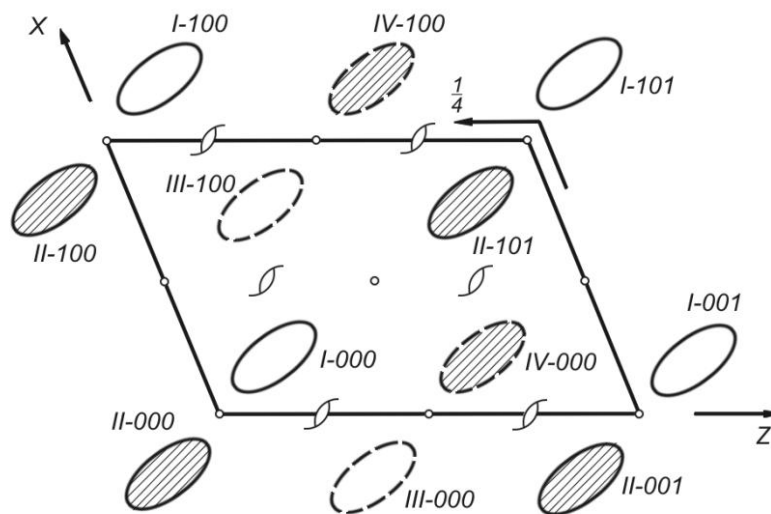


Rys. 5. Molekularna struktura krystalicznego 1,3,5-trifenylobenzenu

Obserwowane długości wiązań typu $C-C$ w czterech pierścieniach benzenowych zmieniają się w zakresie od 1.367 Å do 1.402 Å, natomiast odległości $C-C$ między pierścieniami wynoszą:

$C(1) - C(7) = 1.483 \text{ \AA}$; $C(3) - C(13) = 1.492 \text{ \AA}$; $C(5) - C(19) = 1.485 \text{ \AA}$ (rys. 5).

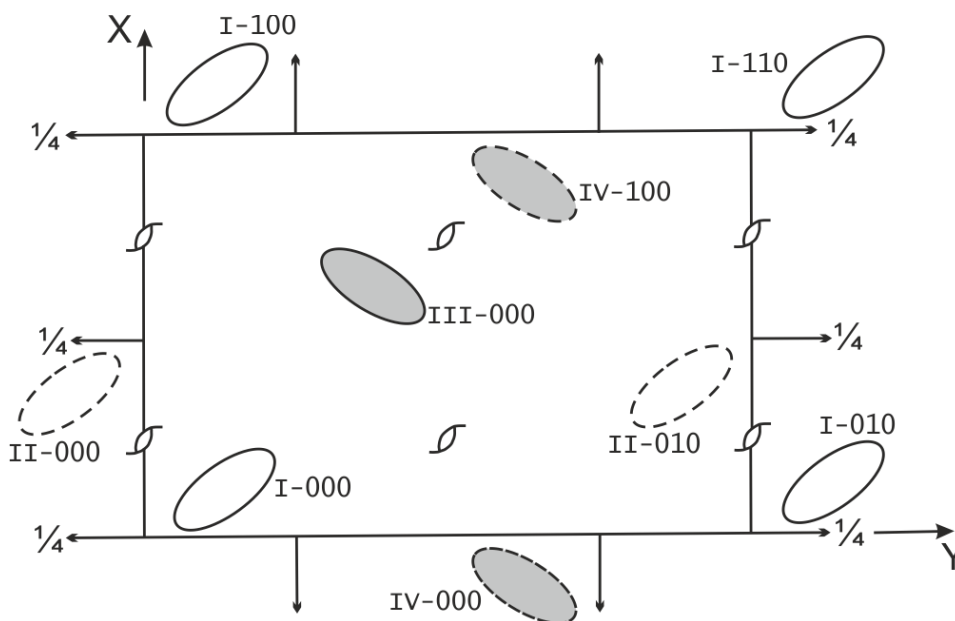
Komórka elementarna mezytylenu $C_6H_3(CH_3)_3$ należy do klasy przestrzennej $P 2_1/c$; $Z = 4$ (rys. 6) [18].



Rys. 6. Komórka elementarna 1,3,5-trimetylobenzenu (mezytylenu)

Grupa przestrzenna $P2_1/c$ należy do układu jednoskośnego, gdzie P oznacza sieć prostą, 2_1 – dwukrotna oś inwersyjna, c oznacza, że komórka elementarna zawiera płaszczyznę odbicia (symetrii odbicia) prostopadłą do osi inwersyjnej. Cyfry rzymskie oznaczają możliwe ułożenia molekuł przyporządkowane ściśle określonym współrzędnym (wskaźniki hkl) – cyfry arabskie.

Struktura krystalicznego 1,3,5-trichlorobenzenu $C_6H_3Cl_3$ była badana w temperaturach $20^\circ C$ i $-183^\circ C$ przez H. Judith Milledge i L.M. Pant z University College w Londynie [20]. Komórka elementarna tego kryształu należy do grupy przestrzennej $P2_12_1$; $Z=4$ (rys. 7) [18].



Rys. 7. Komórka elementarna 1,3,5-trichlorobenzenu

W pracy [20] przeprowadzono analizę konformacyjną 1,3,5-trichlorobenzenu przez podanie drgań termicznych atomów wewnątrz tej molekule. Dokładna znajomość długości wiązań oraz kątów pomiędzy wiązaniami w tej molekule była punktem wyjściowym w rentgenowskiej metodyce badań strukturalnych tego kryształu.

W niniejszej pracy rozważono różne wartości długości wiązań i endocyklicznych kątów walencyjnych w molekule 1,3,5-trichlorobenzenu. Najbardziej prawdopodobne parametry molekule wyznaczono metodą graficzną za pomocą funkcji Debye'a (rozdział 8).

Analizowano wpływ podstawników (trzech atomów chloru) na geometrię pierścienia benzenowego. Problem deformacji pierścienia aromatycznego wywołany przez monosubstytucję był przedmiotem analiz wielu autorów [21–24]. Jednakże są tylko nieliczne prace [25, 26] traktujące o badaniach wpływu deformacji pierścienia fenylowego przez dwa i więcej podstawniki.

Dokonując przeglądu współczesnej literatury poświęconej badaniom struktury trójpochoďnych benzenu [16, 17, 19, 20], stwierdzić można stosunkowo niewielką ilość nowych publikacji w tej dziedzinie. W odróżnieniu od związków krystalicznych badaniami nad strukturą cieczy zajmuje się mniejsza liczba laboratoriów. Wydaje się, że przyczyną tego są zarówno trudności w eksperymencie dyfrakcyjnym, jak również wrażliwość wyników na różne błędy metodyczne. Ponadto, złożoność obrazu doświadczonego wyniku z dyfrakcji promieni rentgenowskich na układach molekularnych będących w stanie dynamicznym.

Aby rozwiązać to zagadnienie badawcze, w pracy objaśniono binarne funkcje rozkładu statystycznego molekuł, które później zastosowano w interpretacji funkcji dyfrakcyjnych.

Niniejsza praca stanowi kolejny przyczynek do rentgenowskich badań strukturalnych złożonych cieczy molekularnych z rodziny trójpochoďnych węglowodorów aromatycznych i aromatyczno-alifatycznych, należących do szeregu homologicznego $C_6H_3 - R_3$.

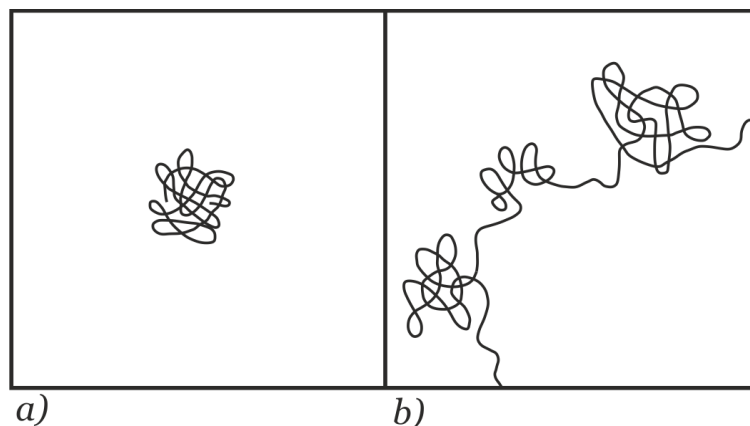
2. UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO ZASIĘGU MOLEKUŁ W CIECZACH

Stan ciekły jest z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych stanem pośrednim pomiędzy stanem gazowym i krystalicznym. W kryształach molekuly są rozłożone w sposób uporządkowany, w gazach rozkład molekuł jest przypadkowy. W cieczach, jak wykazały badania rentgenowskie, mamy do czynienia z uporządkowaniem bliskiego zasięgu molekuł, to znaczy z uporządkowanym rozłożeniem względnym sąsiednich molekuł cieczy wewnątrz małych jej obszarów.

Podobny pośredni charakter ma ruch termiczny molekuł. W gazach jest to ruch bezładny, przy czym molekuly poruszają się w całym obszarze wypełnionym przez gaz. W kryształach ruch molekuł sprowadza się do drgań wokół punktów równowagi (regularnie rozłożonych) tworzących sieć krystaliczną. Mówiąc obrazowo, molekuly w kryształach prowadzą żywot osiadły, w gazach podróżują. W cieczach natomiast, używając tego porównania, molekuly prowadzą żywot koczowniczy. Oznacza to, iż molekula drga wokół położenia równowagi, następnie przeskakuje do nowego położenia, gdzie pozostaje do następnej zmiany miejsca. Kolejne położenia równowagi są od siebie odległe o około 10^{-10} m. Średni czas życia molekuly w położeniu równowagi – czas relaksacji – zależy od rodzaju cieczy, temperatury i ciśnienia.

Problemy matematyczne związane z opisem właściwości cieczy są znacznie trudniejsze niż w przypadku gazów lub ciał stałych. Opis właściwości gazów upraszcza się dzięki temu, że molekuly gazu prawie stale poruszają się niezależnie od siebie, a tylko od czasu do czasu zderzają się ze sobą. W przypadku ciał stałych źródłem uproszczeń jest fakt, że atomy nie oddalają się zbytnio od swoich położenia równowagi, tworząc regularną sieć krystaliczną. Żadne z tych uproszczeń nie stosuje się do cieczy, w której istnieje olbrzymia liczba atomów poruszających się bardzo skomplikowanym ruchem i zderzających się ciągle ze sobą (rys. 8) [27]. W przypadku analizy stanu ciekłego trzeba więc uwzględnić jednocześnie dwa równorzędne czynniki: oddziaływania międzymolekularne i dynamikę ruchu poszczególnych molekuł, czyli ich prędkości i zderzenia.

Według współczesnych poglądów „będąc fazą pośrednią pomiędzy gazem a ciałem stałym, ciecz wykazuje ciągłą gamę przejściowych właściwości zbliżając się z jednej strony (w obszarze wysokich temperatur i dużych objętości właściwych) do gazów, a z drugiej (w obszarze niskich temperatur i małych objętości właściwych) do ciał stałych” [28]. Dlatego szczegółowy opis stanu ciekłego jest zawsze znacznie trudniejszy od opisu gazów lub ciał stałych.



Rys. 8. Istota ruchu atomu w ciele stałym (a) i w cieczy (b)

Względna pozycja atomów i molekuł w cieczach określona jest przez funkcje korelacji. Wszystkie wielkości termodynamiczne wyrażają się przez funkcje korelacji. Wiele z nich zależy od binarnej funkcji znajdującej bezpośrednio z pomiarów dyfrakcyjnych [29]. W cieczy wpływ korelacji wielocząstkowych zmniejsza się w miarę wzrostu liczby molekuł korelujących.

2.1. Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w cieczach izotropowych

Możliwość zastosowania promieniowania rentgenowskiego do badania struktury cieczy wskazał pierwszy Wolfgang Ostwald (syn Wilhelma Ostwalda, noblisty z chemii) [30] w 1913 roku. Źródłem tego pomysłu były badania rozpraszania światła widzialnego w ośrodku silnie rozpraszającym w zjawisku Tyndalla. Ostwald znał wyniki badań Maxa von Lauego i współpracowników z 1912 roku [31–34] oraz innych autorów [35–37] nad załamaniem i interferencją promieni rentgenowskich w kryształach z 1913 roku. Na podstawie analizy tych prac, jak również prac L. Mandelsztama i H. Rohmanna [38] oraz Lauego [39] Ostwald, po dyskusji z Lauem, zaproponował zastosowanie nowej metody do badania struktury cieczy.

Ostwald zaproponował zastosowanie zjawiska rozpraszania promieniowania rentgenowskiego do badania stopnia uporządkowania molekuł w cieczach jednorodnych. Spodziewał się otrzymać w cieczy niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego. Przy czym rozpraszanie niskokątowe występować miało blisko nieugiętego promienia, przechodzącego przez badaną ciecz, leżącego w obszarze od zera do kilku stopni.

Po przejściu wiązki promieniowania rentgenowskiego przez warstwę cieczy powinien powstać na płaskiej kliszy fotograficznej, ustawionej prostopadle do kierunku biegu promienia nieugiętego, obraz dyfrakcyjny analogiczny do lauegramu otrzymanego metodą promieni przechodzących. Według Ostwalda otrzymany obraz – cieczowy dyfraktogram rentgenowski – powinien być taki, jaki otrzymujemy gdy wiązkę światła przepuszczamy przez ośrodek mętny w optycznym zjawisku Tyndalla. Na dyfraktogramie cieczowym powinny pojawić się nieostre pierścienie dyfrakcyjne ułożone koncentrycznie wokół nieugiętej wiązki promieniowania rentgenowskiego.

W 1913 roku W. Friedrich [33] otrzymał pierwsze takie dyfraktogramy promieni rentgenowskich w postaci szerokich i nieostrych pierścieni dyfrakcyjnych w próbkach ciał amorficznych: balsamu kanadyjskiego, parafiny oraz bursztynu. W 1915 roku P. Debye [40, 41] uzyskał dyfraktogramy ciał amorficznych a wspólnie z P. Scherrerem [42, 43] w 1916 roku otrzymali pierwsze dyfraktogramy cieczy. Zakładali oni również, że naświetlając ciecz wiązką promieni rentgenowskich powinno się otrzymać dyfraktogramy podobne do dyfraktogramów substancji drobnokrystalicznych. Na dyfraktogramach cieczy powinny zatem pojawić się linie dyfrakcyjne z wyraźnie zaznaczonymi maksimami. Względne położenia tych maksimów pozwoliły na wnioskowanie o strukturze molekuł badanej cieczy.

Pierwszą badaną cieczą przez Debye'a i Scherrera był benzen. W 1916 roku opublikowali oni wyniki badań dyfrakcji promieni rentgenowskich $K_{\alpha} Cu$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) i $L - Pt$ ($\lambda = 1.32 \text{ \AA}$) w benzenie, heksanie, alkoholu etylowym i metylowym oraz wodzie. Badane ciecze umieszczali oni w płaskich naczyniach z papieru parafinowanego. Zdjęcia rentgenowskie otrzymywali przy użyciu kamer cylindrycznych. Rezultatem prześwietlania cieczy było uzyskanie na błonie fotograficznej obrazów dyfrakcyjnych cieczy w postaci jednego lub dwu, trzech i więcej nieostrych współśrodkowych pierścieni. Poszczególne bardzo szerokie pierścienie dyfrakcyjne oddzielone były od nieugiętej wiązki pierwotnej strefą o bardzo małym natężeniu.

Debye i Scherrer zinterpretowali powstające pierścienie dyfrakcyjne jako wynik interferencji promieni rentgenowskich rozpraszanych przez atomy wchodzące w skład molekuly. Obrazy dyfrakcyjne cieczy przypominały rentgenogramy drobnokrystalicznych proszków [33, 40, 41], co wskazywało na znaczne podobieństwo strukturalne.

Osiągnięcia teorii van der Waalsa pozwalały przez dłuższy czas przypuszczać, że ciecze są podobne do gazów rzeczywistych. Zgodnie z tą teorią ciecz była rozpatrywana jako gaz sprężony do małej objętości właściwej ciśnieniem wewnętrznym. Okazało się jednak, że równanie van der Waalsa nie nadaje się do obliczania parametrów cieczy, ale dobrze opisuje jakościowo niektóre właściwości cieczy.

Debye i Scherrer zadali cios ogólnie panującej wcześniej teorii van der Waalsa, według której molekuly cieczy zachowują się podobnie jak molekuly gazu. Ciecz okazała się bardziej zbliżona strukturą do ciała stałego, a nie do gazu, jak to zakładał van der Waals i inni badacze. Ciecze i ciała stałe z powodu podobnych właściwości obejmuje się wspólną nazwą substancji skondensowanych. Jednak w przeciwieństwie do ostro zarysowanych pierścieni na dyfraktogramach proszkowych Debye i Scherrer otrzymali, na zdjęciach rentgenowskich cieczy, szerokie i nieostre pierścienie dyfrakcyjne.

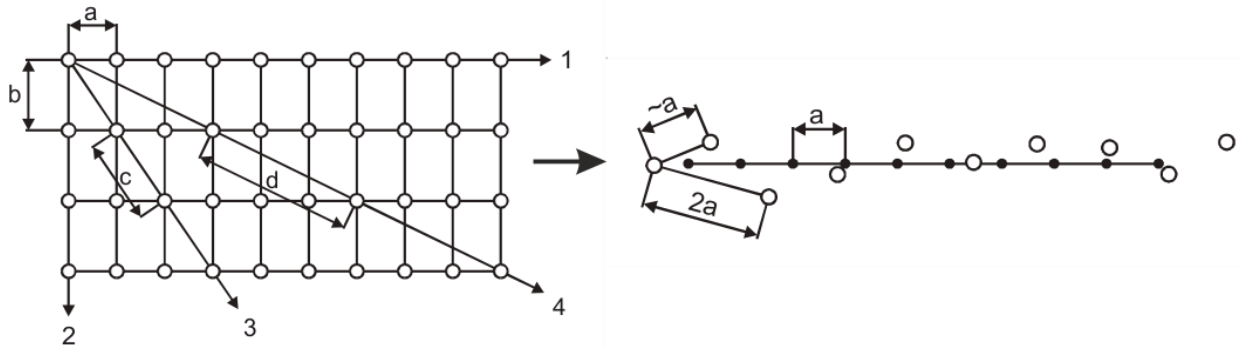
E. Hückel [44] badał metodą Debye'a i Scherrera strukturę ciekłych kryształów organicznych (p, p' – azoksyanizol, p, p' – azoksyfenatol, kwas propionowy), w stanie stałym krystalicznym i w ciekłym stanie oraz w ciekłej fazie nematycznej. Dla badanych substancji organicznych w stanie stałym znalazł interferencje na sieci krystalicznej. Powyżej temperatury charakterystycznej, dla każdej z tych cieczy, następuje skokowe przejście od cieczy izotropowej i klarownej do fazy nematycznej anizotropowej. Przyczyną anizotropii nematycznej tych cieczy jest pewien prawidłowy sposób jednowymiarowego uporządkowania wydłużonych molekuł w całej objętości cieczy. Dla cieczy anizotropowych w fazie nematycznej Huckel otrzymał analogiczne dyfraktogramy, w postaci rozmytych koncentrycznych pierścieni, jak dla izotropowego stanu amorficznego. Wywnioskował stąd, że w cieczy istnieją obszary uporządkowanych molekuł. Pierścienie dyfrakcyjne cieczy posiadały mniej lub bardziej zatarte granice, co nie pozwoliło bezpośrednio na wnioskowanie o strukturze molekuł. Brak ostrych i wyraźnych linii dyfrakcyjnych – według Huckela – wskazuje, że w cieczach występuje tylko ograniczona periodyczność przestrzenna w uporządkowaniu molekuł.

Debye i Scherrer nie potrafili powiązać obrazu dyfrakcyjnego ze strukturą molekuły badanego przez nich benzenu ponieważ wewnętrzne efekty interferencyjne, uwarunkowane uporządkowanym rozmieszczeniem atomów w molekułe, są „maskowane” przez efekty międzymolekularne. Te ostatnie wynikają z faktu, że w cieczy występują pewne charakterystyczne odległości międzymolekularne. Występowanie takich efektów wykazali po raz pierwszy w sposób nie budzący wątpliwości fizycy holenderscy W.H. Keesom i J. de Smedt.

Keesom i de Smedt po raz pierwszy pokazali, że maksima i minima występujące na dyfraktogramach cieczy mogą pochodzić zarówno od interferencyjnych promieni rozproszonych na atomach jednej molekuły (interferencja wewnątrz-molekularna) oraz od interferujących promieni rozproszonych na atomach różnych molekuł (interferencja międzymolekularna). Stwierdzili, iż istotną rolę w rozkładzie intensywności pierścieni dyfrakcyjnych odgrywa międzymolekularna interferencja. Okazało się, że największe maksima występujące na dyfraktogramach cieczy nie pochodzą od interferencji wewnątrz-molekularnej.

Struktura bliskiego zasięgu jest w cieczach wynikiem wzajemnego oddziaływania międzymolekularnego. Molekuły znajdują się w polu wzajemnych oddziaływań, których konsekwencją jest struktura bliskiego zasięgu. Ostatnie badania rentgenowskie cieczy molekularnych [10] i roztworów ciekłych [11] pokazały, iż uporządkowanie bliskiego zasięgu dotyczy rozkładu molekuł w zakresie średniej odległości radialnej $r \cong 20 \text{ \AA}$. Zakres ten obejmuje sfery koordynacyjne uporządkowania międzymolekularnego [45, 46].

Rysunek 9 ilustruje graficzne wytłumaczenie uporządkowania dalekiego i bliskiego zasięgu. Trójwymiarowa periodyczność właściwa kryształom nie ulega rozmyciu na dużych odległościach. Atomy rozłożone wzdłuż prostej węzłowej powtarzają się regularnie (tysiące i miliony razy).



Rys. 9. Wyjaśnienie uporządkowania dalekiego i bliskiego zasięgu. Odległości między atomami tworzącymi strukturę kryształu są na danym kierunku jednakowe: 1, 2, 3, 4 – przykładowe kierunki krystalograficzne; a, b, c, d – odległości między atomami w różnych kierunkach. Czarne punkty (prawa strona rysunku) reprezentują położenie atomów w sieci krystalicznej, zaś białe kółka – położenie atomów w cieczy

Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu zasadniczo ułatwiło zrozumienie wielu właściwości strukturalnych stanu ciekłego i zapoczątkowało nowy kierunek badań cieczy, roztworów i ciał amorficznych. Co więcej, współczesna fizyka ciała stałego wyjaśnia rolę bliskiego uporządkowania w różnych grupach materiałów (półprzewodniki amorficzne). Okazało się, że wyniki doświadczalne wykazały istnienie w materiałach amorficznych (Si, Ge) przerwy energetycznej, charakterystycznej cechy półprzewodników. W przypadku materiałów badanych zarówno w postaci krystalicznej, jak i amorficznej wielkości przerwy energetycznej w obu wypadkach nie różnią się od siebie w istotny sposób. Podstawowe cechy struktury pasmowej materiału są więc rezultatem bliskiego uporządkowania, lokalnej konfiguracji atomów, nie zaś periodyczności struktury [47, 48].

2.2. Uporządkowanie molekularne w cieczech izotropowych na tle faz mezomorficznych

Istnieją szczególne i liczne przypadki, w których przejście ze stanu stałego w stan ciekły izotropowy zachodzi poprzez stadia pośrednie, w których pojawiają się fazy płynne i anizotropowe, wykazujące znaczny stopień uporządkowania. Fazy te nazywamy mezomorficznymi. Substancje, u których znaleziono takie mezofazy, są głównie związkami organicznymi.

Istotną cechą budowy polimerów jest występowanie obszarów w różnych stanach uporządkowania molekularnego.

Spośród wielu możliwych można wyodrębnić trzy podstawowe, jakościowo różne obszary: amorficzny, mezomorficzny i krystaliczny.

W obszarze amorficznym (rys. 10a) makromolekuły układają się nieregularnie w postaci splątanych łańcuchów; odległości między nimi są zmienne i zbyt duże, aby mogły występować wiązania międzymolekularne. Wskutek dużych odległości między makromolekułami upakowanie ich jest stosunkowo małe (luźne).

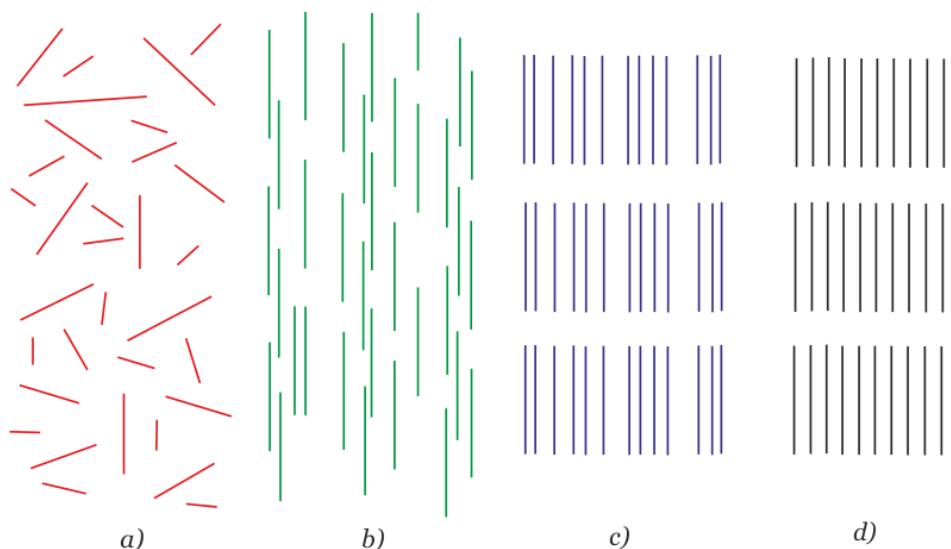
W obszarze mezomorficznym pojawiają się pewne elementy geometrycznego uporządkowania. W zależności od rodzaju występujących elementów uporządkowania w obszarze mezomorficznym wyróżniamy agregację nematyczną i smektyczną.

W agregacji nematycznej (rys. 10b) łańcuchy makromolekuł są równoległe, a poszczególne makromolekuły układają się w dowolnych, różnych odległościach.

W agregacji tej brak jest uporządkowania dalszego zasięgu w kierunkach poprzecznym i wzdłużnym do osi makromolekuł. W agregacji smektycznej (rys. 10c) łańcuch makromolekuł są rozmieszczone równoległe, pozostają względem siebie w stałych, jednakowych odległościach. W agregacji tej występuje uporządkowanie dalszego zasięgu w kierunkach poprzecznym i wzdłużnym do osi makromolekuł.

Obszar krystaliczny, zwany krystalitem lub micelą (rys. 10d) jest obszarem o najwyższym uporządkowaniu makromolekuł. Sąsiednie makromolekuły krystalitu układają się równoległe i zbliżają się do siebie na małe odległości, co powoduje powstanie międzymolekularnych wiązań pomiędzy odpowiednimi grupami chemicznymi łańcuchów.

Wskutek małych odległości między makromolekułami upakowanie makromolekuł jest gęste (ścisle), co prowadzi do dużej gęstości elektronowej w krystalicie. W krystalicie (miceli) występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu w kierunkach poprzecznym i wzdłużnym do osi makromolekuł. Regularnie układające się makromolekuły tworzą periodyczną trójwymiarową sieć przestrzenną.

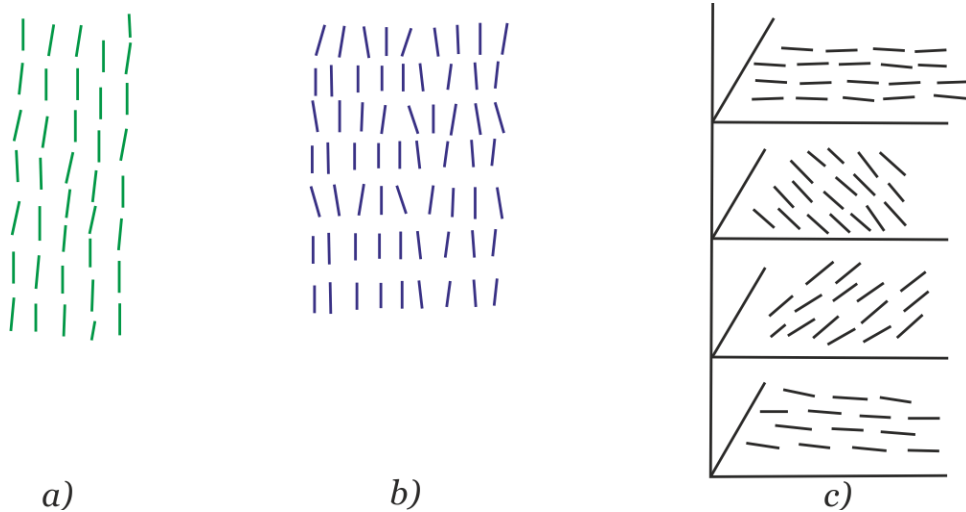


Rys. 10. Rodzaje uporządkowania makromolekuł w polimerach – agregacje:
a) amorficzna; b) nematyczna; c) smektyczna; d) krystaliczna

Krystality w polimerach mają bardzo różną wielkość i kształt. Długość ich zawiera się między 200 Å i 2 000 Å [49]. Mogą one być zorientowane i niezorientowane oraz są ściśle związane z obszarami mezomorficznym i amorficznym w ten sposób, iż jeden i ten sam łańcuch może na przemian przechodzić przez kilka różnych obszarów. Brak jest wyraźnych granic pomiędzy poszczególnymi obszarami.

Ciekłe kryształy są cieczami, które wykazują równocześnie pewne właściwości obserwowane w kryształach stałych. Zjawiskiem, dzięki któremu zostały odkryte jest podwójne załamanie światła. Ciekłe kryształy wykazują w pewnym zakresie temperatur, powyżej temperatury topnienia T_i , anizotropię różnych właściwości fizycznych. Powyżej pewnej wyższej temperatury przejścia T_p , stają się one cieczami izotropowymi.

Ciekłe kryształy odznaczają się wydłużonymi molekułami, które przybierają różne formy grupowania się w przestrzeni (rys. 11). Struktura nematyczna charakteryzuje się jednym uprzywilejowanym kierunkiem molekuł i chaotycznym rozkładzie położenia molekuł (rys. 11a). W strukturze smektycznej (rys. 11b) środki ciężkości molekuł lokalizują się w płaszczyznach (warstwach), z zachowaniem uprzywilejowanego kierunku. Ten charakter „warstw” zachowuje się także w strukturze cholesterowej (rys. 11c), z tym że kąty molekuł w przestrzeni zmieniają się przy przechodzeniu z jednej warstwy do drugiej, tworząc układy spiralne.

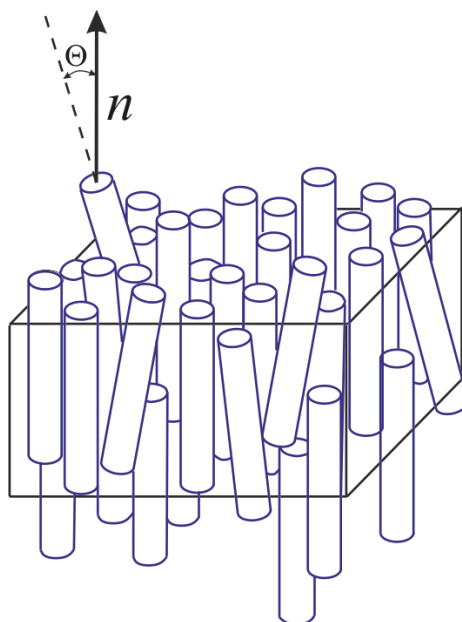


Rys. 11. Schemat trzech typów struktur ciekło-krystalicznych (mezomorficznych):
a) nematyczna; b) smektyczna; c) cholesterowa

Definiujemy parametr orientacyjnego uporządkowania S w ciekłych kryształach jako [50]

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle, \quad (1)$$

gdzie Θ jest kątem między długą osią wybranej molekuly ciekłego kryształu i wyróżnionym dla całego zespołu kierunkiem, zaś średniowanie $\langle \rangle$ przeprowadza się zarówno po dużym zespole molekuł, jak i po czasie dla jednej molekuly. Długie osie molekuł leżą względem siebie równoległe i ich średni kierunek jest określony przez direktor n (z ang. *direction* – kierunek). Kąt Θ jest zawarty między długą osią pojedynczej molekuly a direktorem (rys. 12).



Rys. 12. Struktura nematycznych ciekłych kryształów

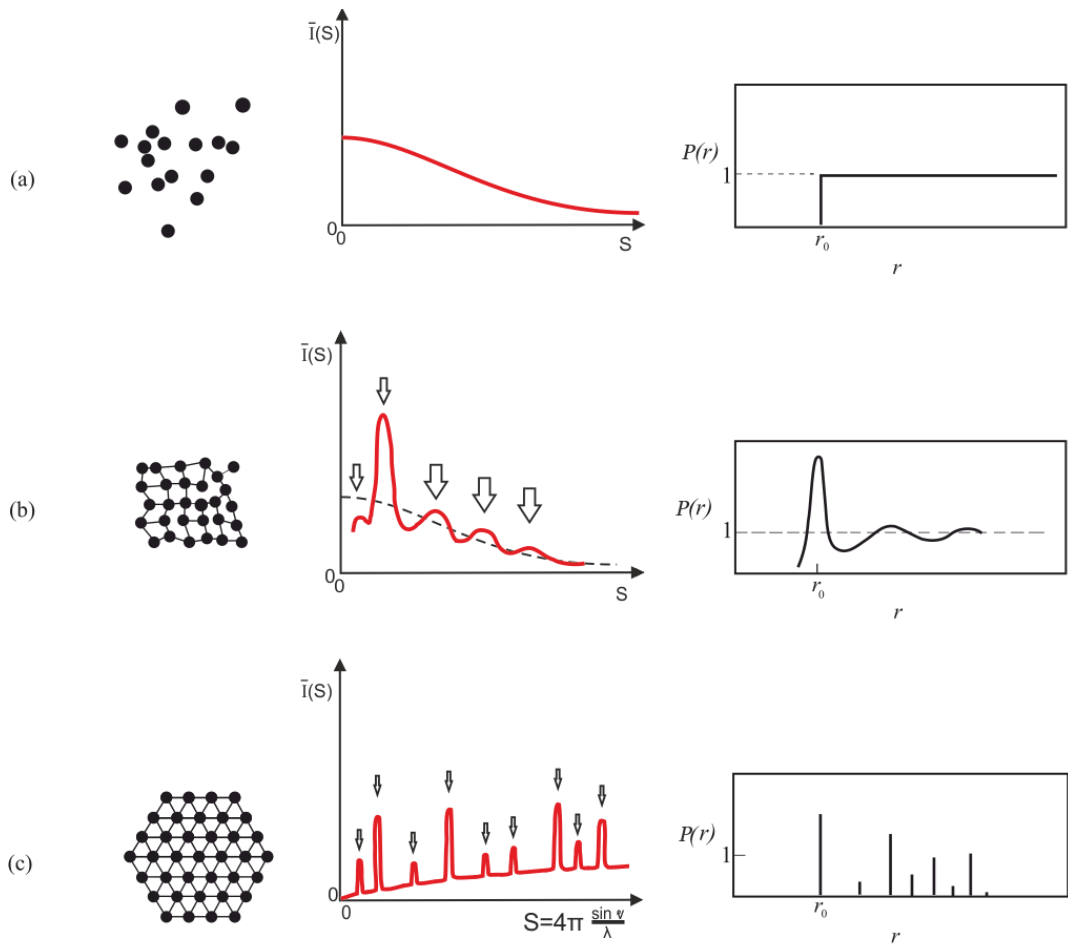
2.3. Badania struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w cieczech molekularnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Promieniowanie rentgenowskie jest wytwarzane dwójako: przez hamowanie elektronów na antykatodach metalowych i przez niesprężyste wzbudzenie elektronów powłokowych atomów antykatody. Pierwszy proces daje szerokie widmo ciągłe, drugi linie ostre.

Promienie Roentgena rozpraszane są przez elektrony atomów. Jeżeli na atom pada promieniowanie elektromagnetyczne wtedy mamy do czynienia z dwoma różnymi procesami rozpraszania. Mocno związane elektrony zostają wprowadzone w drgania i wypromieniowują promienie rentgenowskie o tej samej długości fali co wiązka pierwotna (promieniowanie spójne lub niezmodyfikowane). Słabiej związane elektrony rozpraszają promieniowanie zwiększając jego długość fali, przy czym wzrost długości fali zależy od kąta rozpraszania. Ten rodzaj promieniowania rozproszonego nazywamy niespójnym lub zmodyfikowanym. Oba rodzaje promieniowania pojawiają się równocześnie i we wszystkich kierunkach. Promieniowanie spójne, rozproszone na wszystkich atomach ulega w pewnych kierunkach wzmocnieniu, zaś w innych osłabieniu tworząc wiązki dyfrakcyjne.

Posługując się eksperymentalną funkcją kąтового rozkładu natężenia promieniowania rentgenowskiego $I(S)^{EXP}$ oblicza się teoretyczne funkcje radialne rozkładu atomowego – $\rho_a(r)$, elektronowego – $\rho_e(r)$ i atomowo-elektronowego – $\rho_{ae}(r)$ oraz wyznaczyć za ich pomocą średnie parametry strukturalne cieczy. Postępując w taki sposób możemy wprowadzić pewną systematykę struktur modeli charakteryzujących się parametrami średnich odległości, upakowania i ułożenia oraz liczbami i sferami koordynacyjnymi opisującymi ciecz molekularne.

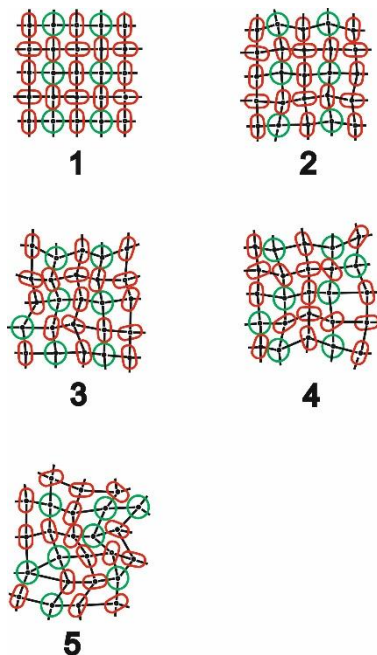
Typowe zależności intensywności rentgenowskiego promieniowania rozproszonego $\bar{I}(S)$ od $\sin \Theta / \lambda$ na różnych układach molekularnych przedstawia rysunek 13 (sporządzony i uzupełniony o funkcje kątowych rozkładów natężeń $\bar{I}(S)$ na podstawie [51]). Przebiegi funkcji rozkładów prawdopodobieństwa Debye'a $P(r)$ odpowiadają układom atomów naszkicowanym na tym rysunku.



Rys. 13. Kątowe rozkłady natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego $I(S)$: w gazach (a) – krzywa monotonicznie malejąca przedstawia układ nieuporządkowany, składający się z niezależnie rozmieszczonych atomów; w cieczach i ciałach amorficznych (b) oraz w ciałach stałych (c); r – odległość od atomu odniesienia

Na rysunku 14 pokazano schemat modelu degradacji lokalnej symetrii przy przejściu dwuwymiarowej sieci przestrzennej kryształu molekularnego (kwadratowa sieć regularna) w aperiodyczną sieć molekularną modelu węzłowego. W miarę wzrostu zakłóceń, wzrastają lokalne deformacje węzłowego modelu, pozwalając z malejącą niepewnością pomiarową określać odpowiednie odległości międzymolekularne.

Znajomość struktury i ograniczeń sterycznych molekuł, tworzących rozpatrywane układy, umożliwia także sprowadzenie wzajemnego ułożenia molekuł do niewielkiej liczby prostych kombinacji w lokalnym uporządkowaniu.



Rys. 14. Modele degradacji lokalnej symetrii przy przejściu dwuwymiarowej sieci krystalicznej w aperiodyczną sieć molekularną modelu węzłowego

2.4. Pojęcie sferycznej pseudokomórki elementarnej w opisie struktury najbliższego uporządkowania molekuł w cieczy

Z uwagi na to, że badane ciecze stanowiły ośrodki izotropowe wprowadziliśmy funkcje rozkładów radialnych atomów niezależne od kierunku o radialnej symetrii, określające względny nierównomierny rozkład atomów. Funkcje te wykazują wyraźne oscylacje dla różnych wartości r nie tylko z powodu oddziaływań bliskiego zasięgu, występujących między dwoma rozpatrywanymi atomami, ale także w wyniku oddziaływań dalszego zasięgu z sąsiednimi atomami. Możemy rozpatrywać więc występującą korelację w uporządkowaniu bliskiego zasięgu jako pozostałość korelacji dalekiego zasięgu w sieci krystalicznej.

W cieczach nie występuje trójwymiarowa periodyczność struktury. Pojęcie komórki elementarnej, w tym znaczeniu jak dla kryształów, nie istnieje. Mając jednak na uwadze średnio sferyczno-symetryczny rozkład molekuł w cieczy [28, 52], można wprowadzić pojęcie sferycznej pseudokomórki elementarnej o promieniu równym promieniowi pierwszej sfery koordynacyjnej \bar{R}_1 [53, 54].

Promień pierwszej sfery koordynacyjnej \bar{R}_1 jest najmniejszą średnią odległością międzymolekularną w cieczy. Wartość średniej najmniejszej liczby koordynacyjnej \bar{R}_1 wyznacza się bezpośrednio na podstawie doświadczalnej funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego [53, 54].

Natężenie promieniowania rozproszonego z uwzględnieniem wewnątrz i międzymolekularnych oddziaływań określamy ze wzoru:

$$I^{teor.} = F_i^2 + F_a^2 N \left[\frac{\sin \left(\frac{S \bar{R}}{\lambda} \right)}{S \bar{R}} \right], \quad (2)$$

gdzie F_i jest wewnętrznym czynnikiem rozpraszania molekularnego, pochodzącym od interferencji na parach atomów wewnątrz molekuly, F_a – zewnętrznym czynnikiem rozpraszania, zależnym od interferencji między parami atomów sąsiednich molekuł, zaś N określa średnią pierwszą liczbę koordynacyjną, $S = 4 \pi \sin \Theta / \lambda$, gdzie λ jest długością fali promieniowania, a 2Θ jest kątem rozpraszania, natomiast \bar{R} jest średnią odległością między środkami sąsiadujących molekuł. Ze wzoru (2) wynika, że kątowy rozkład natężenia promieniowania rozproszonego $I^{teor.}$ określony jest funkcją $\frac{\sin \left(\frac{S \bar{R}}{\lambda} \right)}{S \bar{R}}$. Rozpraszanie molekularne zależy więc od czynnika o postaci

$\frac{\sin x}{x}$ i ponieważ x zależy z kolei od Θ , to natężenie rozpraszania molekularnego w miarę wzrostu kąta Θ przechodzi przez szereg maksimum i minimum. Pierwsze maksimum tej funkcji odpowiada więc pierwszemu maksimum eksperymentalnej funkcji rozkładu natężenia $I^{exp}(S)$ promieniowania rozproszonego. Maksimum to występuje dla $S \bar{R} = 7,73$ i wzór pozwalający wyznaczyć w przybliżeniu najmniejszą średnią odległość międzymolekularną ma postać [55]:

$$\bar{R}_1 = \frac{7.73}{S_{max}} - 0,3. \quad (3)$$

Czynnik korygujący 0,3 obowiązuje dla cieczy molekularnych i jest uwarunkowany zewnętrznym czynnikiem rozpraszania molekularnego F_a , który nieznacznie przesuwając maksimum funkcji $\frac{\sin \left(\frac{S \bar{R}}{\lambda} \right)}{S \bar{R}}$. Znając wartość \bar{R} obliczoną na podstawie wzoru (3)

można przyporządkować jej maksimum na funkcji rozkładu gęstości elektronowej, którego położenie odpowiada średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej.

Porównując powierzchnię pierwszej sfery koordynacyjnej, wyznaczoną doświadczalnie (P_D) z powierzchnią pojedynczej molekuly, obliczoną teoretycznie (P_T) wyznaczamy średnią liczbę najbliższych sąsiadów w pierwszej sferze koordynacyjnej (\bar{N}_1).

Formuła na obliczanie pierwszej średniej liczby koordynacyjnej ma postać:

$$\bar{N}_1 = \frac{P_D}{P_T} = \frac{P_D}{\left(\sum_j^n n_j K_j \right)^2}. \quad (4)$$

Z równania (4) widać, iż powierzchnię molekuly obliczamy na podstawie wartości średnich efektywnych liczb rozpraszania atomów.

Doświadczalne pole powierzchni (P_D) wyznacza się obliczając pole zawarte między kolejnymi minimami funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej [56, 57]:

$$P_D = \int_{\langle r_{\min 1} \rangle}^{\langle r_{\min 2} \rangle} 4 \pi r^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n K_j \rho_k(r) dr, \quad (5)$$

gdzie $\langle r_{\min 2} \rangle$ jest minimum eksperymentalnej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej przypadającym za średnim promieniem pierwszej sfery koordynacyjnej. Zakres tej sfery uporządkowania międzymolekularnego wyznacza szerokie maksimum izolowane, które pozwala obliczyć średnie gęstości upakowania molekuł.

Objętość własną molekuł V_0 obliczono na podstawie wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów w objętości własnej. Średnią objętość przypadającą na jedną molekułę cieczy obliczono na podstawie znajomości gęstości makroskopowej, masy cząsteczkowej i liczby Avogadra:

$$V_0^{\max} = \frac{M}{N_A \cdot 10^{-24} \cdot d}, \quad (6)$$

gdzie: M – masa cząsteczkowa cieczy [g/mol], d jest gęstością cieczy w określonej temperaturze, N_A – liczba Avogadra. Objętość V_0^{\max} jest maksymalną wartością, ponieważ gęstość cieczy d we wzorze (6) dotyczy całej objętości cieczy łącznie z mikrolukami [58].

Ze względu na sferyczną symetrię rozkładu molekuł w cieczy, znajomość wartości \bar{R}_1 oraz objętości własnej molekuly V^{incr} umożliwia wyznaczenie współczynnika upakowania molekuł k na podstawie zależności [59]:

$$k = \frac{V^{incr}}{\bar{N}_1 \bar{V}}, \quad (7)$$

gdzie \bar{N}_1 jest liczbą molekuł w cieczy, zawartą w objętości \bar{V} , którą dla cieczy można ograniczyć do objętości pierwszej sfery koordynacyjnej o promieniu \bar{R}_1 .

Wzór (7) poucza, że znajomość współczynnika upakowania molekuł k z eksperymentu dyfrakcyjnego – ze względu na jego sens fizyczny – odgrywa istotną rolę przy rozwiązywaniu struktury najbliższego uporządkowania w cieczach.

3. SZEROKOKĄTOWE ROZPRASZANIE PROMIENI RENTGENOWSKICH PRZEZ CIECZE RÓŻNOATOMOWE

Promieniowanie rentgenowskie jest wytwarzane dwojako: przez hamowanie elektronów na antykatodach metalowych i przez niesprężyste wzbudzenie elektronów powłokowych atomów antykatody. Pierwszy proces daje szerokie widmo ciągle, drugi linie ostre.

Promienie Roentgena rozpraszane są przez elektrony atomów. Jeżeli na atom pada promieniowanie elektromagnetyczne wtedy mamy do czynienia z dwoma różnymi procesami rozpraszania. Mocno związane elektrony zostają wprowadzone w drgania i wypromieniowują promienie rentgenowskie o tej samej długości fali co wiązka pierwotna (promieniowanie spójne lub niezmodyfikowane). Słabiej związane elektrony rozpraszają promieniowanie zwiększając jego długość fali, przy czym wzrost długości fali zależy od kąta rozpraszania. Ten rodzaj promieniowania rozproszonego nazywamy niespójnym lub zmodyfikowanym. Oba rodzaje promieniowania pojawiają się równocześnie i we wszystkich kierunkach. Promieniowanie spójne, rozpraszane na wszystkich atomach ulega w pewnych kierunkach wzmocnieniu, zaś w innych osłabieniu tworząc wiązki dyfrakcyjne.

3.1. Opis struktury cieczy przy pomocy dwójkowej funkcji rozkładu statystycznego

Każdy makroskopowy stan objętości właściwej cieczy charakteryzuje wielka ilość rozmaitych mikrostanów. Różnorodność istniejących przypadkowo mikrostanów stwarza możliwość ustalenia prawidłowości statystycznych, które umożliwiłyby wyznaczenie średnich wartości określonych wielkości makroskopowych.

Jeżeli w charakterze przypadkowych wielkości $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$ rozpatrywać współrzędne N – molekuł, wówczas funkcja rozkładu statystycznego $f_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ wyznacza prawdopodobieństwo różnych położenia (konfiguracji) tych molekuł. Otrzymujemy więc:

$$dP(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = f_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \frac{dV_1 dV_2 \dots dV_N}{V^N}, \quad (8)$$

gdzie $f_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ jest korelacyjną funkcją rozkładu statystycznego [52]. Wielkość dP określa prawdopodobieństwo znalezienia N – molekuł w elementach objętości dV_1, dV_2, \dots, dV_N wokół punktów $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$. Nie jest znany sposób wyznaczenia funkcji $f_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ dla cieczy. Na podstawie ogólnych założeń wyznaczyć można prostsze funkcje rozkładu prawdopodobieństwa typu $f_1(\vec{R})$ i $f_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$.

Poczyńmy więc dwa założenia:

1/ Prawdopodobieństwo znalezienia się molekuly cieczy w dowolnym położeniu jest równe pewności:

$$f_1(\bar{R}) = 1. \quad (9)$$

2/ Rozkład molekuł cieczy wokół dowolnie obranej molekuly jest średnio sferyczno – symetryczny.

Rozważania nasze dotyczą molekuł wzajemnie oddziaływujących, a więc położenie jednej z nich wpływa na prawdopodobieństwo położenia drugiej. Prawdopodobieństwo jednoczesnego znalezienia dwóch oddziaływujących molekuł w położeniach \bar{R}_1 i \bar{R}_2 przyjęto określać przy pomocy dwójkowej funkcji rozkładu, którą można przedstawić w postaci:

$$f_2(\bar{R}_1, \bar{R}_2) = f_1(\bar{R}_2) \cdot f\left(\frac{\bar{R}_1}{\bar{R}_2}\right). \quad (10)$$

Względna funkcja rozkładu $f\left(\frac{\bar{R}_1}{\bar{R}_2}\right)$ zależy jedynie od odległości molekuł $R = |\bar{R}_1 - \bar{R}_2|$ i nazywa się funkcją rozkładu radialnego $g(R)$.

Prawdopodobieństwo znalezienia molekuly 1 w odległości $\bar{R} + d\bar{R}$ od molekuly 2 w warstwie kulistej o objętości $dV = 4\pi R^2 dR$ można więc określić następująco:

$$dP_{R_2}(\bar{R}_1) = f_1(\bar{R}_2) \cdot f\left(\frac{\bar{R}_1}{\bar{R}_2}\right) \frac{dV}{V}, \quad (11)$$

stąd

$$dP(R) = g(R) \frac{4\pi R^2 dR}{V}. \quad (12)$$

Mnożąc równanie (12) przez liczbę molekuł N , znajdujemy liczbę molekuł zawartych w objętości $4\pi R^2 dR$:

$$dn = \frac{N}{V} g(R) 4\pi R^2 dR. \quad (13)$$

Warunek normalizacji funkcji $g(R)$ otrzymuje się bezpośrednio ze wzoru (13) w postaci:

$$\int_V dn = N - 1. \quad (14)$$

Uwzględniając wzory (13) i (14) znajdujemy:

$$\frac{N}{V} \int_0^{\infty} 4\pi R^2 g(R) dR = N - 1. \quad (15)$$

Wynika stąd, że dla $R \rightarrow \infty$, $g(R) \rightarrow 1$ z dokładnością $\left| \pm \frac{1}{N} \right|$. Jeżeli R jest mniejsze od średnicy określonej promieniem van der Waalsa molekuł $R < |2r|$, wtedy $g(R) = 0$.

Funkcja $g(R)$ została wprowadzona przez F. Zernike'a i J.A. Prinsa [60]. Oni również ustalili jej związek z równaniem P. Debye'a [41], określający kątowy rozkład natężenia promieniowania rozproszonego przez statystyczny układ atomów:

$$I = \sum_j^N \sum_k^N f_j f_k \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_{jk} \right]. \quad (16)$$

W równaniu tym wprowadzono następujące oznaczenia: f_j, f_k – czynniki rozpraszania atomowego j -tego oraz k -tego atomu, $\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_{jk} = \Delta\varphi$ – różnica faz fal rozproszonych przez j -ty i k -ty atom, \vec{k}_0 i \vec{k} – wektory jednostkowe w kierunku padającej i rozproszonej fali, \vec{R}_{jk} – odległość pomiędzy j -tym i k -tym atomem.

W przypadku cieczy jednoatomowych możliwe jest wyznaczenie funkcji $g(R)$ na drodze teoretycznej [61, 62, 63]. Przybliżona postać funkcji $g(R)$, wyznaczona na podstawie rozwiązania równania różniczkowego odzwierciedla obecność bliskiego uporządkowania i podstawowe właściwości termodynamiczne cieczy jednoatomowych. Jednak dla cieczy o molekułach złożonych teoretyczna postać tej funkcji nie znana jest dotychczas.

Jednakże pojawiła się możliwość wyznaczenia funkcji $g(R)$ metodą eksperymentalną. Do tego celu wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich, neutronów lub elektronów. W ten sposób może być określona postać funkcji $g(R)$ dla cieczy o molekułach złożonych [64, 6].

Wraz ze zmianą temperatury lub gęstości cieczy zmienia się funkcja $g(R)$, lecz jej oscylacyjny przebieg pozostaje ten sam [65, 66]. Dla niższych temperatur oraz większych gęstości oscylacje funkcji $g(R)$ są bardziej wyraźne, jednak wartości jej minimów nie osiągają zera. Rozmycie maksimów funkcji spowodowane jest ruchem translacyjnym atomów cieczy i określa wartość sfer koordynacyjnych. Mamy zatem pierwszą, drugą i trzecią sferę koordynacyjną dowolnie wybranego atomu. Te najbardziej prawdopodobne odległości między najbliższymi atomami w cieczy określają promienie sfer koordynacyjnych, czyli odcięte maksimów funkcji $g(R)$.

Dla bardzo wielu cieczy o temperaturze bliskiej temperaturze topnienia, odległość $\bar{R}_{1(\max)}$ w wielu przypadkach jest porównywalna z odległością między najbliższymi węzłami sieci odpowiadających im kryształów mających podobną temperaturę.

Korzystając z równania (7) można obliczyć średnią liczbę najbliższych sąsiadów dowolnie wybranego atomu, należącego do określonej sfery koordynacyjnej. Liczby koordynacyjne cieczy mają charakter średnich wielkości, co wynika z rozmycia maksimów funkcji rozkładu. Uporządkowanie typu krystalicznego w prostych cieczach w niewielkich objętościach rozumieć należy w sensie gęstościowego upakowania.

3.2. Wyznaczanie funkcji rozkładu radialnego gęstości atomowej i elektronowej

Rozważmy teraz równanie (16), które uczy, że rozkład natężenia promieniowania rozproszonego uwarunkowany jest zdolnością rozpraszającą i przestrzennym rozmieszczeniem atomów cieczy złożonych. Zatem natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego zależy od wartości funkcji f_i oraz odległości R_{jk} pomiędzy atomami w molekuale. Należy uwzględnić następujące przypadki:

1/ Dla jednoatomowych par i gazów szlachetnych, które znajdują się pod niedużym ciśnieniem, zachodzi $f_j = f_k$. Wówczas natężenie promieniowania rozproszonego jest addytywną sumą natężenia promieniowania rozproszonego przez poszczególne atomy.
2/ Dla gazów zawierających molekuly, które złożone są z jednakowych atomów ($f_j = f_k$),

natężenie promieniowania rozproszonego składa się z dwóch części: składowej charakterystycznej dla jednoatomowych par i gazów (opisanej w punkcie 1/) oraz składowej interferencyjnej, pochodzącej od wewnątrzmolekularnego rozpraszania. Zakłada się – podobnie jak Debye – dla prostoty rozważań, że odległości wewnątrzmolekularne są niezmiennie w czasie oraz nie występuje prawidłowość w rozkładzie molekuł.

3/ Dla cieczy jednoatomowych, podobnie jak w przypadku gazów mamy $f_j = f_k$. Kątowy rozkład natężenia promieniowania rozproszonego zależy głównie od wzajemnych odległości R_{jk} atomów.

4/ W przypadku cieczy molekularnych kątowy rozkład natężenia promieniowania $I(\Theta)$ rozproszonego zależy od wewnątrz- i międzymolekularnych odległości.

Analityczna postać funkcji $g(R)$ dla cieczy jednoatomowych może być wyznaczona

na podstawie następujących rozważań. W równaniu (15) rozdzielmy podwójną sumę na dwie części: sumę wyrażającą sumowanie po równych wskaźnikach $j = k$ oraz sumę po różnych wskaźnikach $j \neq k$ otrzymujemy

$$I = I_0 \left\{ 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k}^N \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_{jk} \right] \right\}. \quad (17)$$

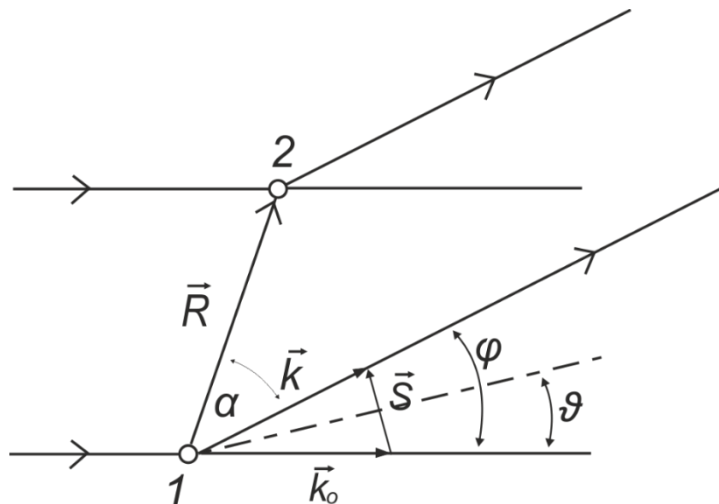
Pierwszy człon po prawej stronie równania powyższego określa całkowite natężenie $I_0 = N f^2$ promieniowania rozpraszanego przez N niezależnie rozpraszających atomów. Natomiast człon drugi wyraża natężenie promieniowania rozpraszanego przez pary atomów i nazywa się członem interferencyjnym. Zawiera on dwie składowe: objętościową i powierzchniową. Część powierzchniowa członu interferencyjnego występuje także w przypadku układu niezależnych atomów, czyli gdy $f_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \approx 1$ i wnosi niewielki wkład do rozpraszanego promieniowania, uzależniony od kształtu oraz rozmiarów próbki rozpraszającej.

Równanie (17) określa tylko chwilowe natężenie promieniowania rozpraszanego przy określonych i ustalonych położeniach atomów. Aby uwzględnić ruch cieplny atomów cieczi, trzeba uśrednić wyrażenia w równaniu (17). Wartość średnia może być obliczona na podstawie znajomości funkcji dwójkowej f_2 zdefiniowanej wzorem (11).

Znając liczbę par molekuł $\binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2}$, średnią wyznacza się następująco [28, 52]:

$$\sum_{j \neq k}^N \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_{jk} \right] = 2 \cdot \frac{N(N-1)}{2V^2} \int_V \int_V e^{i S R \cos \alpha} f_2(\vec{R}_1, \vec{R}_2) dV_1 dV_2, \quad (18)$$

gdzie $\vec{S} \cdot \vec{R} = s R \cos \alpha$, $S = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \vartheta$ oraz 2ϑ jest kątem rozpraszania: $2\vartheta = \varphi$ (rys. 15).



Rys. 15. Ugięcie wiązki rentgenowskiej na układzie dwóch oddziaływujących atomów

Rozproszone promieniowanie wynikające z objętościowych interferencji fal emitowanych przez atomy znajdujące się wewnątrz próbki równa się różnicy pomiędzy całkowitym interferującym promieniowaniem a interferującym promieniowaniem powierzchniowym. W tym przypadku, po uwzględnieniu równań (10) i (18) oraz korzystając z faktu, iż $dV = R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dR$, znajdujemy

$$\bar{I} = I_0 \left\{ 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty R^2 \left[g(R) - 1 - \frac{\sin(SR)}{SR} \right] dR \right\}. \quad (19)$$

Równanie (19) piszemy teraz w postaci:

$$\left[\frac{\bar{I}}{I_0} - 1 \right] S = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty R \left[g(R) - 1 \right] \sin(SR) dR. \quad (20)$$

Dostrzegamy postać wzoru całkowego Fouriera.

Stosujemy więc do równania (20) transformację Fouriera, kładąc jednocześnie:

$$\frac{N}{V} g(R) = \rho(R). \quad (21)$$

Uzyskujemy

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{\bar{I}}{I_0} - 1 \right] \sin(SR) dS, \quad (22)$$

gdzie ρ_0 jest średnią gęstością atomową.

Równanie (22) umożliwia eksperymentalne wyznaczenie funkcji rozkładu gęstości atomowej $\rho(R)$. W tym celu trzeba znać kątowy rozkład natężenia promieniowania rozpraszanego przez ciecz. Wraz ze wzrostem kąta rozpraszania φ (rys. 15) następuje

szybkie zmniejszanie się wartości różnicy $\left[\frac{\bar{I}}{I_0} - 1 \right]$. Ograniczenie przedziału

całkowania do skończonej wartości pozwala więc na otrzymanie dokładnej wartości funkcji $\rho(R)$. Na podstawie równania (21) – dla układu niezależnie rozpraszających atomów – otrzymujemy:

$$\rho(R) = \frac{N}{V} = \rho_0. \quad (23)$$

Dla układu wzajemnie oddziaływujących atomów, ich uporządkowanie dla małych odległości R powoduje występowanie różnicy w wartościach $\rho(R)$ i ρ_0 . Uogólnienie rozważań powyższych na przypadek cieczy molekularnych (złożonych) zostało podane przez amerykańskich fizyków: B.E. Warrena, H. Kruttera i O. Morningstara w fundamentalnej publikacji [67]. Matematyczny opis struktury cieczy złożonych (składających się z kilku rodzajów atomów) podobnie jak w przypadku cieczy z jednym rodzajem atomów, można wykonać przy pomocy dwójkowej funkcji rozkładu. W tym przypadku funkcję rozkładu radialnego gęstości atomowej zastąpili oni przez funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej, która jest sumą funkcji typu $\rho_{jk}(R)$:

$$\rho(R) = \sum_{j,k}^n \rho_{jk}(R), \quad (24)$$

gdzie pierwszy wskaźnik oznacza rodzaj atomu odniesienia.

Jeżeli ciecz zawiera N' molekuł w objętości V i każda molekula składa się z x_k atomów k -tego rodzaju ($k=1, 2, \dots, n$), wówczas całkowita liczba atomów znajdujących się w tej objętości cieczy wynosi:

$$N = N' \sum_k^n x_k. \quad (25)$$

Zdolność rozpraszająca różnego rodzaju atomów jest różna. Nie można więc wyłączyć przed znak sumy /jak w równaniu (17)/ iloczynu czynników rozpraszania atomowego $f_j f_k$. W celu wyznaczenia funkcji $\rho(R)$ Warren, Krutter i Morningstar wprowadzili pojęcie efektywnej liczby elektronów dla atomów każdego rodzaju:

$$K_j = \frac{f_j}{f_e}, \quad (26)$$

gdzie f_e – średnia wartość współczynnika atomowego rozpraszania przypadająca na jeden elektron.

Wartość f_e obliczamy z zależności:

$$f_e = \frac{\sum_k x_k f_k}{\sum_k x_k Z_k}, \quad (27)$$

gdzie x_k jest liczbą elektronów w atomie k -tego rodzaju.

Wzór (26) daje podstawę do zapisu:

$$\sum_{j,k}^n f_j f_k = f_e^2 \sum_{j,k}^n K_j K_k. \quad (28)$$

Równanie określające średnią wartość natężenia promieniowania rozpraszanego (19) – po uwzględnieniu związków: (24), (25) i (28) – przyjmuje postać:

$$\bar{I}(S) = N' \sum_k^n x_k f_k^2 + N' f_e^2 \int_0^\infty 4\pi R^2 \sum_{j,k}^n x_k K_j K_k \left[\rho_{jk}(R) - \frac{N}{V} \right] \frac{\sin(SR)}{SR} dR. \quad (29)$$

Wprowadzamy teraz następujące oznaczenia:

$$\rho_{ok} = \frac{N}{V} \sum_k^n x_k K_k, \quad (30)$$

$$\sum_k^n \rho_k(R) = \sum_k^n x_k K_k \rho_{jk}(R). \quad (31)$$

Wówczas równanie (29) przyjmuje postać:

$$I(S) = N' \sum_k^n x_k f_k^2 + N' f_e^2 \int_0^\infty 4\pi R^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j \left[\rho_k - \rho_{ok} \right] \frac{\sin(SR)}{SR} dR. \quad (32)$$

Zastosujmy twierdzenie Fouriera do równania (32). Otrzymujemy:

$$4\pi R^2 \sum_{j,k}^n K_j \rho_k(R) = 4\pi R^2 \sum_j^n K_j \rho_{ok} + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{\bar{I}(S) - N \sum_k^n x_k f_k^2}{N f_e^2} \right] \sin(SR) dS. \quad (33)$$

Poszukujemy teraz postaci całkowitej funkcji rozkładu gęstości atomowej. W tym celu porównujemy równania: (22) i (33) oraz uwzględniamy zależność (24). Uzyskujemy:

$$\rho^*(R) = \sum_{j,k}^n \rho_{jk}^*(R) = \sum_{j,k}^n x_k K_j K_k \rho_{jk}(R). \quad (34)$$

Z powyższego wzoru wynika, że funkcja $\rho^*(R)$ zdefiniowana jest zbiorem funkcji rozkładu gęstości elektronowej $\rho_{jk}(R)$. Funkcję $\rho^*(R)$ w jednostkach elektronowych wyznacza się na podstawie analizy Fouriera funkcji rozkładu natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego.

3.3. Pojęcie całki struktury w różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej

Interferencyjną (strukturalną) funkcję rozpraszania $i(S)$ określamy następująco [68, 69]:

$$i(S) = \frac{\left[\frac{\bar{I}_{j.el.}(S)}{N} - \sum_{i=1}^n x_k f_k^2(S) \right]}{\left[\sum_{i=1}^n x_k f_k(S) \right]^2}, \quad (35)$$

gdzie $\bar{I}_{j.el.}(S)$ jest całkowitym natężeniem rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego na materiałach ciekłych wyznaczonym eksperymentalnie, x_k jest liczbą atomów k -tego rodzaju w molekułe, f_k jest czynnikiem rozpraszania k -tego atomu, N – liczba molekuł, natomiast $\sum_{i=1}^n$ oznacza sumowanie po wszystkich atomach molekuły. Wielkość $\sum_{i=1}^n x_k f_k(S)$ jest czynnikiem oberwania $g(S)$, dobranym w taki sposób, aby dla $S=0$ był w przybliżeniu równy jednostce oraz malał wraz ze wzrostem wartości S .

Równanie fundamentalne w postaci rozwiniętej zastosowane w analizie rentgenowskiej analizie strukturalnej badanych trójpochoodnych benzenu było zmodyfikowane [57]. Ostateczna postać formuły Warren – Kruttera – Morningstara (33) ma postać różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej:

$$4 \pi R^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j [\rho_k(R) - \rho_0] \cong \frac{2R}{\pi} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S \cdot i(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \sin(SR) dS. \quad (36)$$

$$\text{W równaniu tym } \rho_0 = 10^{-24} N_A \frac{d}{M} \sum_j Z_j, \quad (37)$$

przy czym N_A jest liczbą Avogadro, zaś d jest makroskopową gęstością cieczy, M – masa cząsteczkowa, Z_j jest liczbą elektronów w j -tym atomie. Wartość współczynnika $\alpha = 0.03$.

Funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej wyrażoną równaniem (36) określa całka struktury $\frac{2R}{\pi} \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} S i(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \sin(SR) dS$, która odgrywa podstawową rolę przy opisie struktury (przestrzennego rozmieszczenia atomów i molekuł) substancji ciekłych i amorficznych.

Do opisu korelacji w rozmieszczeniu molekuł względem dowolnej molekuly wewnątrz substancji, czyli uporządkowania bliskiego zasięgu, stosowana jest właśnie całka struktury. Struktura wewnętrzna bliskiego zasięgu w cieczach jest wypadkową sił międzymolekularnych i ruchów termicznych. Natomiast przyczyną uporządkowania bliskiego zasięgu są czynniki steryczne i oddziaływania wzajemne z najbliższymi sąsiadami. Od uporządkowania bliskiego zasięgu zależą właściwości ciała, na przykład struktura elektronowa [70].

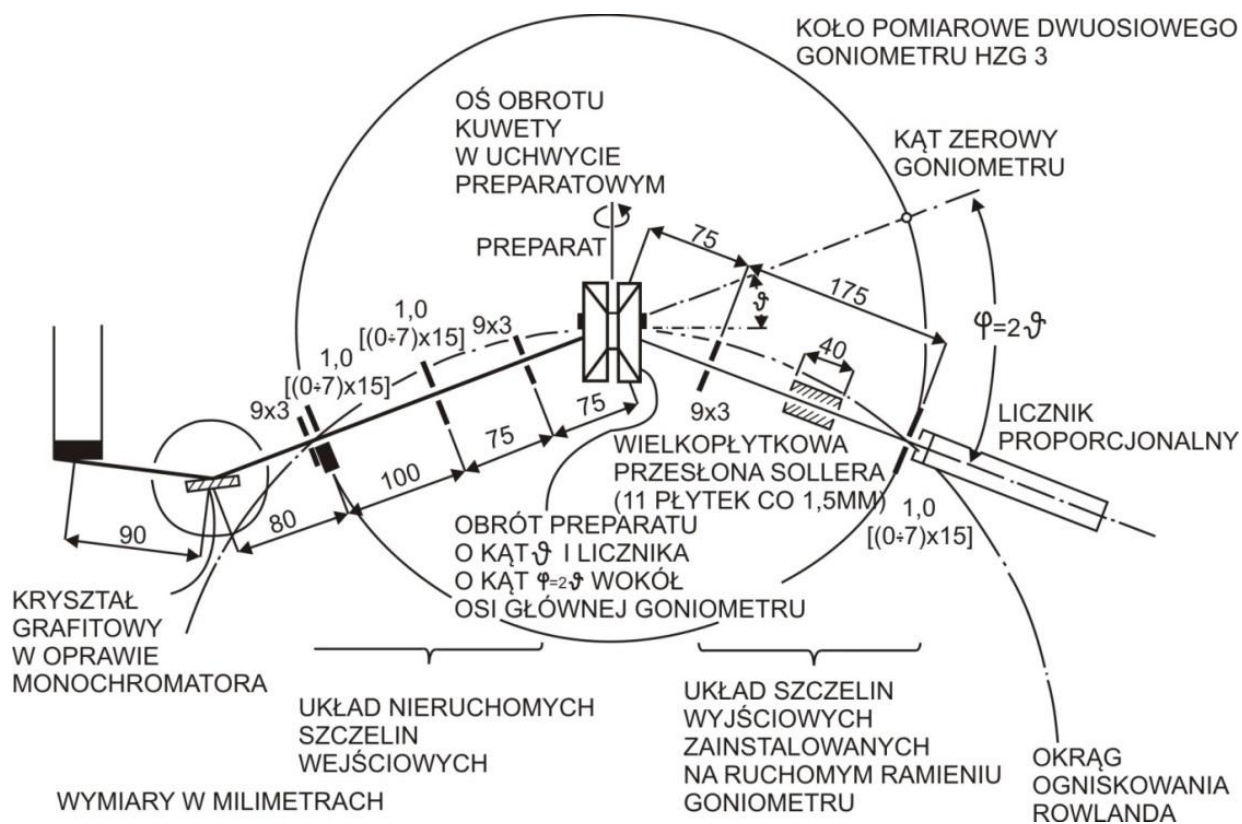
4. METODYKA EKSPERYMENTU DYFRAKCJI PROMIENI RENTGENOWSKICH NA MATERIAŁACH CIEKŁYCH

Podstawowym zadaniem metody rentgenowskiej jest wyciągnięcie wniosków dotyczących budowy strukturalnej cieczy na podstawie obserwowanego obrazu dyfrakcyjnego. Wiąże się to ze znacznymi trudnościami, ponieważ obrazy dyfrakcyjne otrzymane dla cieczy utrudniają, w porównaniu do kryształów, uzyskanie danych doświadczalnych dogodnych do numerycznej analizy. Kryształy, w odróżnieniu od cieczy, dają dyskretny obraz dyfrakcyjny (rys. 13c). W przypadku cieczy nie można posługiwać się pojęciem sieci krystalicznej ze względu na brak dalszego porządku w rozmieszczeniu atomów i molekuł w układzie ciekłym. Stąd też wnioski jakie formułuje się na podstawie uzyskanego dyfraktogramu dla cieczy wynikają z modelowych interpretacji teoretycznych. Jakkolwiek ciecze charakteryzują się zanikiem periodycznej wewnętrznej budowy, to jednak posiadają tendencje do uporządkowania w tym sensie, że molekuły są ściśle ułożone, statystycznie wykazując wyróżnienie pewnych odległości międzymolekularnych. W rezultacie statystycznego rozkładu molekuł ciekły obiekt rozpraszający promieniowanie rentgenowskie wykazuje symetrię sferyczną. Wynikiem tego są obrazy dyfrakcyjne charakteryzujące się bardziej lub mniej rozmytymi maksimami interferencyjnymi. Występowanie obrazów dyfrakcyjnych wskazuje na to, że atomy i molekuły są pogrupowane według porządku istniejącego w czasie równym co najmniej połowie okresu drgań fali promieniowania rentgenowskiego. Stosowane promieniowanie w eksperymentach dyfrakcyjnych posiada długość fali $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, więc czas życia struktur molekularnych w cieczy wynosi co najmniej $t = \lambda / 2c = 10^{-19}$ sekundy. Struktury molekularne obserwowane metodą analizy rentgenowskiej przedstawiają średnią po objętości. Prowadzi to także do rejestracji dodatkowych struktur krótko żyjących. Czas oddziaływania kwantów rentgenowskich z atomami substancji jest znikomy w porównaniu do okresu drgań cieplnych i obserwowany obraz dyfrakcyjny wynika z rozkładu gęstości elektronowej w cieczy. Chociaż łączny czas ekspozycji próbki jest bardzo długi w porównaniu z czasem życia struktur molekularnych (10^{-19} s), to jednak nakładające się obrazy dyfrakcyjne z okresu naświetlania nie różnią się w sposób istotny ze względu na uśrednienie po objętości badanej próbki.

Istotą różnoatomowego układu cieczy molekularnej jest to, że dane rozproszeniowe mogą być odwrócone w celu otrzymania funkcji rozkładu gęstości elektronowej. Wszystkie pomiary natężenia promieniowania rozpraszanego na trójpochoдных benzenu w fazie ciekłej były wykonane w laboratorium rentgenowskim ZO (dziś ZFD) na dyfraktometrze rentgenowskim typu TuR M-62, który był wyposażony w precyzyjny horyzontalny goniometr licznikowy. Aparatura ta była sukcesywnie przebudowywana dla potrzeb badań strukturalnych cieczy molekularnych [10, 45], roztworów dwuskładnikowych [11, 46], układów biologicznych [71] i ciał amorficznych [72, 73] na przestrzeni wielu lat. Specjalnie zaprojektowano oraz wykonano w warsztatach Wydziału Fizyki UAM różne techniczne innowacje: stolik z mosiądzu na preparaty, kuwety termostатовane, monochromator grafitowy i układ justujący.

4.1. Układ pomiarowy w metodzie Bragga – Brentano

W szerokokątowej analizie rentgenowskiej badanych cieczy molekularnych zastosowano metodę Bragga – Brentano [74–76], posługując się horyzontalnym goniometrem automatycznym HZG–3 produkcji firmy Freiburger Präzisionsmechanik – Carl Zeiss, Jena (Niemcy) oraz kuwetą termostatowaną opracowaną i skonstruowaną w IF UAM. Układ doświadczalny wykorzystany w pomiarach dyfrakcyjnych niniejszej pracy przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Szczegółowy schemat układu pomiarowego do realizacji eksperymentu dyfrakcyjnego metodą Bragga-Brentano – analizy trójpochnych benzenu w fazie ciekłej

Metoda Bragga – Brentano jest wciąż ważną metodą rentgenowskich badań dyfrakcyjnych [77].

Dyfraktometr rentgenowski składa się z bloku zasilania lampy rentgenowskiej pozwalającego na dobór napięcia i natężenia prądu płynącego przez lampę, a tym samym na dobór odpowiednich warunków pracy dyfraktometru (tab. 2).

Tabela 2

Ustalone doświadczalnie warunki pracy dyfraktometru rentgenowskiego podczas pomiarów natężenia rozpraszanego promieniowania na trójpołączonych benzenu

Lampa molibdenowa	MoK_{α} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
Napięcie anodowe na lampie	40 kV
Napięcie na sondzie	1.85 kV
Natężenie prądu anodowego	35 mA
Moc generatora wysokonapięciowego	1300 W
Zakres pomiaru kąta dyfrakcyjnego 2Θ	$6^{\circ} \div 120^{\circ}$
Zakres pomiaru w $S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$	$(0.925 \div 14.311) \text{ \AA}^{-1}$
Krok pomiarowy goniometru	0.2°
Czas pomiaru impulsów przy zadanym położeniu licznika	15 s
Szybkość zliczeń impulsów	$3 \cdot 10^5 / s$
Szczeliny (dywergencyjna, licznikowa)	$2^{\circ}; 2^{\circ}$
Kąt monochromatyzacji Θ_M	$6^{\circ}00'$ ($\Delta \Theta_M = 2'$)

Z lampy rentgenowskiej uzyskujemy promieniowanie o różnych długościach fali w zależności od użytej anody. Charakter promieniowania zmienia się bardzo istotnie w funkcji warunków pracy lampy i jej budowy. Te zmiany związane są z prędkością swobodnych elektronów (z napięciem na elektrodach lampy) i z materiałem antykatody (liczbą porządkową atomów). Przy względnie niskich napięciach, czyli przy małych prędkościach elektronów promieniowanie lampy składa się z fal elektromagnetycznych o różnej długości i natężeniu dając promieniowanie ciągłe (białe). Ze wzrostem napięcia na elektrodach lampy prędkość elektronów wzrasta, dzięki czemu ich energia osiąga wielkość wystarczającą do wzbudzenia atomów antykatody w momencie zderzeń elektronów z atomami.

Wywołane w ten sposób promieniowanie jest promieniowaniem charakterystycznym, ponieważ składa się z fal określonej tylko długości, uzależnionej od liczby porządkowej atomów materiału antykathody. Każda lampa rentgenowska jest więc źródłem dwóch niezależnych rodzajów promieniowania: ciągłego i charakterystycznego. Za odkrycie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków brytyjski fizyk Charles G. Barkla otrzymał nagrodę Nobla z fizyki za rok 1917. Teorię charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (mechanizm powstawania) na podstawie modelu Bohra stworzył Walther Kossel w roku 1916 [78].

Do pomiarów stosowano promieniowanie z anody molibdenowej. Użyto monochromatora z płaskim kryształem grafitowym, pracującym w metodzie odbiciowej, zorientowanym w płaszczyźnie odbicia /002/ [79]. Dla uzyskania poprawnych dyfraktogramów cieczy niezbędne było użycie ściśle monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego.

Widmo charakterystyczne promieniowania rentgenowskiego zawiera kilka linii o różnych długościach fali. Linie te zalicza się do różnych grup K, L, M, itd.

W dyfrakcji rentgenowskiej stosuje się linie grupy K, które posiadają krótszą długość fali od pozostałych. Spośród możliwych linii K wykorzystuje się linie najsilniejsze. Dla molibdenu są nimi: K_{α_1} o długości fali $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$; K_{α_2} ($\lambda = 0.71354 \text{ \AA}$); K_{β} ($\lambda = 0.63225 \text{ \AA}$). Różnice długości fali linii K_{α_1} i K_{α_2} są bardzo małe ($\Delta \lambda = 0.00428 \text{ \AA}$) i dlatego linii tych nie traktuje się jako oddzielnych; nazywa się je dubletem. Za długość fali dubletu K_{α} ustalono średnią długość fali jego składowych, a ponieważ linia K_{α_1} jest zawsze dwa razy silniejsza niż K_{α_2} , więc długość fali dubletu

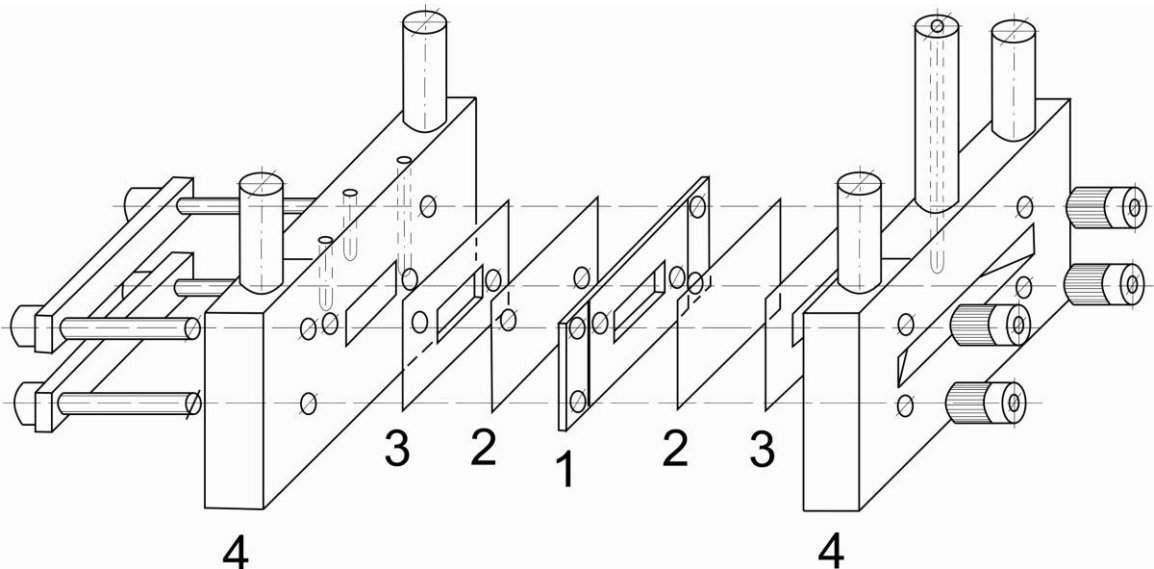
K_{α} wynosi dla molibdenu: $\frac{1}{3}(2 \cdot 0.70926 + 0.71354) \text{ \AA} = 0.71069 \text{ \AA}$. Linia K_{β}

promieniowania charakterystycznego lampy rentgenowskiej jest linią niepożądaną. Natężenie jej w stosunku do natężenia linii K_{α} znacznie zmniejszono przez przepuszczenie promieniowania rentgenowskiego przez filtr absorpcyjny wykonany z cyrkonu (Zr ; $Z = 40$; $P_a = 0.688 \text{ \AA}$), który silniej pochłaniał linię K_{β} niż K_{α} . W praktyce monochromatyzacji dokonano za pomocą filtru Zr o grubości $g = 0.108 \text{ mm}$, który zmniejszył stosunek natężenia linii K_{β} do K_{α} od 1/9 w wiązce pierwotnej do około 1/600 w wiązce przechodzącej.

Częścią składową dyfraktometru rentgenowskiego jest również licznik proporcjonalny umocowany na ramieniu poruszającym się dookoła osi goniometru za pomocą silnika o stałej, regulowanej skokowo prędkości kątowej oraz układ rejestrujący wyniki pomiarów przy pomocy drukarki wierszowej lub potencjometru rejestracyjnego.

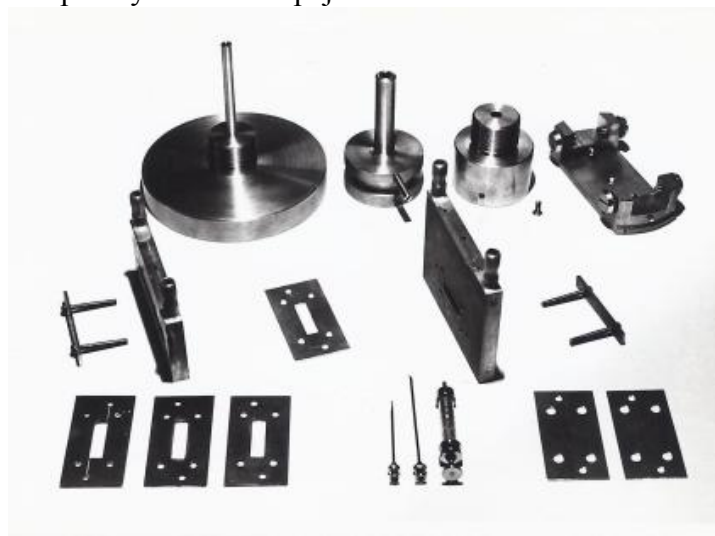
4.2. Przygotowanie kuwety termostatowanej i wybór optymalnych rozmiarów preparatów

Ważną część układu pomiarowego stanowiła termostatowana kuweta rentgenowska przedstawiona na rysunku 17.



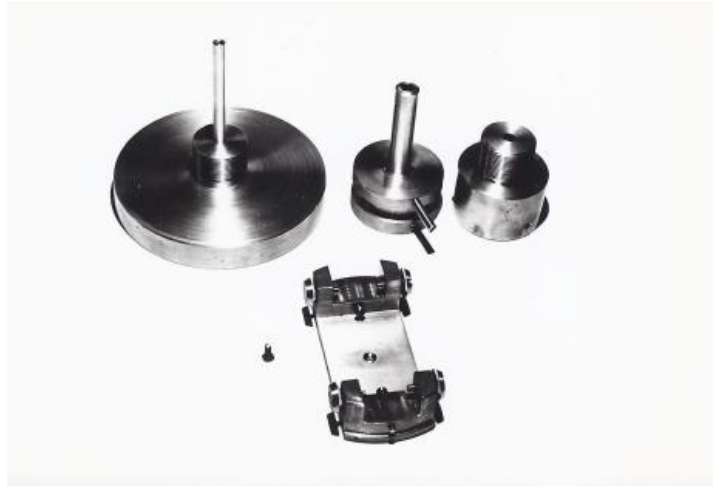
Rys. 17. Schemat rozbieralnej termostatowanej kuwety rentgenowskiej: 1 – komora cieczowa, 2 – okienka foliowe, 3 – uszczelki, 4 – bloki mosiężne z mocującymi śrubami imbusowymi

Kuweta (rys. 2) składa się z dwóch prostokątnych części wykonanych z miedzi z wyciętymi okienkami. W elementach tych znajdują się wywiercone kanały, umożliwiające przepływ termostatującej cieczy. W jednym elemencie znajdował się kanał służący do napełniania komory badaną cieczą komory oraz kanał odpowietrzający. W drugim elemencie wydrążony był kanał do termopary. Między tymi elementami (blokami) umieszczono prostokątną wkładkę z wyciętym okienkiem. Po obustronnym zamknięciu folią uzyskano komorę z badaną cieczą. Przygotowano wkładki dystansowe o różnych grubościach (rys. 18) dobierane do badanych cieczy w zależności od ich współczynnika absorpcji.



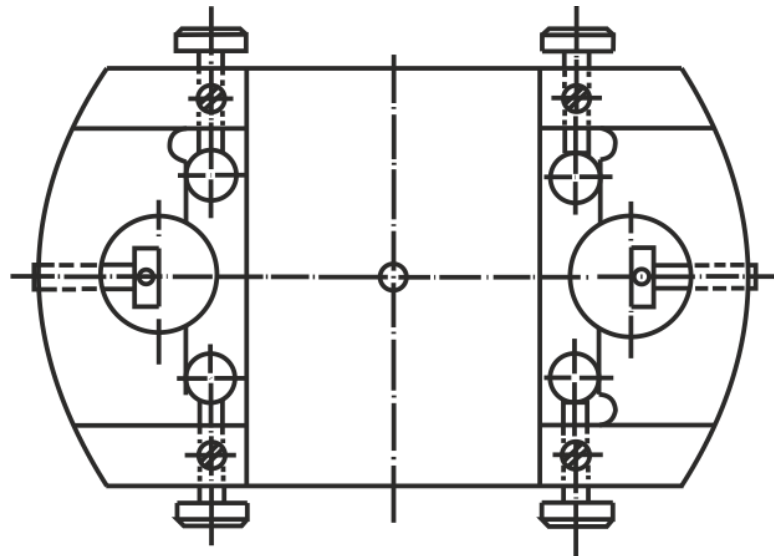
Rys. 18. Prostokątne wkładki dystansowe o różnych grubościach (od 2 mm przez 2.5 mm do 3 mm); grubość wkładki jest funkcją liniowego współczynnika absorpcji badanej cieczy

Wszystkie części po dokładnym oszlifowaniu proszkami (SiC), nałożeniu folii oraz skręceniu stanowiły płaski i szczelny układ. Początkowo do uszczelniania stosowano smar próżniowy, jednak był on rozpuszczany przez benzen i jego pochodne. Ostatecznie zdecydowano się na pojedynczą warstwę cienkiej folii i dodatkowo uszczelniającą maskę z grubej folii. Kuweta była ustawiona na specjalnym stoliku (rys. 19) umieszczonym w osi goniometru, który umożliwił w stosunku do wiązki promieniowania, ustawienie kuwety.



Rys. 19. Widok stolika (lewy górny); obok wkładki justujące; na dole – „wózek” do mocowania kuwety

Do mechaniczno-optycznego justowania kuwety w uchwycie goniometrycznym wykorzystano specjalnie zaprojektowany „wózek” (rys. 20) osadzany na stoliku. W pomiarach stosowano symetryczny bieg wiązki przez próbkę, to znaczy kuweta obracała się o kąt dwukrotnie mniejszy od kąta zataczanego przez ramię z umieszczonym na nim licznikiem proporcjonalnym.



Rys. 20. Widok z góry „wózka” zamocowanego na stoliku; służył on do justowania kuwety dzięki możliwości jego precyzyjnego ustawiania względem osi goniometru

Dodatkowe użyteczne wyposażenie stanowiła suszarka próżniowa, w której umieszczono kuwetę, a następnie ogrzewano i obniżano ciśnienie, co znacznie skracało czas przygotowania kuwety do pomiarów. Suszarka ta wykorzystana była do termostatowania mikrokuwety.

4.3. Wybór optymalnych rozmiarów preparatów ciekłych

W miarę wzrastania grubości preparatów ciekłych L pochłanianie promieniowania rentgenowskiego zmniejsza się, zgodnie z wyrażeniem:

$$I(L) = I_0 e^{-\mu L}, \quad (38)$$

które opisuje ilościowo promieniowanie przechodzące zarówno przez kryształ, ciało amorficzne, jak i ciecz. Jednocześnie całkowita ilość promieniowania, dająca początek dyfrakcyjnej plamce na błonie rentgenowskiej, zwiększa się przy powiększaniu grubości L w przybliżeniu proporcjonalnie do L^2 . Dla dłuższej drogi promieniowania przechodzącego przez kryształ i ciecz możemy wyrazić to w następującej formie:

$$I(L) = K I_0 e^{-\mu L} L^2, \quad (39)$$

gdzie K jest współczynnikiem proporcjonalności.

Natężenie powyższe osiąga maksimum, jeżeli pierwsza pochodna w równaniu (39) równa się zero. Zatem pierwsza pochodna względem grubości będzie wynosiła:

$$\frac{dI}{dL} = K I_0 (e^{-\mu L} \cdot 2L - \mu L^2 e^{-\mu L}), \quad (40)$$

czyli

$$\frac{dI}{dL} = K I_0 e^{-\mu L} L(2 - \mu L).$$

Wyrażenie to osiąga maksimum, jeżeli ostatni człon równa się zero:

$$(2 - \mu L) = 0. \quad (41)$$

Otrzymujemy z równania (41) zależność:

$$L = \frac{2}{\mu}. \quad (42)$$

Oznacza to, że jeśli mówimy o dłuższej drodze promieniowania dyfrakcyjnego w kryształach lub innym preparacie, to przy powiększeniu grubości ilość promieniowania dyfrakcyjnego wzrasta aż do grubości $L = \frac{2}{\mu}$, po czym natężenie zaczyna zmniejszać się. Dla dyfrakcyjnych badań optymalny poprzeczny rozmiar preparatu w przybliżeniu powinien wynosić $\frac{2}{\mu}$, jeżeli preparat całkowicie znajduje się w wiązce promieni rentgenowskich.

W przypadku, kiedy bierzemy preparat o większej grubości, to odbicia, przechodzące same wewnętrzne drogi, osłabiają się. Należy zaznaczyć, że ogólne natężenie dyfrakcyjnego promieniowania zaczyna wzrastać wraz z liczbą odbicia, przechodząc nieco krótsze odcinki drogi, a także wraz z liczbą odbicia z uwagi na nieprzechodzenie przez objętość preparatu.

W miarę zwiększania grubości kryształu (preparatu ciekłego) natężenie odbicia ostatniego typu wzrasta. Otrzymujemy zatem dla grubości $\frac{2}{\mu}$ maksymalną możliwość rejestracji tych odbić, które głównie osłabiane zostają na skutek pochłaniania. Zastosowanie preparatów krystalicznych i bezpostaciowych o większych grubościach może przede wszystkim stłumić ten rodzaj odbicia.

Zaznaczmy, że przy innych założeniach o zależnościach natężenia od grubości ostateczny wynik otrzymujemy tego samego rzędu. W przypadku, jeśli rozpatrujemy cienki preparat, nie oświetlony całkowicie wiązką promieniowania rentgenowskiego, to optymalna grubość preparatu okazuje się równa $\frac{1}{\mu}$ a nie $\frac{2}{\mu}$. Oba powyższe wyniki są zbliżone bardzo do siebie. Widać, że założenia, przy których wyprowadziliśmy zależność wzmocnienia natężenia wiązki od grubości preparatu jest rzędu $\frac{2}{\mu}$.

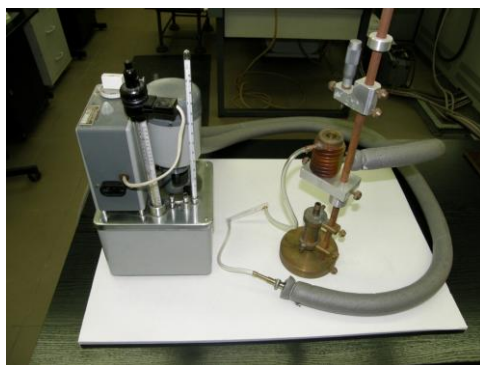
Szczegółowe informacje o grubości preparatów z różnych materiałów, stosowanych w rentgenowskiej analizie strukturalnej i wpływ ich na obraz dyfrakcyjny, można znaleźć w pracach [80] i [81].

4.4. Termostatowanie układu pomiarowego

Ważnym problemem w realizacji eksperymentu dyfrakcyjnego, który trzeba było rozwiązać było zaprojektowanie termostatowania układu pomiarowego. Budowa rentgenowskiej kuwety cieczowej umożliwiła jej sprawne napełnianie i termostatowanie. Wszystkie kolejne etapy termostatowania przedstawia rysunek 21.



/a/



/b/



/c/

Rys. 21. Etapy termostatowania: a/ termostat z gliceryną; b/ układ termostat U1 – kuweta do topienia kryształu; c/ kamera rentgenowska z ciekłym 1,3,5-trifenylobenzenem w uchwycie goniometru; termostat U1 w trakcie pomiarów natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego; widać sondę, która mierzy temperaturę wewnątrz kuwety z cieczą

5. METODY KOMPUTEROWE ANALIZ STRUKTURALNYCH BADANYCH CIECZY MOLEKULARNYCH

Wraz z postępem technik dyfrakcyjnych oraz ze wzrastającym zainteresowaniem fizyków rentgenowską analizą strukturalną cieczy molekularnych i ciał amorficznych powstało zapotrzebowanie na usprawnienie procesu obróbki danych pomiarowych. Przełom dokonał się, gdy metody komputerowe zastosowali A.W. Renninger i R. Kaplow [82] do obróbki danych uzyskanych z rentgenowskiej analizy strukturalnej cieczy. Wykorzystanie bardzo szybkich komputerów do symulacji struktury i dynamiki cieczy pozwoliło na uściślenie i rozwinięcie szeregu modeli teoretycznych.

5.1. Programy komputerowe zastosowane w rentgenowskiej analizie strukturalnej badanych trójpochoodnych benzenu

Podstawę teoretyczną do opracowania struktury programów komputerowych zastosowanych w niniejszej rozprawie stanowiła publikacja *Computer Program. A general computer program for the analysis of X-ray diffraction data for liquids* [83]. Autorzy tej pracy pokazali program bazujący na metodzie Filona [84] całkowania iloczynu interferencyjnej funkcji oscylującej $i(S)$ oraz funkcji trygonometrycznej $\sin(Sr)$. W programie tym zdefiniowano dwie funkcje: interferencyjną (struktury) $i(S)$ zgodnie z równaniem podanym przez Pingsa i Wasera [85] i funkcję rozkładu radialnego atomów opisaną w monografii Jamesa [86].

Ważnymi publikacjami poświęconymi komputerowym programom do obliczeń numerycznych zmierzonego natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego w cieczach i ciałach amorficznych są prace Hajdu i Radnai [87] oraz Maginiego i Cabriniego [88].

Metodyka rentgenowskiej analizy strukturalnej ciekłych trójpochoodnych benzenu obejmowała numeryczne:

- skorygowanie funkcji natężeń po uwzględnieniu czynnika absorpcji oraz polaryzacji rentgenowskiego promieniowania rozpraszanego
- unormowanie skorygowanych funkcji natężeń
- wyznaczenie funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej tych cieczy
- określenie na tej podstawie średnich parametrów strukturalnych badanych cieczy, średnich odległości międzyatomowych i międzymolekularnych oraz średnich liczb koordynacyjnych.

Obliczenia numeryczne są zazwyczaj bardzo trudne i czasochłonne, dlatego stosujemy specjalne programy komputerowe. Oprogramowaniem służącym mi do tych obliczeń był program LabVIEW (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench), który jest graficznym środowiskiem programistycznym stworzonym przez National Instruments. Pierwsza wersja LabVIEW powstała w 1986 roku i była przeznaczona do komputerów Macintosh. Dopiero w 1992 pojawiły się wersje dla systemów Sun oraz Windows.

Rok później LabVIEW było już rozwijane równolegle dla wielu platform. Obecnie istnieją wersje tego programu na systemy operacyjne Windows, Unix, Linux oraz Mac OS, a od wersji LabVIEW 2009 także wersje z architekturą 32 i 64-bitową. Oprogramowanie to w znacznym stopniu poprawia i ułatwia zbieranie oraz obróbkę danych oraz wizualizację wyników na wykresach graficznych.

Samo oprogramowanie bazowe nie wystarczało – należało w tym środowisku napisać aplikacje, które obliczają niezbędne dla nas dane i ułatwiają analizę wyników otrzymanych metodą RAS.

Program komputerowy *X-Ray structural study of soft matter* [89] został opracowany na bazie programów: *Zmiana 00.bas* wcześniej działających [90] i był wykorzystany w badaniach rentgenstrukturalnych innych cieczy molekularnych [10, 11].

Dane z których korzysta program (rys. 22):

- Plik tekstowy z wartościami natężenia rentgenowskiego promieniowania otrzymanego eksperymentalnie.
- Plik *.ent zawierający informację o budowie molekuly

Atoms		Parameter	A	Z	ni/ro	Atomowe czynniki rozpraszania		
						fi_KOH	A	a
0	H	1	1,00794	1	0,38	0	1	0,49
	He	2	4,002602	2	0,18	0	2	0,87
	Li	3	6,941	3	0,22	0	3	1,12
	Be	4	9,012182	4	0,3	0	4	1,59
	B	5	10,811	5	0,45	0	5	2,05
	C	6	12,0107	6	0,7	0	6	2,31
	N	7	14,00674	7	1,1	0	7	12,2
	O	8	15,9994	8	1,5	0	8	3,04
	F	9	18,9984032	9	1,93	0	9	3,53
	Ne	10	20,1797	10	2,67	0	10	3,95
	Na	11	22,98977	11	3,36	0	11	4,76
	Mg	12	24,305	12	4,38	0	12	5,42
	Si	13	26,981538	13	5,3	0	13	6,42
	P	14	28,0855	14	6,7	0	14	6,29

Rys. 22. Tablica nazw pierwiastków do programu *X-Ray structural study of soft matter*:
1/ masa atomowa pierwiastków; 2/ masowy współczynnik absorpcji

Dane z pomiarów były przedstawiane przez aplikacje w postaci wykresów. Wyniki w postaci danych testowych były zapisywane w osobnym pliku, co ma także taki walor, że pliki te z danymi stają się automatycznie zarchiwizowane. Dla poprawności obliczeń do bazy stałych danych programu wprowadzono dane tabelaryczne z właściwościami fizykochemicznymi pierwiastków: liczby atomowe, współczynniki rozpraszania koherentnego i niekoherentnego atomów.

Użytkownik programu wprowadza podstawowe dane eksperymentalne i otrzymuje po obliczeniach:

- 1/ Czynniki korekcyjne na zmierzone natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego w cieczech i ciałach amorficznych (absorpcja, polaryzacja).
- 2/ Skorygowane i unormowane do jednostek elektronowych dane doświadczalne.
- 3/ Teoretyczne funkcje dla rozpraszania gazowego.
- 4/ Funkcje Debye'a dla badanych molekuł.

Podczas pomiarów promieniowania rozpraszanego na badanych próbkach – oprócz interesującego nas wyniku – zarejestrowane zostało także tło aparaturowe i szum układu pomiarowego. Te niepożądane składowe rozpraszania dyfuzyjnego to: polaryzacja wiązki, absorpcja, szumy wynikające z geometrii dyfraktometru, rozpraszanie niekoherentne (comptonowskie).

Aplikacja stworzona w środowisku LabVIEW pozwalała na matematyczną korektę danych pomiarowych zgodnie z równaniem:

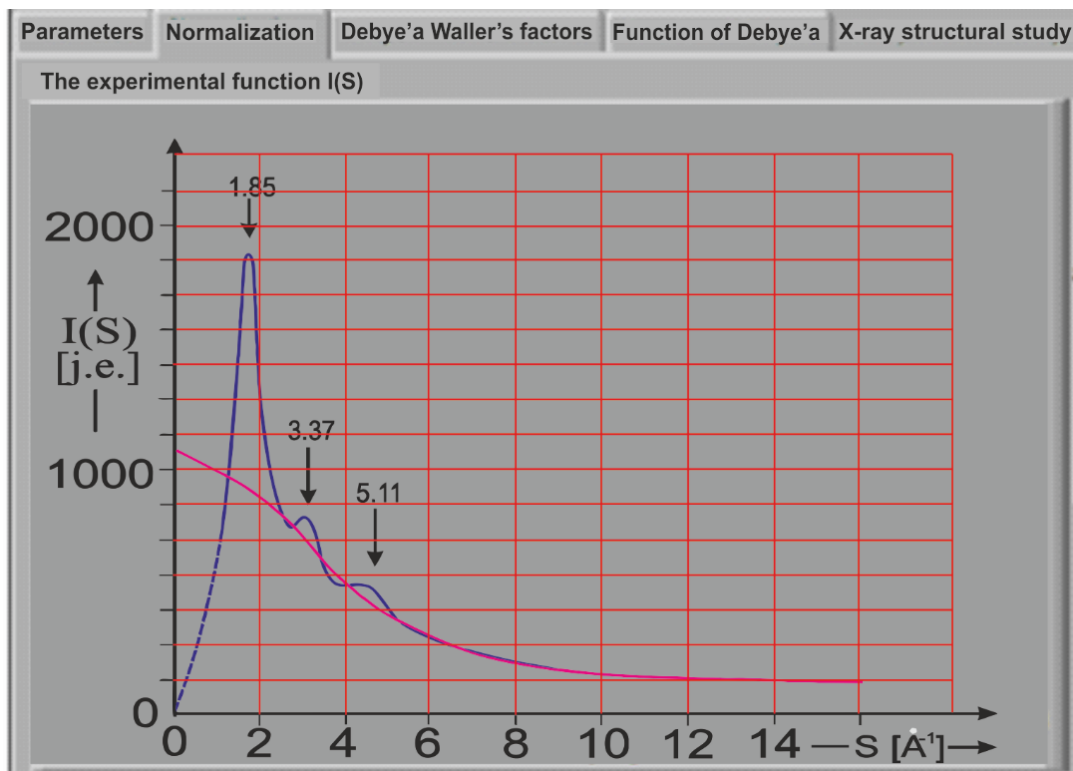
$$I = (I_{EXP} - I_{COMPT} - I_{MULT} - I_S) P A, \quad (43)$$

gdzie: I_{EXP} – natężenie promieniowania uzyskanego w eksperymentach dyfrakcyjnych, I_{COMPT} – natężenie rozpraszania niekoherentnego (Comptona), I_{MULT} – natężenie rozpraszania wielokrotnego, I_S – natężenie tła aparaturowego i szumu układu analizującego, P – korekta na polaryzację, A – czynnik absorpcyjny.

Równanie (43) uczy, że zmierzone natężenie promieniowania rozpraszanego na układach ciekłych I_{EXP} jest składową czynników fizykalnych i aparaturowych, które powodują, iż tylko niewielka część promieniowania I_{EXP} stanowi promieniowanie dyfuzyjne I zależne tylko od struktury materiału ciekłego.

Parametry strukturalne potrzebne do wyznaczenia molekularnych funkcji Debye'a wprowadzono z programu *HyperChem*, który generował plik danych w formacie *.ent. Program *HyperChem* bardzo dobrze współpracował ze środowiskiem LabVIEW.

Na rysunku 23 przedstawiono przykładowy wykres otrzymany w programie *X-Ray structural study of soft matter* po wykorzystaniu danych wsadowych z programu *HyperChem*.



Rys. 23. Unormowana funkcja doświadczalna natężenia promieniowania rozpraszanego dla 1,3,5-trichlorobenzenu; linia czerwona jest krzywą teoretyczną dla rozpraszania w gazie

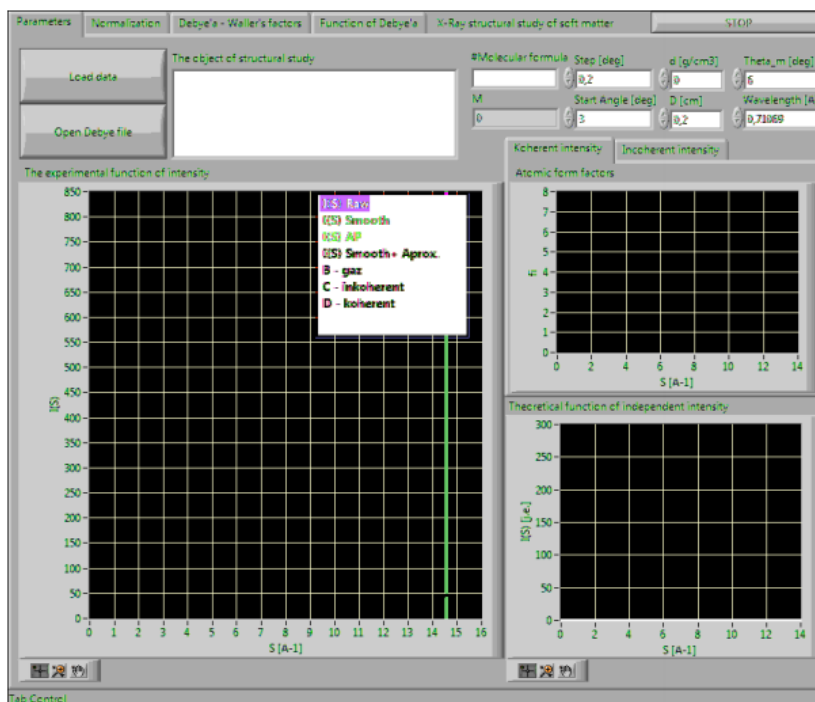
Program *X-Ray structural study of soft matter* składa się z czterech podstawowych funkcji, które znajdują się w podstawowym menu:

- /1/ Parameters – funkcja służąca do wprowadzania danych
- /2/ Normalization – funkcja służąca do korygowania wprowadzonych danych
- /3/ Funkcja "Debye'a – Waller's factors" do obliczenia teoretycznej funkcji Debye'a
- /4/ Funkcja "Function of Debye" – funkcja służąca do wykreślenia wykresu.

Od. 1. „Parameters”

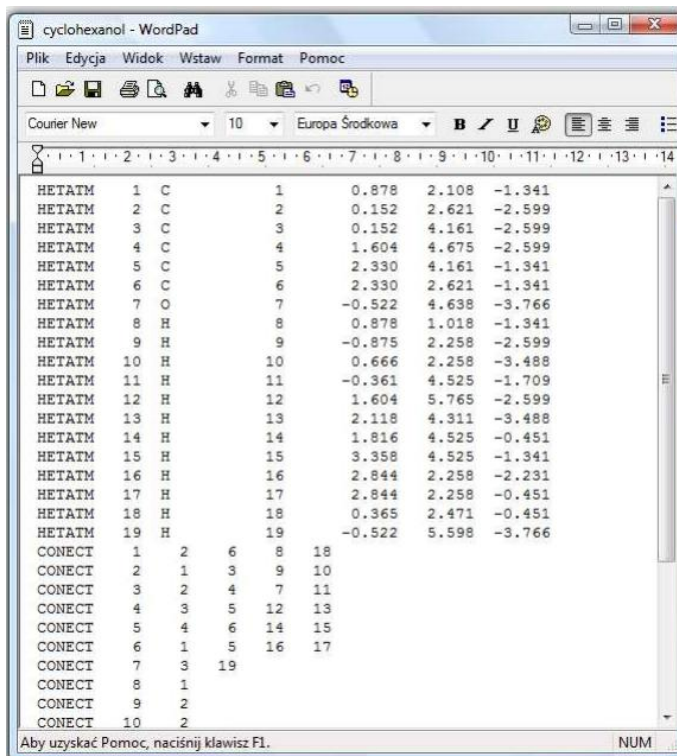
W tej części programu (rys. 24) wprowadzamy parametry badanego związku chemicznego. Mamy tutaj do dyspozycji cztery pola:

- 1/ Molecular formula – w którym użytkownik wprowadza wzór rozpatrywanej substancji wymieniając wszystkie pierwiastki wchodzące w jej skład oraz ich ilość.
- 2/ Step [deg] – w tym polu użytkownik wpisuje informacje o kroku goniometru, czyli o najmniejszej zmianie kąta Bragga stosowanej podczas pomiarów.
- 3/ Angle [deg] – wartość kąta odczytanego na goniometrze, od którego zaczęto pomiar.
- 4/ Pole d – gęstość makroskopowa badanej cieczy $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$.
- 5/ Pole D – grubość warstwy prześwietlanej cieczy $[cm]$.
- 6/ Theta_m [deg] – kąt odbicia promieni rentgenowskich od powierzchni monochromatora.
- 7/ Wavelength [\AA] – długość fali promieniowania wykorzystanego w eksperymencie dyfrakcyjnym.



Rys. 24. Interfejs użytkownika – menu *Parameters*

Po wprowadzeniu tych parametrów użytkownik wczytuje plik tekstowy z wartościami zmierzonych natężeń promieniowania rentgenowskiego. Kolejnym krokiem użytkownika jest wczytanie pliku z programu do modelowania molekularnego w formacie *.ent przedstawionego na rysunku 25.



Rys. 25. Struktura danych zapisana w pliku *.ent uzyskana z programu *HyperChem*

Wczytanie pliku *.ent było niezbędne do obliczenia funkcji Debye'a, gdyż zawiera on w sobie kilka ważnych informacji o budowie molekuly oraz jej kształtu.

Od. 2. „Normalization”

Funkcja „Normalization” jest odpowiedzialna za unormowanie natężenia uzyskanego po korekcjach w części „Parameters”. Użytkownik musi ustawić kryteria funkcji minimalizującej, której wzór wygląda następująco:

$$f_{\min} = f_1 + \omega_1 f_2 + \frac{\omega_2}{\omega_1} f_3, \quad (44)$$

gdzie:

f_1 – warunek równych pól powierzchni,

f_2 – warunek dużych kątów,

f_3 – fitowanie funkcji Debye'a do eksperymentalnej funkcji struktury $i(S)$ dla dużych kątów rozpraszania,

ω_1, ω_2 – wagi, które umożliwiają zmianę wkładu poszczególnych warunków w normowanie podczas obliczeń funkcji minimalizującej.

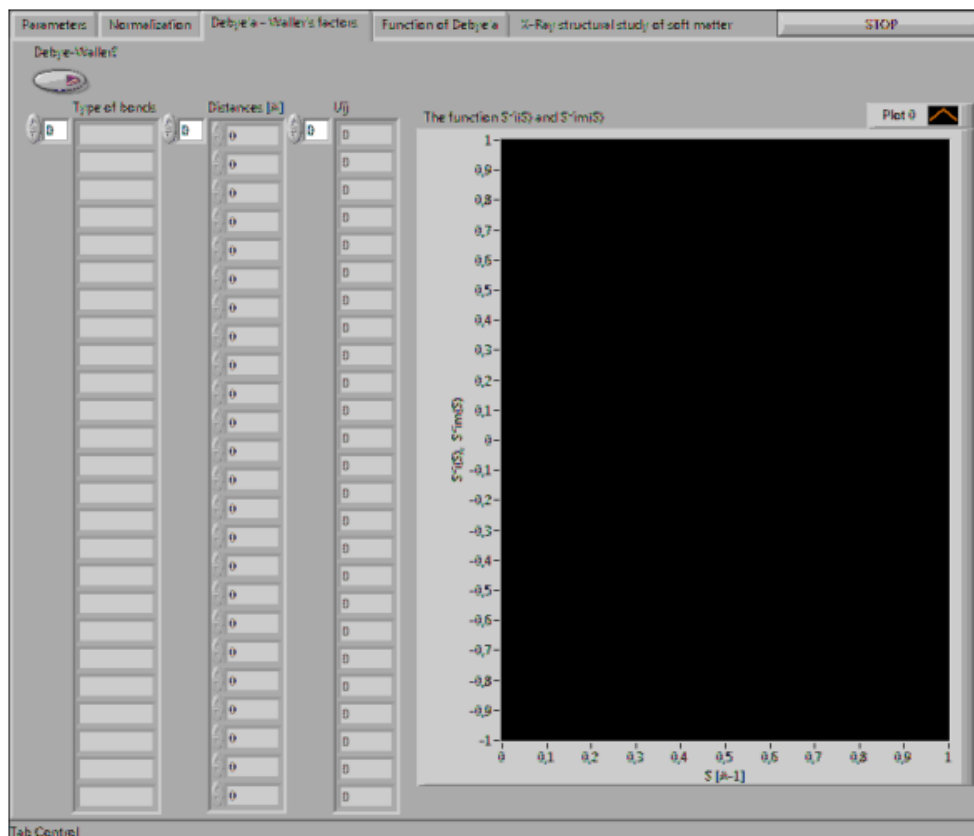
Od. 3. „Debye'a – Waller's factors”

W następnej części interfejsu, czyli „Debye'a – Waller's factors”, znajdują się trzy kolumny (rys. 26), w których zawarte są wszystkie informacje potrzebne do obliczenia teoretycznej funkcji Debye'a:

Type of bonds – pokazuje typ wiązania między parą atomów,

Distances [Å] – informuje o długości tego wiązania,

\bar{u}_{ij} – średnia amplituda drgań pary atomów.

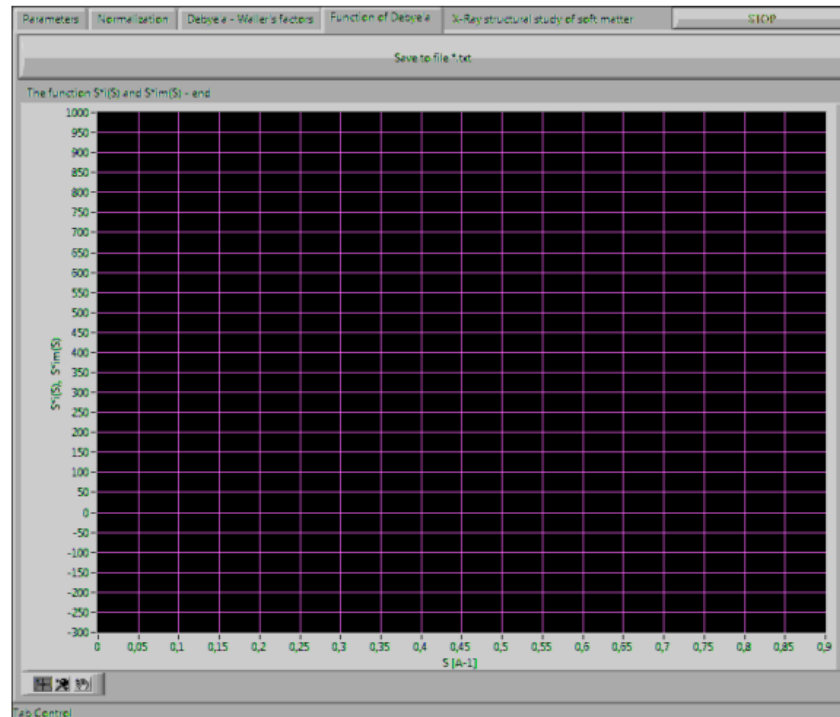


Rys. 26. Ekran do funkcji Debye'a – Waller's factors

W tym punkcie programu *X-Ray structural study of soft matter* użytkownik mógł dokonać zmian wartości długości wiązań każdej pary atomów i obserwować zmiany przebiegu teoretycznej funkcji Debye'a na wykresach $S * i(S)$ and $S * i_m(S)$. Po wywołaniu opcji „Debye–Waller” teoretyczna funkcja molekularna Debye'a była obliczana z uwzględnieniem ruchów cieplnych atomów w molekule.

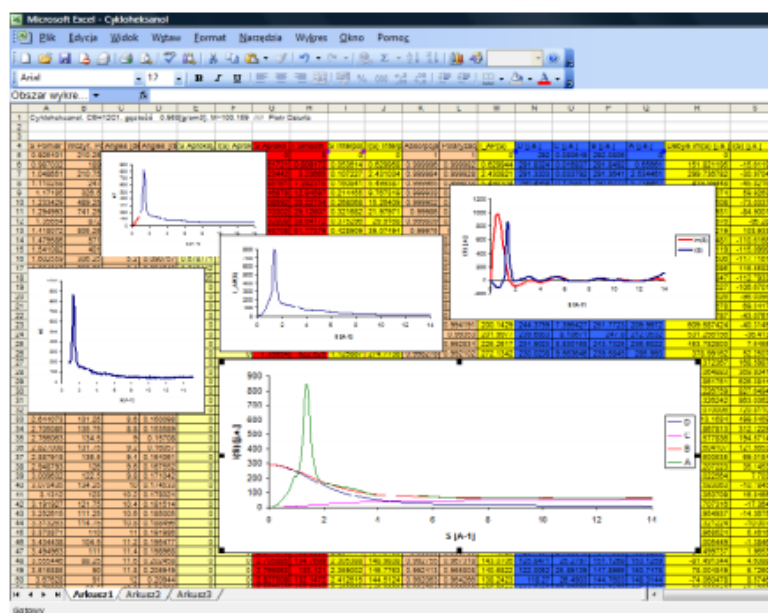
Od. 4. „Function of Debye”

W zakładce tej „Menu” funkcja teoretyczna Debye’a, czyli molekularna funkcja struktury wyświetlana jest na wykresie. Użytkownik może tutaj zapisać wyniki wszystkich operacji, jakie zostały wykonane w programie do pliku tekstowego za pomocą przycisku „Save to file *.txt” (rys. 27).



Rys. 27. Interfejs użytkownika – Function of Debye

Zawartość utworzonego pliku tekstowego można przenieść do Excela, gdzie dalej nasze dane mogą być przedstawiane formie różnych wykresów (rys. 28).



Rys. 28. Przykładowe wykresy z Excela uzyskane z danych obliczonych w programie *X-Ray structural study of soft matter*

5.2. Numeryczne wyznaczanie czynników korekcyjnych

Podczas rozpraszania promieniowania rentgenowskiego zachodzą dodatkowe zjawiska, które wpływają na mierzone natężenie wiązki rozpraszanej. Celem zasadniczym pomiarów było uzyskanie informacji o strukturze badanych trójpochnych benzenu. Informacje te zawarte były w kątowych rozkładach natężeń. Niezbędne było więc naniesienie odpowiednich poprawek korekcyjnych na wartości natężeń $I^{\text{exp}}(S)$ uzyskanych bezpośrednio z pomiarów dyfrakcyjnych.

Podczas rozpraszania promienie rentgenowskie częściowo polaryzują się. Prowadzi to do osłabienia natężenia promieniowania rozpraszanego. Czynniki korekcyjny, który uwzględnia to zjawisko zależy od sposobu monochromatyzacji wiązki pierwotnej i od kąta rozpraszania 2ϑ . W przypadku monochromatyzacji przez odbicie od płaskiego kryształu czynnik polaryzacyjny dany jest wyrażeniem [91–93]:

$$P(2\vartheta) = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_m \cdot \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\vartheta_m}, \quad (45)$$

gdzie 2ϑ jest kątem rozpraszania, a $2\vartheta_m$ – kąt odbicia promieni rentgenowskich od powierzchni monochromatora. Dla monochromatora grafitowego, przy odbiciu od płaszczyzn (002) kąt $\vartheta_m = 6^\circ 00'$ ($\Delta\vartheta_m = 2'$) w przypadku promieniowania $Mo K_\alpha$ [94].

Czynnik korekcyjny na absorpcję zależy od obranej metody pomiarowej, kształtu i rozmiarów preparatu oraz kąta rozpraszania. Dla metody przyjętej w tej rozprawie (płaskorównoległa warstwa cieczy ustawiona prostopadle do kierunku padania pierwotnej wiązki promieni) czynnik absorpcyjny $\frac{I_{2\vartheta=0}}{I_{2\vartheta}}$ obliczono z wzoru wyprowadzonego przez G.N.S. Gingricha [95, 96]:

$$A(2\Theta) = \frac{\mu \cdot l \left[\sec 2\Theta - 1 \right]}{1 - \exp \left[-\mu \cdot l \left[\sec 2\Theta - 1 \right] \right]} \quad (46)$$

w którym μ jest liniowym współczynnikiem absorpcji, l – grubością warstwy prześwietlanej cieczy ($l \rightarrow <2.0 - 3.5 \text{ mm}>$), 2Θ jest kątem rozpraszania. Liniowy współczynnik absorpcji badanych trójpochnych benzenu obliczano z wyrażenia:

$$\mu = \frac{d}{M} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i n_i A_i, \quad (47)$$

w którym d – gęstość makroskopowa cieczy w danej temperaturze, M – masa cząsteczkowa badanego związku chemicznego, n – liczba atomów różnego rodzaju w molekułe, $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ – masowy współczynnik absorpcji dla i -tego rodzaju atomów [91], n_i – liczba atomów i -tego rodzaju w badanej molekułe, A_i – masa atomowa i -tego atomu.

Zastosowanie korekcyjnego czynnika temperaturowego związane jest z faktem, iż drgania cieplne atomów powodują zmniejszanie się wartości atomowych czynników rozpraszania [51], czyli w konsekwencji osłabienie natężenia promieniowania rozpraszane. Ścisłe ilościowe określenie czynnika temperaturowego, tak zwanego czynnika Debye'a–Wallera, jest możliwe jedynie dla kryształów układu regularnego składających się z atomów jednego rodzaju [86, 95]. W przypadku analizy układów niekryształicznych, takich jak ciecze molekularne, stosujemy jedynie następującą formułę [86, 91, 95]:

$$T(2\vartheta) = \exp(-A \sin^2 \vartheta), \quad (48)$$

gdzie A jest stałą dobieraną metodą prób i błędów. Dobór stałej A jest procesem żmudnym i może być obciążony dodatkowym błędem. Dlatego po zastosowaniu tego czynnika w analizie ciekłego benzenu, w dalszym toku pracy zrezygnowano z jego stosowania.

Drozdowski po raz pierwszy wprowadził w badaniach rentgenowskich cieczy molekularnych czynnik temperaturowy jeszcze przed zastosowaniem transformaty Fouriera [97] o postaci:

$$T(2\vartheta) = \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij}}{2} S^2\right), \quad (49)$$

gdzie \bar{u}_{ij} są średnimi amplitudami drgań termicznych różnych par atomów badanej molekuly [98], zaś S jest wartością wektora falowego.

Ostatecznie, eksperymentalna funkcja rozkładu kąтового natężenia promieniowania rozpraszane $I^{wzgl}(S)$, po uwzględnieniu czynników korekcyjnych na polaryzację i absorpcję, przyjmuje postać:

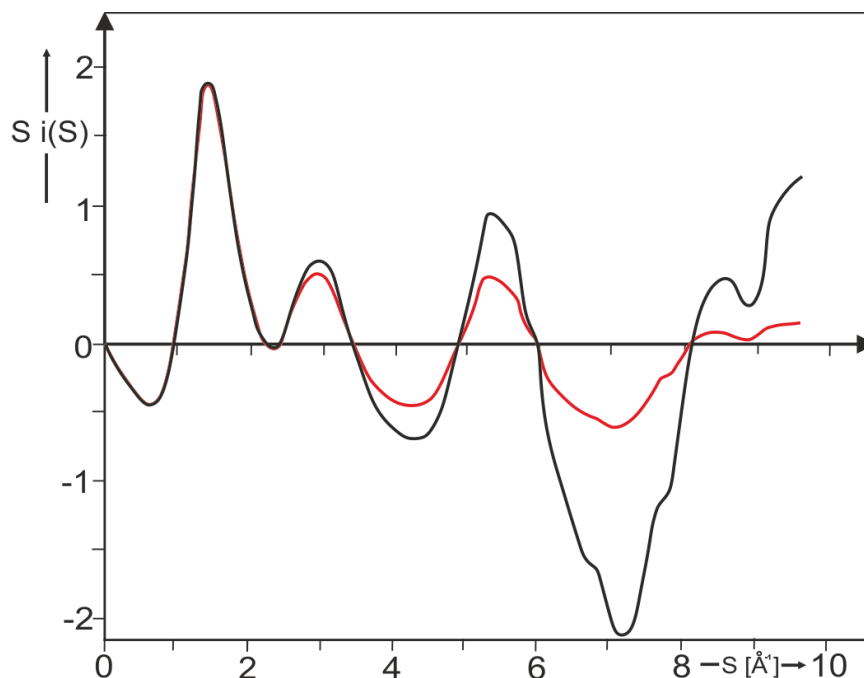
$$I^{wzgl}(S) = \frac{I^{\exp}(S) - I_0}{-P(S)}, \quad (50)$$

gdzie I_0 oznacza tło rozpraszania. Funkcja ta wyrażona jest w jednostkach względnych.

5.3. Numeryczna analiza wpływu efektu ucięcia danych dyfrakcji rentgenowskiej na radialną funkcję dystrybucyjną

Precyzyjne wyznaczenie radialnej funkcji rozkładu wymagało całkowania zmodyfikowanego równania Warrena–Kruttera–Morningstara w granicach $(0, \infty)$. Zależność natężenia promieniowania rozpraszanego $I(S)$ na materiałach ciekłych była mierzona w granicach wektora falowego w przedziale (S_1, S_2) , które są funkcją długości fali zastosowanego promieniowania rentgenowskiego. Przedział (S_1, S_2) dla którego wyznaczamy funkcję interferencyjną $i(S)$ jest ograniczony od góry ze względu na duże zmniejszenie wartości natężenia wiązki i od dołu ze względu na bliskość wiązki pierwotnej. Praktycznie z pomiarów wyznaczamy więc natężenie w skończonym przedziale od S_{\min} do S_{\max} . Pomiary natężenia wykonano dla kątów $6^\circ \leq 2\Theta < 120^\circ$. Dla długości fali promieniowania rentgenowskiego odpowiadającego linii $Mo K_\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), znajomość funkcji $i(S)$ ograniczona była do przedziału $0.925 \leq S \leq 15.313 \text{ \AA}^{-1}$.

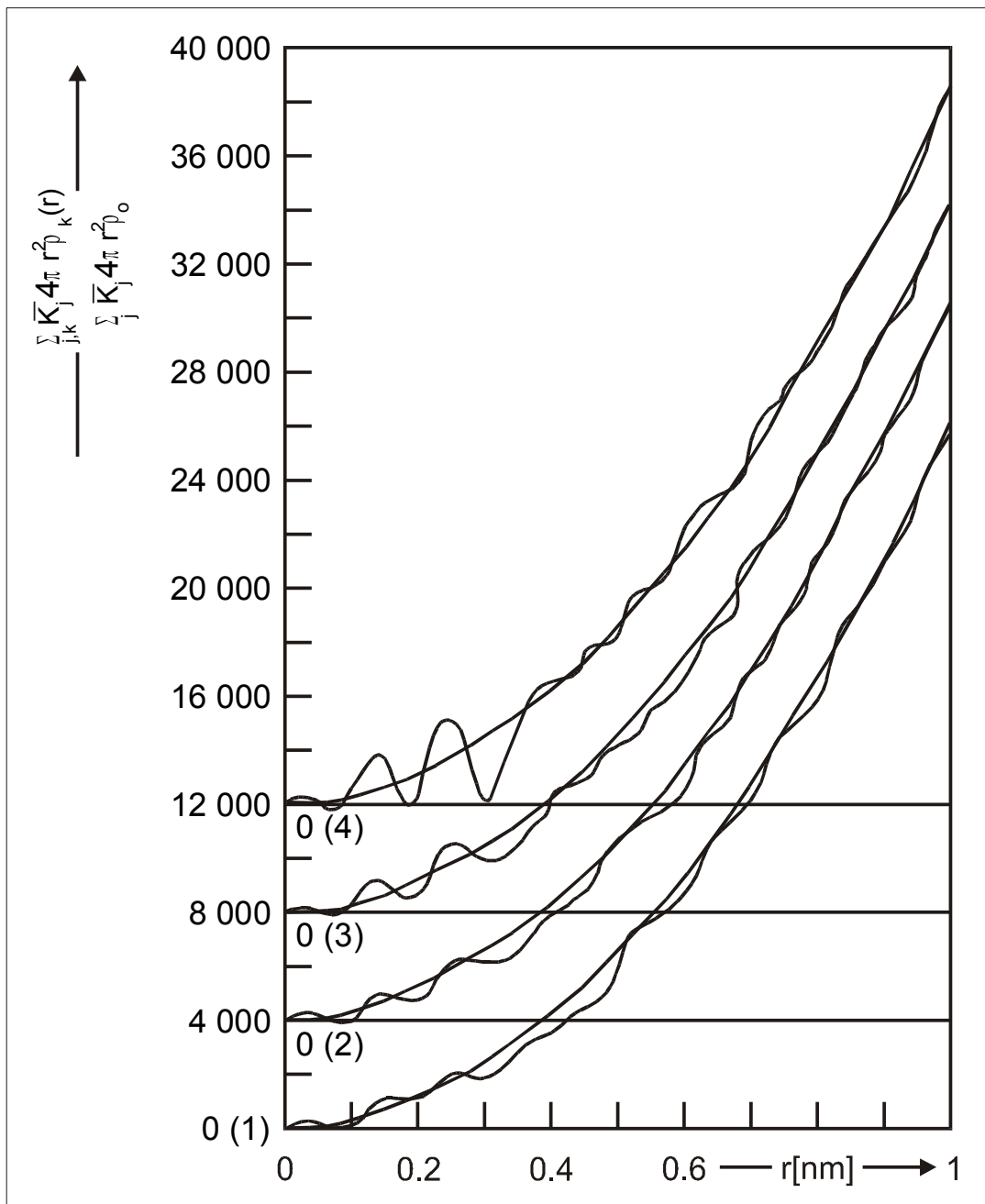
Stąd pojawiła się konieczność obcięcia granic całkowania, co stało się przyczyną powstawania dodatkowych efektów „satelitów” na wykresach funkcji radialnych oraz rozmycie (poszerzenie) ich maksimów. Aby te efekty zmniejszyć zastosowano w eksperymentach dyfrakcyjnych krótkofalowe promieniowanie rentgenowskie pochodzące z anody lampy molibdenowej oraz wprowadzono sztuczny czynnik tłumiący postaci $\exp(-BS^2)$, gdzie $B = 0.03$ (rys. 29) [96].



Rys. 29. Wpływ efektu działania czynnika eksponencjalnego $\exp(-0.03 S^2)$ na funkcję interferencyjną $S i(S)$ dla naturalnego kauczuku; krzywa czarna oznacza funkcję $S i(S)$, zaś linia czerwona: $S i(S) \exp(-0.03 S^2)$

Wprowadzenie takiego czynnika zabezpieczyło funkcję $Si(S)$ od niedokładności związanych z odczytaniem doświadczalnej funkcji rozkładu natężenia $I(S)$.

Szczegółową numeryczną analizę wpływu efektu ograniczenia wartości natężeń rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego na funkcję radialną gęstości elektronowej przeprowadził Drozdowski w publikacji [99] na przykładzie naftalenu w fazie ciekłej. Analiza numeryczna miała na celu zbadanie charakteru zmian funkcji radialnej wraz ze zmianą wartości ograniczenia S_{max} . Obliczenia funkcji radialnej dla naftalenu w temperaturze 368 K wykonał dla szeregu następujących przyjętych wartości S_{max} : 40; 65; 100; 140 nm^{-1} (rys. 30).



Rys. 30. Zależność funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej od r dla czterech wartości wektora S_{max} : (1) 40 nm^{-1} , (2) 65 nm^{-1} , (3) 100 nm^{-1} , (4) 140 nm^{-1}

Z rysunku 30 wynika, że w miarę zmniejszania się wartości S_{\max} maksima funkcji radialnej poszerzają się i zmniejszają swoją wysokość. Zmniejszenie wartości S_{\max} z 140 nm^{-1} do 40 nm^{-1} – w przypadku ciekłego naftalenu – dało efekt około 2% zwiększenia r oraz w przybliżeniu 5–15% zwiększenie wartości liczb koordynacyjnych. Wartości tych zmian dobrze zgadzają się z wynikami innych autorów [100, 101].

5.4. Ocena dokładności pomiarów

Zmodyfikowane równanie Warrena–Kruttera–Morningstara wiąże bezpośrednio strukturę cieczy z kątowym rozkładem natężenia promieniowania rozpraszanego. Dokładność wyznaczonych parametrów strukturalnych uwarunkowana jest więc precyzją samego pomiaru natężenia $I(S)$ oraz zależy od przybliżonego charakteru całki równania (36). Problem przekształcenia danych dyfrakcyjnych zawartych w całce równania (36) wynika z nieobecności doświadczalnych danych natężenia $I(S)$ dla kątów rozpraszania większych od kąta granicznego.

W praktyce eksperymentalnej wartość górnej granicy całkowania $S_{\max} < \frac{4\pi}{\lambda}$ jest zastępowana największą wartością S . Szczególnie dla wartości natężenia $I(S)$ dla $S \geq 12 \text{ \AA}^{-1}$ znaczący staje się wpływ rozpraszania Comptona.

Pewność doświadczalnych funkcji radialnych gęstości elektronowej jest więc uwarunkowana głównie dokładnością funkcji kąтового rozkładu natężenia $I(S)$. Jednak całościowa ocena dokładności wyznaczonych eksperymentalnie parametrów strukturalnych jest bardziej kłopotliwa ze względu na niepewności systematyczne i przypadkowe.

Niepewności systematyczne mogą wystąpić w trakcie realizacji metodyki procesu doświadczalnego, jak na przykład z powodu niewłaściwej monochromatyzacji i odpowiedniej kolimacji wiązki rentgenowskiej, istnienia pasożytniczego tła przyrządu. Co więcej, źródłem niepewności systematycznej może być również niewłaściwy dobór normującego mnożnika, a nawet ograniczona dokładność niektórych wartości tablicowych czynników.

Niepewności systematyczne w przeprowadzanych eksperymentach dyfrakcyjnych w niniejszej rozprawie były wykryte i wyeliminowane. Ponadto metoda licznikowa rejestracji rozpraszanego natężenia w połączeniu ze stabilnym źródłem promieniowania gwarantowała pewność w uzyskaniu poprawnych wyników.

Równoległe obok niepewności systematycznych mogą pojawić się przypadkowe niepewności w danych doświadczalnych, które powodują fałszywe szczegóły (pofalowania) na funkcjach radialnych. Jakkolwiek nowoczesna technika rentgenowska umożliwia pomiar natężenia $I(S)$ do wartości $S_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$, to jednak w naszym analizowanym przypadku ograniczono przedział całkowania w równaniu (36) do wartości $S_{\max} = 14 \text{ \AA}^{-1}$. Wyłączono w ten sposób wpływ nie rzeczywistych pofalowań funkcji $I(S)$ dla dużych wartości S , na początkowy rozkład radialny gęstości elektronowej, określony prawą stroną równania (36).

W tabeli 3 przedstawiono wartości liczbowe parametrów strukturalnych \bar{r} [Å], dotyczące średnich najmniejszych odległości wewnątrz- i międzymolekularnych, wyznaczonych dla badanych trójpochnych benzenu z uwzględnieniem dokładności $\Delta \bar{r}$.

Z przedstawionej tabeli wynika, że dokładność wyznaczonych parametrów strukturalnych maleje ze wzrostem wartości \bar{r} . Efekt ten związany jest bezpośrednio z poszerzaniem się maksimum funkcji radialnych. Ich poszerzenie – wraz ze wzrostem \bar{r} – nie utrudnia realnej oceny dopuszczalnych niepewności eksperymentalnych wyznaczonych parametrów strukturalnych badanych trójpochnych benzenu.

Tabela 3

Przedziały dokładności wyznaczonych średnich odległości \bar{r}

Średnia odległość \bar{r} [Å]	Niepewność pomiarowa odległości $\pm \Delta \bar{r}$ [Å]
$1 \leq \bar{r} \leq 2$	± 0.01
$2 < \bar{r} \leq 3$	± 0.02
$3 < \bar{r} \leq 4$	± 0.05
$4 < \bar{r} \leq 5$	± 0.10
$\bar{r} > 5$	± 0.15

6. MOLEKULARNY TRANSPORT W CIECZACH

Właściwości fizykochemiczne cieczy związane są zarówno ze sposobem rozmieszczenia przestrzennego molekuł, jak i charakterem ich ruchu oraz wzajemnym oddziaływaniem. Okazało się, że metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich może być wykorzystana do obliczania współczynników dyfuzji molekuł [102–107] oraz do wyznaczania potencjału Lennarda-Jonesa (12–6) [108]. Wyznaczenie średnich parametrów molekularnych dla badanych związków organicznych ($\bar{R}_1, \bar{r}, \bar{N}_1, \bar{k}, \bar{r}_p$) z dyfrakcji rentgenowskiej ma fundamentalne znaczenie dla prac nad dynamiką molekuł (ich ruchliwość, dyfuzja) i mechanizmami oddziaływań międzymolekularnych (potencjał dwójkowy Lennarda-Jonesa).

6.1. Objętość swobodna

Pierwsze teorie objętości swobodnej dotyczyły cieczy. Pojęcie objętości swobodnej pojawiło się po raz pierwszy przy analizie poprawki na objętość własną molekuł, wprowadzonej przez van der Waalsa w równaniu stanu. Jednakże pojęcie to w sposób ścisły wprowadził A. Doolittle w 1951 roku [109]. Ustalił on empiryczną zależność między lepkością η prostych cieczy i ich objętością [110]:

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{V - V_F}{V_F} \right), \quad V_F = V - V_0, \quad (51)$$

gdzie A, B – stałe empiryczne, V – objętość właściwa, czyli odwrotność gęstości cieczy w temperaturze T , natomiast V_0 – „graniczna objętość właściwa” dla $T \rightarrow 0 \text{ K}$.

W. Przygocki oraz A. Włochowicz podkreślają w swojej monografii [110], iż brak jest bezpośrednich metod pomiaru objętości swobodnej, a w polimerze skondensowanym objętość taką można przedstawić jako „sumę obszarów nie zajętych lub pustych znajdujących się między segmentami makrocząsteczek”, przy czym objętość pojedynczej luki wynosi od 0.02 do 0.07 nm^3 .

W niniejszej rozprawie przyjęto rozumienie pojęcia objętości swobodnej według M. Cohena i D. Turnbulla [111], którzy rozważali ciecz, w której molekuly reprezentowane były przez twarde kule. Ruch cieplny powoduje oscylacje kul wewnątrz zajętych przez nie komórek o nieregularnych kształtach zwanych wielościanami Wignera i Seitz'a. Całkowitą objętość cieczy V podzielili oni na część zajętą przez molekuly V_Z i wypełnioną wielościanami Wignera i Seitz'a oraz objętość V_F , w której molekuly mają swobodę ruchu, czyli objętość swobodną. To ona umożliwia dyfuzyjny ruch molekuł w cieczy.

W niniejszych rozważaniach transportu molekularnego w cieczech średnia objętość swobodna V_F przypadająca na jedną molekułę została zdefiniowana jako:

$$V_F = \bar{V}_k - V_0^{incr}, \quad (52)$$

gdzie \bar{V}_k – objętość krytyczna dziury, czyli średnia objętość przypadająca na molekułę w cieczy, zaś V_0^{incr} – objętość van der Waalsa jednej molekuly, czyli objętość zajęta.

W równaniu (52) V_F to objętość swobodna określająca rozmiar dziur i luk.

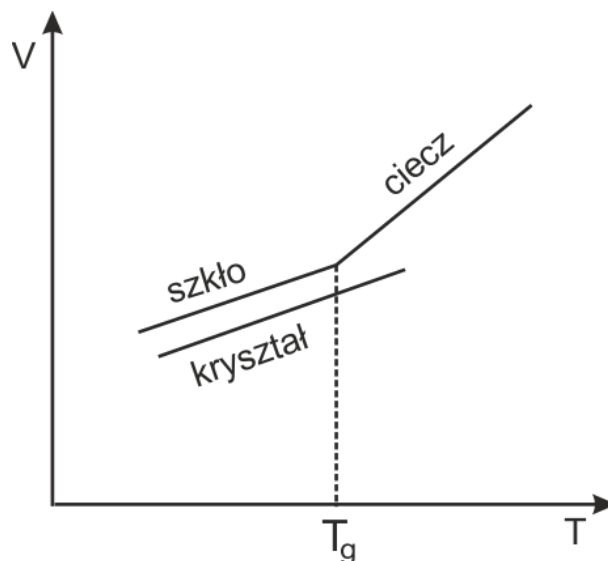
Zasadniczym czynnikiem określającym lepkość cieczy jest jej objętość lub gęstość, niezależnie od temperatury i ciśnienia. J. Batschinski [112] jako pierwszy powiązał lepkość cieczy z objętością swobodną, której istotną rolę w zjawiskach transportu molekularnego podkreślili Frenkel [28] w teorii dziur i Eyring [113]. Następnie T. Fox i P. Flory [114] wytłumaczyli przejście do stanu szklistego substancji zmniejszeniem objętości swobodnej poniżej wartości krytycznej.

Według Williamsa, Landela i Ferry'ego [115] zależność objętości swobodnej od temperatury T ma postać:

$$V_F = V_g \left[1 + \alpha (T - T_g) \right] \quad (53)$$

gdzie V_g oznacza objętość swobodną w temperaturze zeszklenia T_g , zaś α jest różnicą wartości współczynników rozszerzalności cieplnej cieczy i szkła.

Rysunek 31 przedstawia objętość właściwą substancji krystalicznej i amorficznej w funkcji temperatury. Objętość zajęta wzrasta równomiernie wraz z temperaturą. Zmiana nachylenia wynika z nagłego wzrostu objętości swobodnej.



Rys. 31. Zmiany objętości właściwej V w funkcji temperatury T

Teorie objętości swobodnej [113, 116–118] znalazły zastosowanie do jakościowego oraz ilościowego wyjaśnienia zjawisk transportu, sorpcji, mieszania i starzenia się polimerów, uplastyczniana, a także przemiany ciecż–szkło. Pojęcie objętości swobodnej jest podstawowym pojęciem molekularnej teorii zeszklenia.

Aktualna jest problematyka związana z termodynamiką roztworów cieczy silnie asocjujących i przejść fazowych w nanoporach [72, 73, 119–122]; badane są właściwości elektronowe nanokrystalitów węglowych, zjawiska topnienia, przejścia fazowe ciecż–ciecż, topnienie–krzepnięcie w układach cieczy uwięzionych w matrycach nanoporowatych. Zjawiska takie, w stosunku do cieczy swobodnych, wykazują zmianę warunków przejść fazowych a także pojawianie się nowych faz (heksatycznej, szklistej) w zależności od rodzajów i kształtu porów oraz ich wymiarów. Bardzo istotne dwa zjawiska zaobserwowano również w mieszaninach binarnych: zjawiska separacji faz oraz ukrytego punktu krytycznego. W analizie powyższej problematyki ważne miejsce zajmuje także zagadnienie molekularnego transportu w ciecżach i wciąż aktualne jest dalsze uściślenie definicji objętości swobodnej.

6.2. Obliczanie współczynników dyfuzji badanych molekuł metodą rentgenowską przy zastosowaniu modelu Cohena i Turnbulla

Współczynnik dyfuzji w ciecżach jest makroskopową wielkością, która najlepiej opisuje przemieszczanie się molekuł. Współczynnik dyfuzji D w chemicznie jednorodnej ciecży możemy przedstawić kolejno w następujący sposób [102]:

$$D = \frac{1}{6} \bar{v} \bar{\sigma} = \frac{1}{6} \frac{(\bar{\sigma})^2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{6} \frac{(\bar{\sigma})^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right). \quad (54)$$

W równaniu powyższym \bar{v} oznacza średnią prędkość przemieszczania się molekuł w ciecży $\bar{v} = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\tau}}$; $\bar{\sigma}$ jest średnią odległością między dwoma położeniami molekuły, zaś $\bar{\tau}$ jest średnim czasem życia osiadłego molekuły: $\bar{\tau} = \tau_0 \exp(\Delta U / k_B T)$. Prędkości molekuł w ciecży są rzędu od 10^4 do 10^5 cm/s, a średnia droga swobodna wynosi kilka angstromów. Wobec tego częstotliwość drgania τ_0 wynosi od 10^{-13} s do 10^{-12} s.

Ze wzoru (54) widać, iż

$$D = f(\bar{v}, \bar{\sigma}, T). \quad (55)$$

W niniejszej rozprawie podjęto próbę analizy transportu molekularnego w ciekłych trójpo pochodnych benzenu stosując jednocześnie wyniki z dyfrakcji rentgenowskiej, jak i model Cohena i Turnbulla. Wcześniej Drozdowski zastosował takie podejście do wyjaśnienia i podania strukturalnej interpretacji dyfuzji molekuł w dwuchloro pochodnych alkanach w fazie ciekłej [102–107].

Uwzględniając prawdopodobieństwo kreowania dziury, współczynnik dyfuzji w modelu Cohena i Turnbulla wyrazić można ostatecznie – po uwzględnieniu wszystkich wyprowadzeń [103] – następującą zależnością:

$$D = \left(\frac{1}{6}\right) \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \bar{a} \exp\left(-\xi \frac{V_k}{V_F}\right), \quad (56)$$

gdzie k_B – stała Boltzmanna, która wynosi $1.380658 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$, m jest masą dyfundującej molekuly, zaś \bar{a} jest w przybliżeniu równe średnicy molekuly, natomiast ξ oznacza tu stałą liczbę (w granicach 0.5 i 1.0). Wewnątrz czynnika eksponencjalnego znajduje się iloraz objętości krytycznej dziury (V_k) i objętości swobodnej (V_F). Współczynnik dyfuzji wyrażony jest za pomocą luk w objętości krytycznej.

Aby obliczyć współczynniki dyfuzji konieczna jest więc znajomość objętości swobodnej przypadającej na molekulę. W tym celu posiłkujemy się formułą (53).

Równanie (56) możemy zapisać w równoważnej postaci:

$$D = \left(\frac{1}{6}\right) \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \bar{a} \exp\left(-\xi \frac{\bar{V}}{V_E}\right), \quad (57)$$

gdzie \bar{V} jest średnią objętością sfery, którą obliczamy z funkcji radialnej (wartości średniego promienia sfery koordynacyjnej), zaś V_E stanowi objętość wolną cieczy.

Objętość krytyczną dziury możemy teraz ująć wzorem:

$$V_k = \frac{\bar{V}}{\bar{N}}, \quad (58)$$

natomiast średnią objętość swobodną molekuly można wyrazić zależnością [111]:

$$\bar{V}_F = \frac{V_E}{\bar{N}}. \quad (59)$$

We wzorach (58) i (59) \bar{N} jest średnią liczbą molekuł. Równania (56) i (57) wiążą więc współczynniki dyfuzji (D) z parametrami molekularnymi cieczy: V_k, V_F, \bar{V}, V_E . Znając z funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej objętość sfer koordynacyjnych cieczy i objętość wolną cieczy, obliczamy wartości współczynników dyfuzji badanych molekuł trójpochnych benzenu.

6.3. Wyznaczanie potencjałów Lennarda-Jonesa (12–6) dla badanych trójpochoodnych benzenu w fazie ciekłej

W rentgenowskiej analizie strukturalnej trójpochoodnych benzenu przyjęto założenie o charakterze fundamentalnym, że oddziaływania występują głównie między parami molekuł. Podstawą tego założenia jest ważne twierdzenie, że ogólna energia oddziaływania grupy molekuł jest sumą energii oddziaływania par molekuł [123]. Obecny stan rozwoju teorii molekularnej cieczy pozwala na to, że oddziaływanie par można traktować jako addytywne [124, 125]. Energię układu wielu molekuł w ogólnym przypadku można zapisać w postaci szeregu Taylora [108, 123]:

$$U = \sum_i f_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j f_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k f_{ijk} + \dots, \quad (60)$$

gdzie f_i jest funkcją energii pojedynczej molekuły, a f_{ij} jest energią oddziaływania między parą molekuł i odpowiednio f_{ijk} jest funkcją wzajemnego oddziaływania trzech molekuł. Rozważania teoretyczne dowodzą, że rola członów powyżej trzeciego rzędu jest zanedbywalnie mała. Energia opisana przez wyrazy trzeciego rzędu szeregu nie przekracza 10–15% energii oddziaływania par molekuł. Znaczna część całkowitej energii pochodzi więc od oddziaływań między parami molekuł. Zakładając addytywność oddziaływań par molekuł wyznaczono dwuparametrowy potencjał Lennarda-Jonesa (12–6) dla badanych molekuł. Nazwa potencjału pochodzi od nazwiska brytyjskiego fizyka Johna Lennarda-Jonesa (1894-1954) [126].

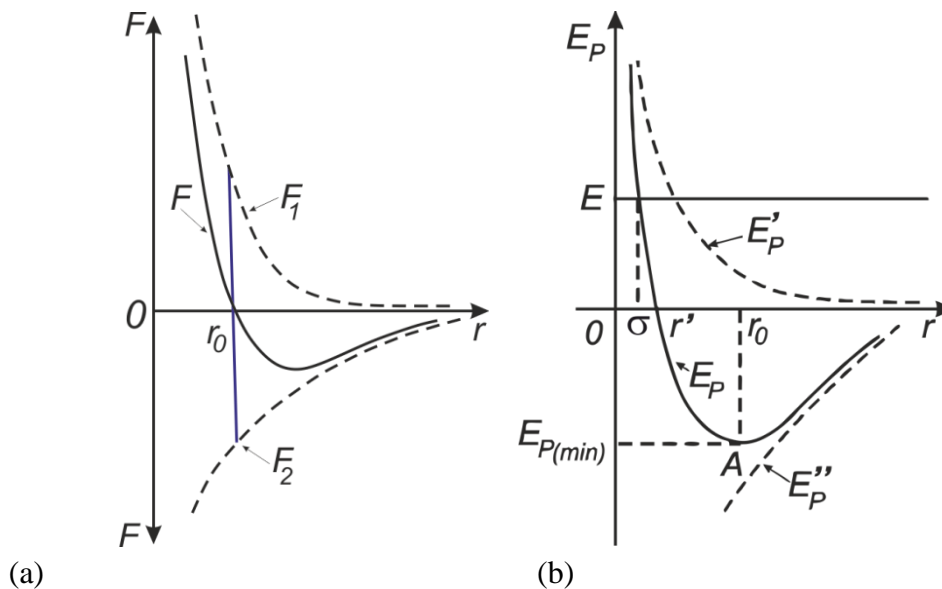
Całkowita energia oddziaływania pomiędzy dwiema molekułami, które znajdują się w odległości r od siebie jest sumą energii oddziaływań przyciągających i oddziaływań odpychających:

$$V(r) = E_p(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \quad (61)$$

gdzie A i B – stałe.

Wzór (61) ilustruje wyrażenie na energię oddziaływań, czyli dwuparametrowy potencjał Lennarda-Jonesa (12–6). Forma potencjału zadana jest poprzez potęgi odległości r : r^{12} i r^6 . Dodatni człon wzoru (61) opisuje odpychanie i maleje do zera przy $r \rightarrow \infty$, zaś człon ujemny opisuje siły przyciągania (spójności) van der Waalsa. Siły przyciągania maleją wolniej od sił odpychania wraz ze wzrostem odległości między molekułami. W potencjale Lennarda-Jonesa istnieją tylko dwa parametry: odległość równowagowa r_0 i parametr zderzenia σ . W odległości r_0 molekuły znajdują się w położeniu równowagi. Wówczas siły przyciągania są równe siłom odpychania, a ich wypadkowa równa się zeru, zaś energia potencjalna jest najmniejsza /rys. 32(a)/.

W położeniu równowagi molekuly (atomy) upakowane są już gęsto i dalsze ich zbliżanie powoduje deformację powłok elektronowych; gwałtownie wzrastają wtedy siły odpychania (szybciej niż siły przyciągania) a więc wzrasta też energia potencjalna. Dla odległości r_0 styczna do funkcji potencjału staje się pozioma /rys. 32(b)/.



Rys. 32. (a) Zależności sił oddziaływania F między dwiema molekułami od odległości r : F_1 – siła odpychania, F_2 – siła przyciągania, F – siła wypadkowa; (b) Zależności energii potencjalnej E_p oddziaływania dwóch molekuł od odległości między nimi: E'_p – energia odpychania, E''_p – energia przyciągania, $E_p(r)$ – całkowita energia potencjalna oddziaływania dwu molekuł

Ścisłe wyznaczenie funkcji $V(r)$ dla danej pary molekuł jest zadaniem bardzo skomplikowanym. Nie ma bezpośrednich metod znajdowania potencjałów oddziaływań międzymolekularnych. W badaniach tych oddziaływań konieczne jest korzystanie zarówno z danych doświadczalnych, jak i z zależności teoretycznych [127–129]. W niniejszej rozprawie stałe A i B w potencjale Lennarda-Jonesa obliczono w parametryzacji Kitajgorodzkiego [130, 131].

Uniwersalny potencjał Kitajgorodzkiego:

$$f(r) = 3.5 \left[8600 \exp\left(-\frac{13}{r_0}\right) - 0.04 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (62)$$

zawiera tylko jeden parametr, odległość r_0 w stanie równowagi.

Wybór odległości r_0 w stanie równowagi jest jednym z najważniejszych elementów procedury parametryzacji. Uwzględniając fakt, że w kryształach najbliższe atomy należące do różnych molekuł znajdują się z reguły w odległościach mniejszych niż równowagowe, R. Scott i H. Scheraga [132] obliczali r_0 przez dodanie wartości 0.2 \AA do średnich odległości międzyatomowych, otrzymanych przez Bondiego [133].

W niniejszej pracy wartości odległości równowagowych uzyskano z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej i porównano je z odległościami równowagowymi dla uniwersalnego potencjału Kitajgorodzkiego oraz z obliczonymi przez Bondiego (dla dużej liczby danych krystalochemicznych). Jeśli wybór odległości r_0 był trafny, pozostały jeszcze do znalezienia dwa parametry potencjału (12–6).

Parametr B potrzebny do określenia potencjału Lennarda-Jonesa otrzymano z danych doświadczalnych, uzyskanych na podstawie teorii sił dyspersyjnych, z równania Slatera i Kirkwooda określającego energię oddziaływań dyspersyjnych:

$$B = \frac{\frac{3}{2} e \left(\frac{\hbar}{m_e} \right) \alpha_i \alpha_j}{\left(\frac{\alpha_i}{N_i} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_j}{N_j} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (63)$$

gdzie B jest współczynnikiem przy r^{-6} w potencjale (12–6) opisanym równaniem (61), α_i, α_j są polaryzowalnościami i -tego oraz j -tego atomu, natomiast N_i, N_j – efektywne liczby elektronów ulegających polaryzacji (liczba elektronów zewnętrznej powłoki), wielkości e, m_e, \hbar są stałymi podstawowymi: ładunkiem i masą elektronu oraz stałą Plancka. Wartości polaryzowalności atomów brano z tabeli wyników doświadczalnych, podanej w [134].

Uzyskane stałe B i r_0 wystarczają do określenia potencjałów (12–6), ponieważ współczynnik A przy r^{-12} wyznaczony jest przez warunek minimum $f(r)$ w punkcie $r = r_0$:

$$A = \frac{6}{12} \cdot B \cdot r_0^6, \quad (64)$$

gdzie stała B jest funkcją polaryzowalności atomów i liczby elektronów w zewnętrznej powłoce elektronowej $B = f(\alpha_i, \alpha_j, N_i, N_j)$ określoną wzorem (63).

Równanie (61) można zapisać również w następującej postaci [126]:

$$V(r) = E_p(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (65)$$

Wielkość σ jest parametrem zderzenia, czyli odległością, dla której wypadkowa energia oddziaływania jest równa zero; wówczas energia oddziaływania przyciągającego ma dokładnie taką samą wartość jak energia oddziaływania odpychającego, czyli zachodzi relacja: jeżeli $r = r' = \sigma \Rightarrow E_p(r) = V(r) = 0$ /rys. 32(b)/.

Parametr zderzenia molekuł badanych związków chemicznych obliczano z następującej formuły [135]:

$$r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma. \quad (66)$$

Wielkość ε stanowi minimum energii oddziaływania między molekułami:

$\varepsilon = f(A, B, \sigma)$. Jeżeli $r = r_0 \Rightarrow V(r) = E_p(r)_{(\min)} = -\varepsilon$ (głębokość jamy potencjału).

Trzeba podkreślić, iż wszystkie próby wyznaczenia optymalnych i ogólnych parametrów funkcji potencjalnych oparte są na różnorodnych przybliżeniach, które wywierają trudny do oceny wpływ na konformacje (rozumiane jako sposoby ułożeń atomów w obrębie molekuły powstające wskutek obrotu lub skręcenia wokół pojedynczego wiązania). Wydaje się, że każda z wybranych metod parametryzacji jest słuszna i sprawdzona tylko dla pewnej wąskiej grupy związków chemicznych.

7. UPORZĄDKOWANIE MOLEKUŁ BENZENU W STANIE KRystalICZNYM I W FAZIE CIEKŁEJ

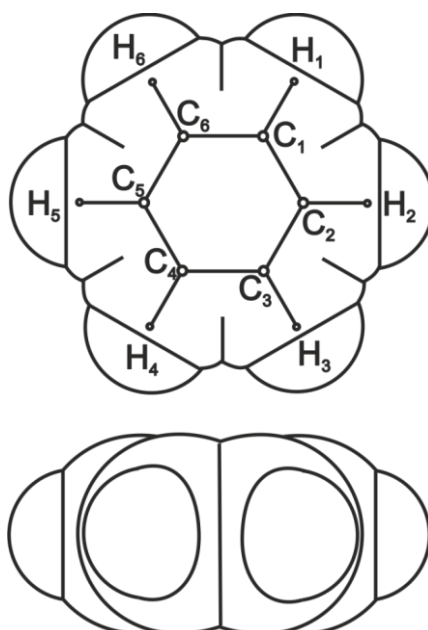
Badane związki chemiczne powstają w wyniku substytucji trzech atomów wodoru w położeniach 1, 3, 5 w molekułe benzenu odpowiednimi grupami funkcyjnymi (rys. 33). Są to trój pochodne benzenu. Ważnym argumentem przemawiającym za wyborem benzenu w charakterze cieczy referencyjnej był fakt, iż pierścień benzenowy stanowi główny element struktury badanych substancji. Dlatego, w celu określenia wpływu na strukturę różnych podstawników, jak i aromatycznej grupy fenyłowej, dokonano przeglądu literatury dotyczącej rentgenowskiej analizy strukturalnej benzenu jako typowego związku aromatycznego. Ponadto, ponieważ ciecz ta była już wielokrotnie przedtem badana, potraktowano ją jako wzorcową, potwierdzającą poprawność zarówno metody eksperymentu dyfrakcyjnego, jak i obliczeń numerycznych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej badanych cieczy molekularnych.

7.1. Krystaliczna struktura benzenu

Benzen był historycznie pierwszą cieczą badaną metodami rentgenowskimi [43, 136]. Do chwili obecnej był wielokrotnie badany zarówno w fazie gazowej [137–141], ciekłej [43, 142–146] i krystalicznej [147–151].

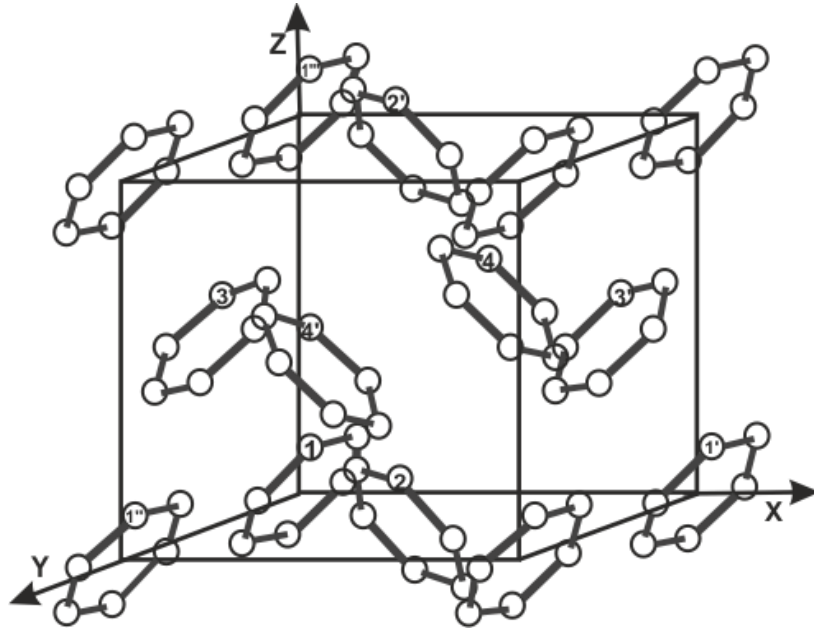
Prace z dyfrakcji rentgenowskiej, elektronowej i neutronowej wykazały płaszczyznowe ułożenie atomów, z dopuszczalnym wychyleniem atomów węgla z płaszczyzny pierścienia benzenowego wynoszącym 0.0013 Å [149]. Średnia odległość między atomami węgla w pierścieniu benzenowym wynosi $C(1) - C(2) = 1.39$ Å, a odległość $C - H = 1.08$ Å [149].

Molekuła benzenu z uwzględnionymi wartościami promieni van der Waalsa atomów węgla i wodoru [152] ma wymiary: 6.70 Å (szerokość) x 7.28 Å (średnica) x 3.44 Å (grubość), które wyznaczono z wyrysowanego modelu (rys. 33).



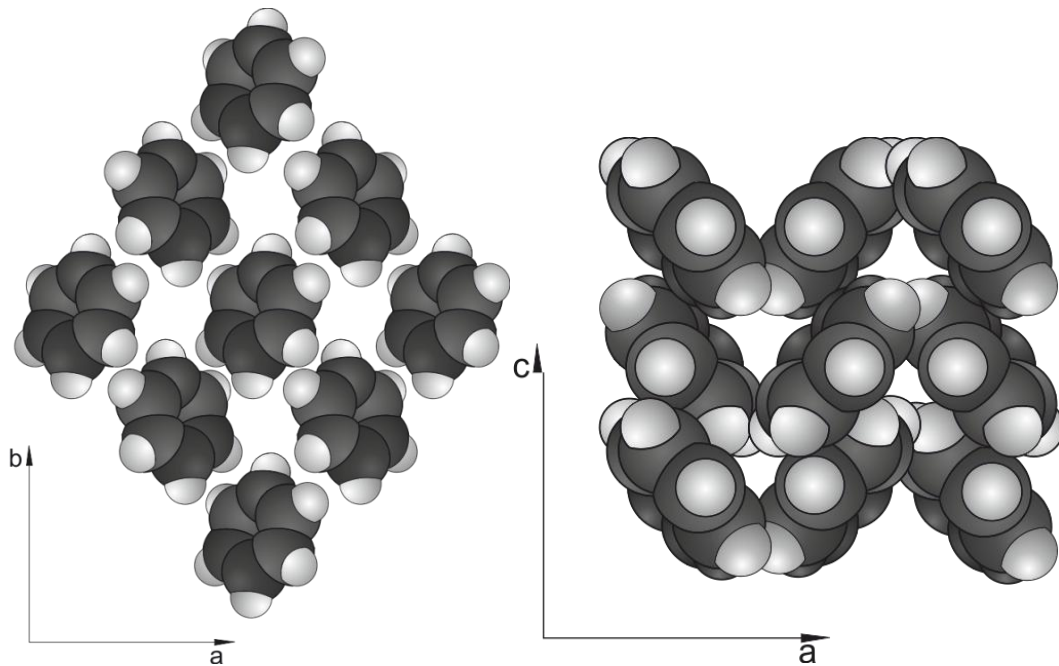
Rys. 33. Model van der Waalsa molekuły benzene

Strukturę krystalicznego benzenu wyznaczyli E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank i J.A.S. Smith [149] (rys. 34). W komórce elementarnej krystalicznego benzenu należącej do układu rombowego ($a = 7.460 \text{ \AA}$, $b = 9.666 \text{ \AA}$, $c = 7.034 \text{ \AA}$) znajdują się cztery molekuły [149]. Na rysunku 34 odróżnić możemy molekuły benzenu oznaczone cyframi 1, 2, 3 i 4, które leżą w różnych odległościach i pod różnymi kątami względem siebie. Płaszczyzna molekuły benzenu typu 1 jest nachylona względem płaszczyzny molekuły typu 2 pod kątem 90° [149].



Rys. 34. Krystaliczna struktura benzenu

Diagramy przestrzennego ułożenia molekuł w krystalicznym benzenie z uwzględnieniem długości promieni van der Waalsa przedstawia rysunek 35 wykonany na podstawie publikacji [149].



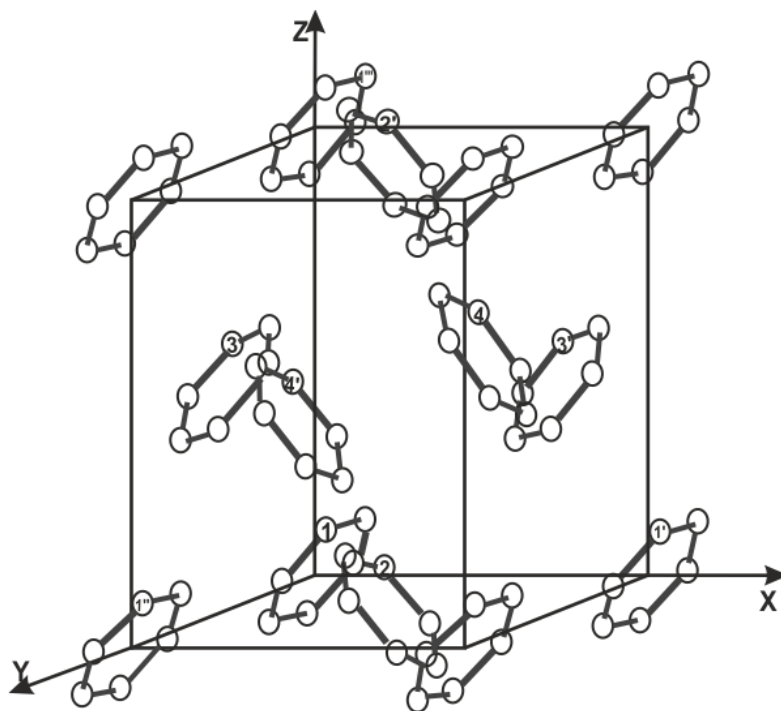
Rys. 35. Diagramy przestrzennego ułożenia molekuł w krystalicznym benzenie

Istnieje również inna odmiana benzenu krystalicznego: benzen II. Odmiana ta występuje pod wysokim ciśnieniem i należy do układu jednoskośnego [153, 154] (grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 5.376 \text{ \AA}$, $b = 5.417 \text{ \AA}$, $c = 7.352 \text{ \AA}$, $\alpha = 110^\circ$) [154].

7.2. Przestrzenne ułożenie molekuł w ciekłym benzenie

Zasadniczy wkład w badania ciekłego benzenu wnieśli A.H. Narten [142, 144] i Z. Bochyński [143]. Wykazali oni, iż że ciekły benzen ma lokalną strukturę podobną do struktury krystalicznej (rysunki 34 i 35), którą wyznaczyli Cox, Cruickshank i Smith [149]. W ciekłym benzenie istnieją trzy rodzaje upakowania molekuł: prostopadłe, płaskorównoległe i współpłaszczyznowe. Narten odróżnia [142] (rys. 36) molekuły benzenu (oznaczone cyframi 1, 2, 3 i 4 na rysunku 34) w fazie ciekłej. Płaszczyzna molekuły benzenu typu 1 jest nachylona względem płaszczyzny molekuły typu 2 pod kątem 79° w cieczy [142].

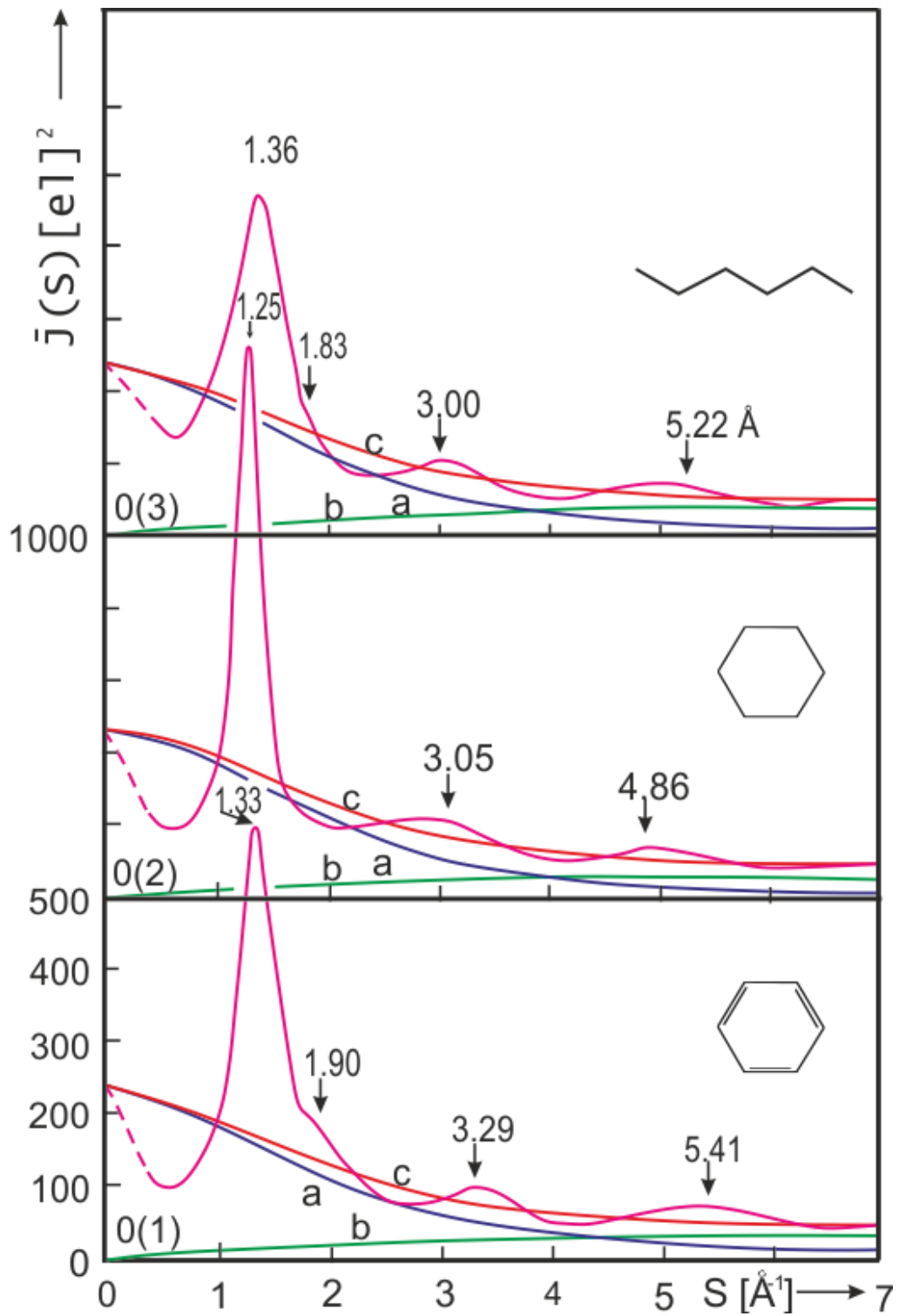
Narten podaje, że najbliższe odległości między molekułami w ciekłym benzenie wynoszą $r_{1,4} = r_{2,3} = 5.64 \text{ \AA}$, $r_{1,2} = r_{3,4} = 5.92 \text{ \AA}$ (oznaczenia molekuł na rysunku 36). Odległość między molekułami benzenu 1 i 3 oraz 2 i 4 wynosi 6.64 \AA , a odległości między molekułami należącymi do drugiej sfery koordynacyjnej są: $r_{1,1'} = r_{3,3'} = 6.75 \text{ \AA}$, $r_{1,1''} = r_{4,4'} = 9.7 \text{ \AA}$ oraz $r_{2,2''} = 9.03 \text{ \AA}$.



Rys. 36. Model przestrzennego ułożenia molekuł w ciekłym benzenie

Pierwszą rentgenowską analizę porównawczą uporządkowania międzymolekularnego w benzenie z innymi cieczami niedipolowymi przeprowadzili Bochyński i Drozdowski (rys. 37) [146]. Zaproponowali oni procentowy udział poszczególnych konfiguracji molekuł w ciekłym benzenie, który potwierdził teorię S. Kielicha i S. Woźniaka [155].

Wpływ koordynacji molekularnych bliskiego zasięgu (równoległej, prostopadłej i współpłaszczyznowej) w ciekłym benzenie na efektywną anizotropię optyczną badał Woźniak [156]. W cieczy złożonej z molekuł o stałej anizotropowej polaryzowalności liniowej mogą pojawić się fluktuacje anizotropii optycznej związane z orientacyjnymi (kątowymi) oddziaływaniami między molekułami. W rezultacie efektywna anizotropia optyczna może różnić się od zera i ciecz może wykazywać rozpraszanie światła o charakterze anizotropowym [157, 158]. Kielich i Woźniak [155] wyznaczyli teoretycznie efektywną anizotropię optyczną dla konfiguracji równoległej, prostopadłej i współpłaszczyznowej oraz dla przypadku molekuł nie wykazujących uporządkowania. Porównali uzyskane wyniki z danymi eksperymentalnymi, uzyskanymi z pomiarów rozpraszania światła. Umożliwiło to ustalenie procentowego udziału poszczególnych konfiguracji.

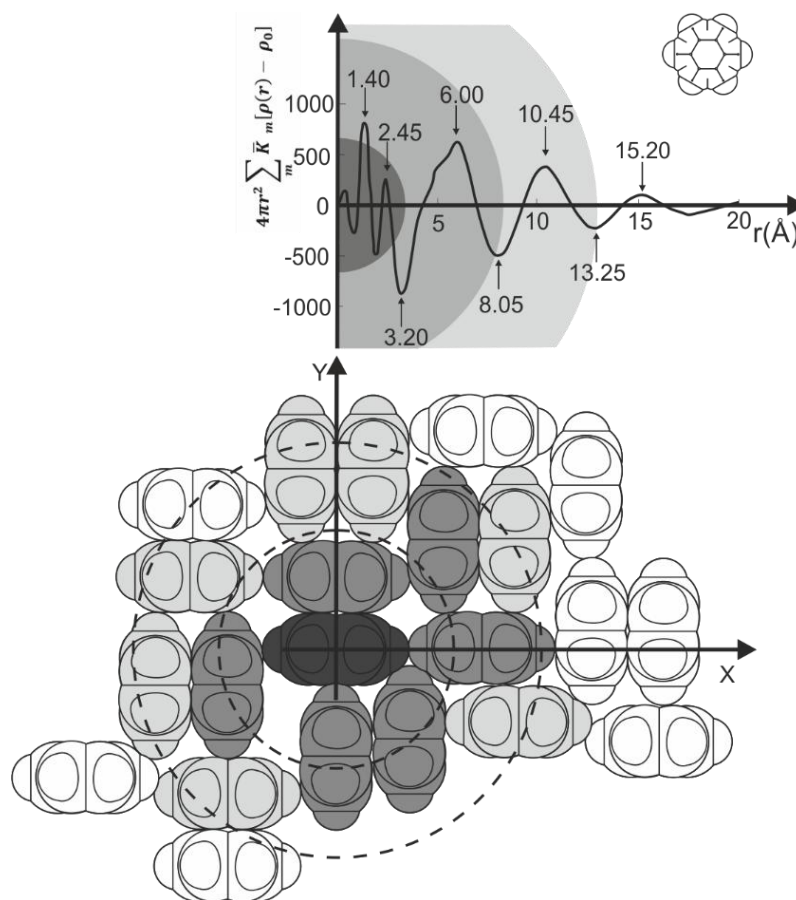


Rys. 37. Unormowane średnie kątowne rozkłady natężenia rentgenowskiego rozproszonego promieniowania w ciekłym benzenie, cykloheksanie i *n*-heksanie; *a* – funkcje koherentnego rozpraszania $I^{koh}(S)$, *b* – funkcje niekoherentnego rozpraszania (Comptona) $I^{Compt}(S)$, *c* – krzywe, które są sumą funkcji $I^{koh}(S) + I^{Compt}(S)$

7.3. Powiązanie molekularnej struktury ciekłego benzenu ze współczynnikiem upakowania

Unormowane średnie kątowe rozkłady natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego $I(S)$ (rys. 37) powstałe przy zastosowaniu metod dyfrakcyjnych są bezpośrednio związane z upakowaniem atomów i molekuł w cieczech. Funkcje $I(S)$ dla cieczy dają informacje o najbliższym uporządkowaniu atomów i molekuł. Parametrami, które charakteryzują uporządkowanie bliskiego zasięgu są wartości najbliższych odległości, określających promienie sfer koordynacyjnych oraz liczba molekuł wokół molekuly wybranej jako centrum w kolejnych sferach koordynacyjnych i współczynnik upakowania molekuł.

Rysunek 38 ilustruje przybliżony model prawdopodobnego ułożenia molekuł w ciekłym benzenie. Model ten został skonstruowany na podstawie wszystkich parametrów strukturalnych pozyskanych zarówno z teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich, jak i z doświadczalnych funkcji kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania oraz obliczonych radialnych funkcji gęstości elektronowej dla ciekłego benzenu [146]. Wartość współczynnika upakowania molekuł w benzenie ciekłym wynosi 59%.



Rys. 38. Przybliżony model aranżacji przestrzennych molekuł w ciekłym benzenie

Taką architekturę ciekłego benzenu potwierdzają pomiary stałej Cottona – Moutona [159], stopnie depolaryzacji światła rozproszonego [160] oraz temperaturowej zależności optycznej efektu Kerra [161].

8. WYZNACZANIE STRUKTURY UPORZĄDKOWANIA BLISKIEGO ZASIĘGU MOLEKUŁ W 1,3,5-TRIMETYLOBENZENIE

W rozdziale niniejszym omówiona została procedura wyznaczania struktury uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w 1,3,5-trimetylobenzenie (mezytylenie) $C_6H_3-(CH_3)_3$ przy zastosowaniu formalizmu funkcji korelacji molekularnych. Identyczne postępowanie przeprowadzono dla pozostałych trójpo pochodnych benzenu, badanych w fazie ciekłej, z szeregu homologicznego $C_6H_3-R_3$ (R – grupy funkcyjne).

8.1. Wyznaczanie całkowitego natężenia promieniowania rozpraszanego w 1,3,5-trimetylobenzenie w fazie gazowej

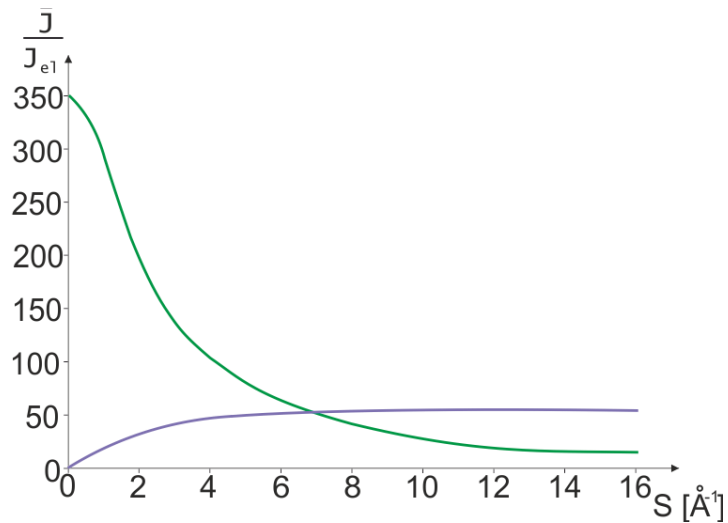
Otrzymane po uwzględnieniu poprawek (na absorpcję i polaryzację) rozkłady natężeń rentgenowskiego promieniowania rozproszonego cieczy należało przeliczyć na jednostki elektronowe $I(S)/I_{el}(S)$. W tym celu wyznaczono krzywą teoretyczną rozpraszania gazowego. Korzystając z tablic Sagela [91] i Mirkina [92] obliczono natężenie promieniowania koherentnego i niekoherentnego (Comptona) według wzorów:

$$I^{koh}(S) = \sum_{i=1}^n f_i^2(S) \quad (67)$$

$$I^{niek}(S) = \sum_{i=1}^n I_i^{niekoh}(S). \quad (68)$$

Sumowanie w powyższych wzorach przebiega po wszystkich i -tych atomach w molekułe.

Funkcje (67) i (68) są zilustrowane na rysunku 39.

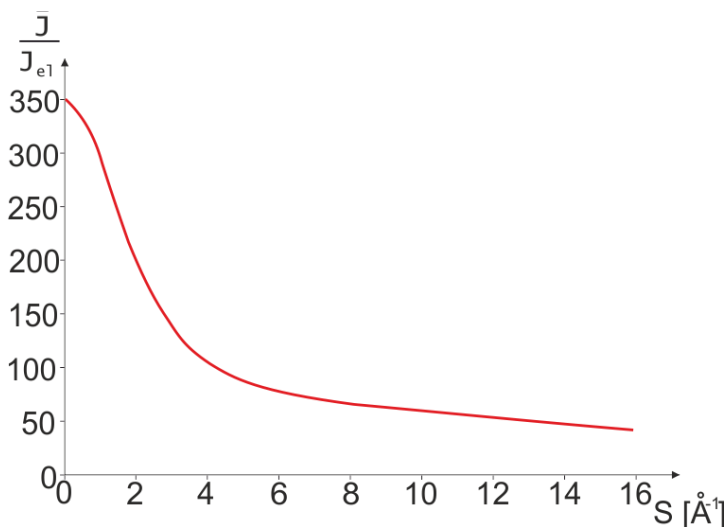


Rys. 39. Przebiegi zależności natężenia promieniowania rozpraszanego w gazowym 1,3,5–trimetylobenzenie wyrażonego w jednostkach elektronowych: krzywa zielona przedstawia przebieg natężenia promieniowania koherentnego, zaś krzywa fioletowa ilustruje przebieg natężenia promieniowania niekoherentnego w zależności od wartości S

Całkowite natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w gazie jest sumą natężeń promieniowania koherentnego i niekoherentnego (Comptona):

$$I_{gaz}^{tot}(S) = \sum_{i=1}^n f_i^2(S) + \sum_{i=1}^n I_i^{niekoh}(S). \quad (69)$$

Rysunek 40 przedstawia wykres funkcji $I_{gaz}^{tot}(S)$ dla 1,3,5–trimetylobenzenu.



Rys. 40. Przebieg sumarycznego natężenia rozproszonego promieniowania (koherentnego i niekoherentnego) rentgenowskiego w 1,3,5–trimetylobenzenie w fazie gazowej

Sumowanie we wzorach (67), (68) i (69) przebiega po wszystkich i atomach w molekule. Znając teoretyczną krzywą przedstawiającą całkowite natężenie rozpraszane promieniowania rentgenowskiego na molekułach 1,3,5-trimetylobenzenu w stanie gazowym (rys. 40) możemy wyrazić wartość tego natężenia w jednostkach elektronowych $I(S)/I_{el}(S)$.

8.2. Normowanie funkcji rozkładu kąowego natężenia promieniowania rozpraszane dla 1,3,5-trimetylobenzenu

Natężenie promieniowania rozpraszane wykazuje oscylacyjny charakter, stopniowo malejący ze wzrostem kąta rozpraszania (rys. 41). Dla mniejszych wartości S krzywa doświadczalna oscyluje wokół krzywej teoretycznej, która przedstawia natężenie promieniowania rozpraszane w gazie. Dla dużych kątów Θ funkcja eksperymentalna dla cieczy pokrywa się z funkcją teoretyczną dla rozpraszania gazowego.

$$\text{Występujące we wzorze: } i(S) = \frac{I(S) - N \cdot \sum_{i=1}^n [f_i^2(S) + I_i^{niekoh}(S)]}{N f_e^2(S)}$$

składniki: $I(S)$ oraz $\sum_{i=1}^n [f_i^2(S) + I_i^{niekoh}(S)]$ wyrażone są w jednostkach elektronowych.

Pierwszy z nich oznacza uśrednioną i poprawioną (przez uwzględnienie czynników korekcyjnych) funkcję doświadczalną kąowego rozkładu natężenia wyrażoną w jednostkach elektronowych $I^{el}(S)$. Funkcję tę uzyskuje się z funkcji $I^{wzgl}(S)$ przez pomnożenie jej wartości przez współczynnik normowania K

$$I^{el}(S) = K I^{wzgl}(S), \tag{70}$$

który powinien spełniać dwa warunki.

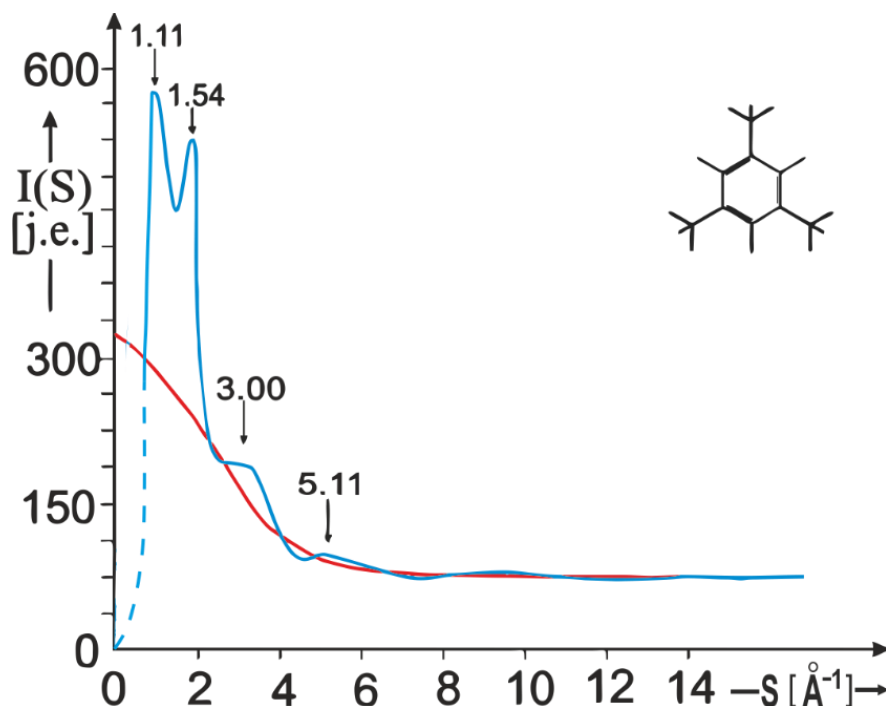
Po pierwsze, interferencja fal rozproszonych przez atomy prowadzi do rozkładu natężenia zależnego od struktury układu molekularnego, ale nie wpływa na całkowitą wartość natężenia, która nie zależy od rozkładu atomów. To prawo zachowania natężenia (ilości intensywności) ma postać [162]:

$$\int_0^{\infty} I^{el}(S) S^2 dS = \int_0^{\infty} I_{gaz}^{tot}(S) S^2 dS. \tag{71}$$

Z powyższego równania wynika, że współczynnik normowania K dany jest ilorazem

$$K = \frac{P_T}{P_D}, \quad (72)$$

gdzie P_T oznacza pole powierzchni pod teoretyczną funkcją rozpraszania gazowego, natomiast P_D – pole powierzchni pod eksperymentalną funkcją rozkładu natężenia $I^{wzgl}(S)$.



Rys. 41. Funkcja kąowego rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego dla 1,3,5-trimetylobenzenu po uwzględnieniu poprawek na polaryzację, absorpcję i unormowaniu do jednostek elektronowych (niebieska); krzywa czerwona opisuje przebieg natężenia promieniowania $I_{gaz}(S) = I^{koh}(S) + I^{niek}(S)$

Porównuje się powierzchnie pól zawarte między krzywą teoretyczną i osią odciętych oraz oscylującą krzywą doświadczalną i osią odciętych. Przy przeprowadzonym w ten sposób normowaniu do jednostek elektronowych, natężenia promieniowania rozproszonego w badanej cieczy, powierzchnia pola zawartego między krzywą teoretyczną, a osią odciętych powinna równać się powierzchni pola zawartego między oscylującą krzywą doświadczalną a osią odciętych. Po unormowaniu krzywej doświadczalnej różnica powierzchni pól zawartych między krzywą teoretyczną i osią odciętych a oscylującą krzywą doświadczalną i osią odciętych dla 1,3,5-trimetylobenzenu (rys. 41) [163] nie przekracza 0.5% planimetrywanej powierzchni (zawartej między krzywą teoretyczną a osią odciętych).

Wszystkie pomiary powierzchni pól wykonano planimetrem biegunowym PL1 [164] umożliwiającym odczyt z dokładnością 2 % mierzonej powierzchni. Do pomiaru powierzchni pól wydłużonych stosowano planimetr wraz z specjalnym wózkiem do planimetru. Każdy pomiar powierzchni powtarzano pięciokrotnie biorąc średnią z otrzymanych wyników. Niezależnie, pola te wyznaczono poprzez scałkowanie numeryczne obu funkcji metodą Simpsona [164, 165] w całym przedziale wartości argumentu.

Drugi warunek na współczynnik normowania wynika z faktu, że dla dużych kątów Θ można zaniedbać międzyatomową oraz międzymolekularną interferencję [166, 167]. Przy dokładnych pomiarach zachodzi to dla dużych wartości kąta rozpraszania ($2\Theta \approx 100^\circ$). Tym samym przy dużych wartościach argumentu S doświadczalna funkcja natężenia przestaje oscylować wokół funkcji niezależnego rozpraszania. Obie funkcje w tym przedziale przyrównujemy do siebie obliczając współczynnik K z wyrażenia:

$$K = \frac{I_{gaz}^{tot}}{I_{wzgl}(S)} \quad \text{dla dużych wartości } S. \quad (73)$$

Uzyskanie tej samej wartości współczynnika K obiema metodami jest fundamentalnym kryterium poprawności przeprowadzonego normowania.

8.3. Obliczanie średnich efektywnych liczb rozpraszających elektronów w badanej molekułe

Efektywną liczbę rozpraszających elektronów w molekułe 1,3,5-trimetylobenzenu otrzymano przeprowadzając sumowanie po wszystkich atomach molekuły:

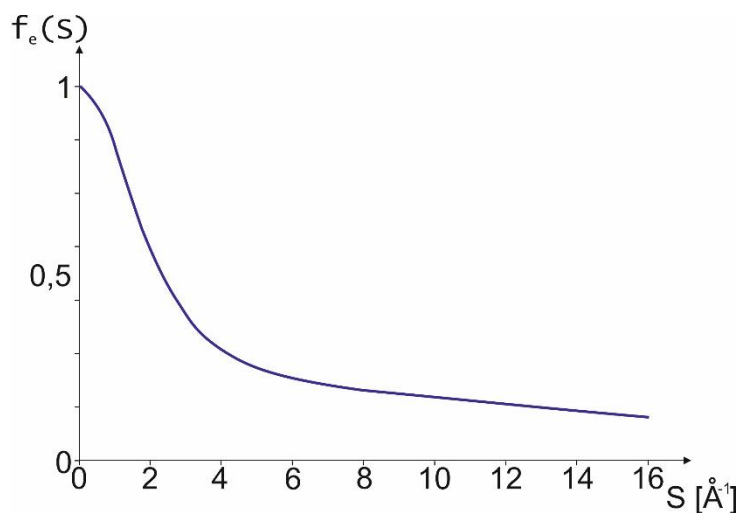
$$\sum_{j=1}^n K_j(S) = \frac{\sum_{j=1}^n f_j(S)}{f_e(S)}. \quad (74)$$

Z wzoru (74) wynika, że zdolność rozpraszająca atomów wchodzących w skład jednej molekuły jest różna i zależna od kąta rozpraszania.

Atomowy czynnik rozpraszania przypadający na jeden elektron wyznacza się z formuły

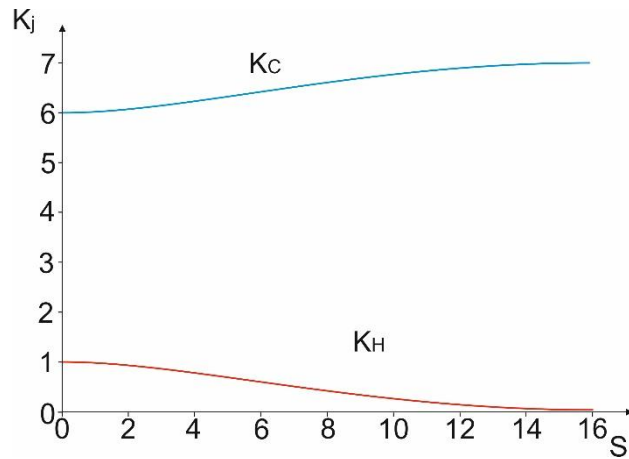
$$f_e(S) = \frac{\sum_{js} x_j f_j(S)}{\sum_{js} x_j Z_j}. \quad (75)$$

We wzorze (75) sumowanie \sum_{js} odbywa się po jednostce strukturalnej, x_j – liczba atomów j -tego rodzaju, Z_j jest liczbą elektronów w atomie; dla molekuly mezytylenu $\sum_{js} Z_j = 9 \cdot Z_C + 12 \cdot Z_H = 66$. Wykres funkcji atomowego czynnika rozpraszania $f_e(S)$ dla 1,3,5-trimetylobenzenu przedstawia rysunek 42.



Rys. 42. Przebieg atomowego czynnika rozpraszania przypadającego na elektron w molekule 1,3,5-trimetylobenzenu

Przebiegi zależności K_j jako funkcji $S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$ dla molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu pokazano na rysunku 43.



Rys. 43. Przebiegi zależności efektywnych liczb rozpraszających elektronów w atomach węgla i wodoru od S dla molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu

Jeżeli sumę efektywnych liczb rozpraszających elektronów w molekule 1,3,5-trimetylobenzenu uśrednimy po wszystkich możliwych kątach rozpraszania 2Θ , to otrzymana wielkość będzie średnią efektywną liczbą rozpraszających elektronów w molekule. Wyznaczamy ją z następującej zależności [79]:

$$\sum_{i=1}^n K_j = x_C K_C + x_H K_H + x_{Cl} K_{Cl}. \quad (76)$$

Dla mezytylenu otrzymujemy:

$$\sum_{j=1}^{21} \bar{K}_j = 9 \cdot \bar{K}_C + 12 \cdot \bar{K}_H = 57.83 + 7.97 = 65.80 \text{ el},$$

gdzie $\bar{K}_C = 6.43 \text{ el}$; $\bar{K}_H = 0.66 \text{ el}$.

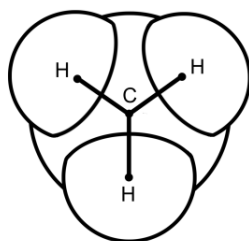
8.4. Założenia do modelu struktury molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu

W rentgenowskiej analizie strukturalnej badanych molekuł zastosowano modele prętowe Dreidinga [168–170] i modele czasowe Stuarta-Briegleba [171]. Do opracowania wyników pomiarowych wprowadzony został autorski program komputerowy *X-Ray structural study of soft matter* w środowisku LabVIEW. Program ten umożliwił przeprowadzenie interpolacji oraz normalizacji funkcji zmierzonych wartości natężeń rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego oraz obliczeń funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej. Program w LabVIEW był bezpośrednio połączony z programem *HyperChem*, który posłużył również do minimalizacji energii potencjalnej badanych molekuł. Analizowano układy binarne molekuł ze względu na to, że istnieje matematyczna teoria opisująca rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na tych układach. Skorelowano więc uzyskane modele upakowań i ułożeń molekuł metodą symulacji komputerowych z funkcjami rozkładów radialnych gęstości elektronowej. Najbardziej prawdopodobne modele binarnych korelacji radialnych molekuł weryfikowano metodami minimalizacji energii potencjalnej.

Korzystając z modeli Dreidinga, Stuarta-Briegleba i z krystalograficznej bazy danych związków organicznych CCDC *ConQuest* (2013), a także z programów *X-Ray structural study of soft matter* oraz *HyperChem* poczyniłem następujące założenia odnośnie modelu struktury 1,3,5-trimetylobenzenu. Dotyczą one struktury pierścienia fenylowego i grup metylowych dołączonych do niego oraz ich wzajemnego wpływu.

1/ Pierścień benzenowy ma symetrię D_{6h} . Istnieje współpłaszczyznowe ułożenie atomów węgla oraz wodorów w pierścieniu benzenowym z średnią odległością $C-C = 1.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ i $C-H = 1.08 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Założenie to przyjęto na podstawie pomiarów w krystalicznym benzenie, które wykazały niewielkie odchylenia atomów węgla z płaszczyzny pierścienia wynoszące 0.0013 \AA . Kąt między wiązaniami wynosi około $C-C-C = 120^\circ$.

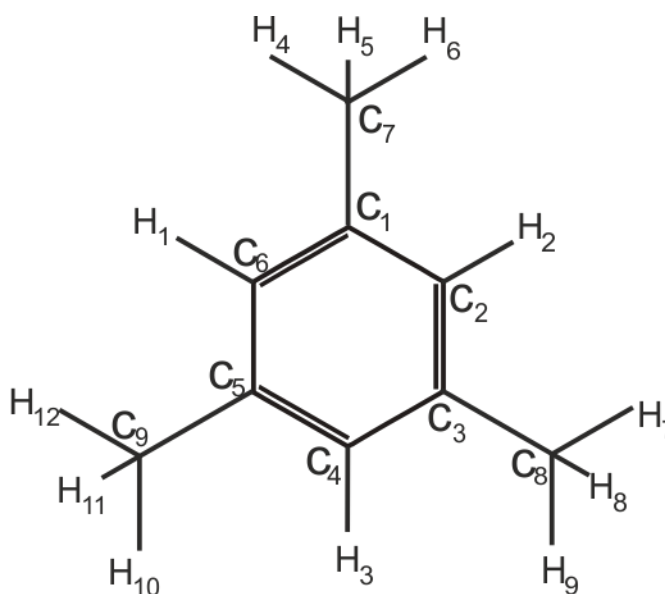
2/ Grupy metylowe CH_3 mają symetrię przestrzenną trójrotną C_{3v} (rys. 44) i mogą swobodnie rotować. Oddziaływanie grup metylowych jest oddziaływaniem elektromagnetycznym, a więc efekt tego oddziaływania zależy od ich charakteru elektronowego. Grupy metylowe dołączone do pierścienia fenylowego odpychają elektrony, a więc wykazują dodatni efekt indukcyjny $+I$.



Rys. 44. Grupa metylowa CH_3 – jeden z rzutów ortogonalnych z uwzględnieniem promieni van der Waalsa

3/ Istnienie grup metylowych nie wpływa w istotny sposób na strukturę pierścienia fenylowego. Założenie to wynika z teoretycznych badań nad deformacjami pierścienia aromatycznego wywołanymi przez monosubstytucję. Kwantowochemiczne obliczenia Scharfenberga [21] wykonane dla dwudziestu dwóch jednopodstawionych pochodnych benzenu wykazały, że największe zmiany odległości między atomami węgla w pierścieniu są rzędu 0.01 \AA . Z porównania wyników Scharfenberga dotyczących benzenu i metylobenzenu wynika, że odległości między sąsiednimi atomami węgla w pierścieniu różnią się w obu molekułach o mniej niż 0.0003 \AA . Odpowiednie kąty w sześciokącie utworzonym przez atomy pierścienia różnią się od siebie od około 0.10° do około 0.35° .

4/ Średnia długość wiązania między atomem węgla C_1 w pierścieniu fenyłowym a środkiem ciężkości grupy metylowej wynosi $C_1 - CH_3 = 1.64 \text{ \AA}$ (rys. 45) [172].



Rys. 45. Schemat molekuly mezytylenu C_9H_{12} z zaznaczeniem numeracji atomów węgla i wodorów

8.5. Określenie najbardziej prawdopodobnego modelu molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu metodą funkcji molekularnej Debye'a

Równanie (35) zapisane w formie równoważnej i zwartej w postaci:

$$i(S) = \frac{I_{el}^{eksp}(S) - \sum_{js} F^2}{f_e^2(S)} \quad (77)$$

informuje, że funkcja $i(S)$ uwarunkowana jest interferencjami między i wewnątrzmolekularnymi określonymi na podstawie eksperymentu dyfrakcyjnego $I_{el}^{eksp}(S)$. W równaniu powyższym wielkość F jest strukturalnym czynnikiem molekuly [162]. Według metody redukcji Mozzi – Warrena [173], rozwiniętej w teorii Bluma i Nartena [174] funkcja ta jest sumą dwóch składowych:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S), \quad (78)$$

gdzie: $i_m(S)$ jest molekularną funkcją struktury, która opisuje natężenie rozpraszanego rentgenowskiego promieniowania przez pojedynczą molekulę, natomiast $i_d(S)$ stanowi tak zwaną wyraźną funkcję struktury, która informuje o międzymolekularnych korelacjach. Wyrażenie (78) znane jest w literaturze jako całkowita funkcja struktury.

Molekularna funkcja struktury $i_m(S)$ była obliczana na podstawie zmodyfikowanego przez Drozdowskiego [175] wzoru Debye'a:

$$i_m(S) = \left[\sum_{i=1}^n f_i(S) \right]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s} \sum_{i \neq j} f_i f_j \exp\left(-\frac{u_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin \Theta \bar{r}_{ij}}{S \bar{r}_{ij}} \right], \quad (79)$$

przy czym i oraz j oznaczają sumowanie po atomach w molekule, S jest wektorem falowym, f_i oraz f_j są czynnikami atomowymi rozpraszania i -tego względnie j -tego atomu, \bar{r}_{ij} to odległość między i -tym a j -tym atomem. Atomowe czynniki rozpraszania dla poszczególnych pierwiastków lub ich grup oblicza się na podstawie formuły:

$$f(\lambda^{-1} \sin \Theta) = \sum_{i=1}^n a_i \exp\left(-b_i \lambda^{-2} \sin^2 \Theta\right) + C, \quad (80)$$

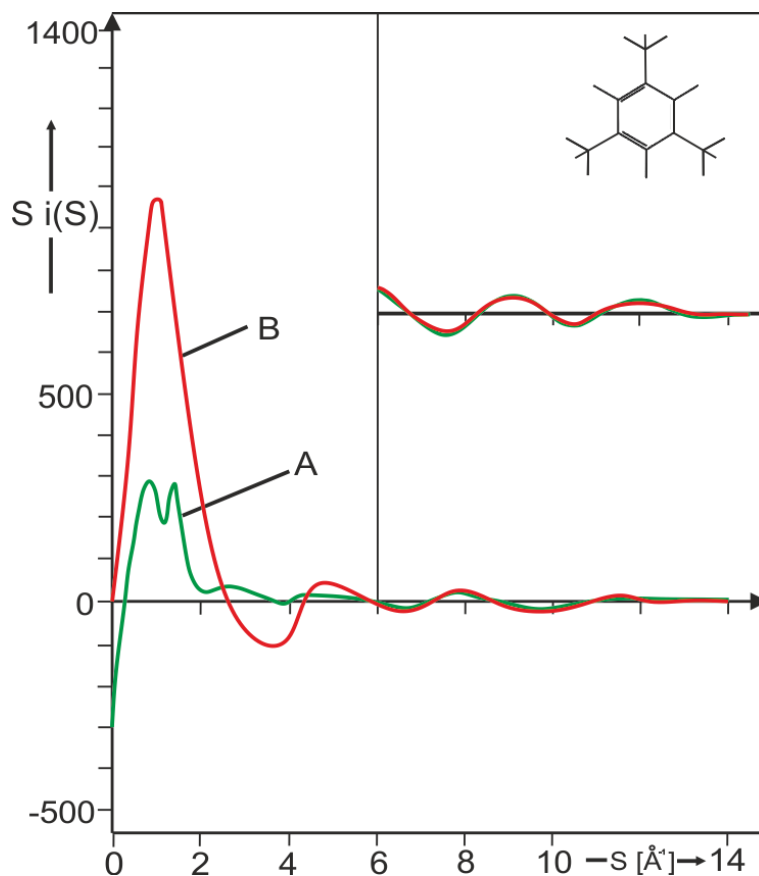
gdzie wartości a_i , b_i oraz C są stabelaryzowanymi współczynnikami dla pierwiastków lub grup pierwiastków [176].

W równaniu (79) współczynnik \bar{u}_{ij} jest średnim pierwiastkiem kwadratowym odchylenia w odległości r_{ij} między parami atomów $\bar{u}_{ij} = \langle \Delta r_{ij}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, obliczonym z wzoru:

$$\bar{u}_{ij} = a + br + cr^2, \quad (81)$$

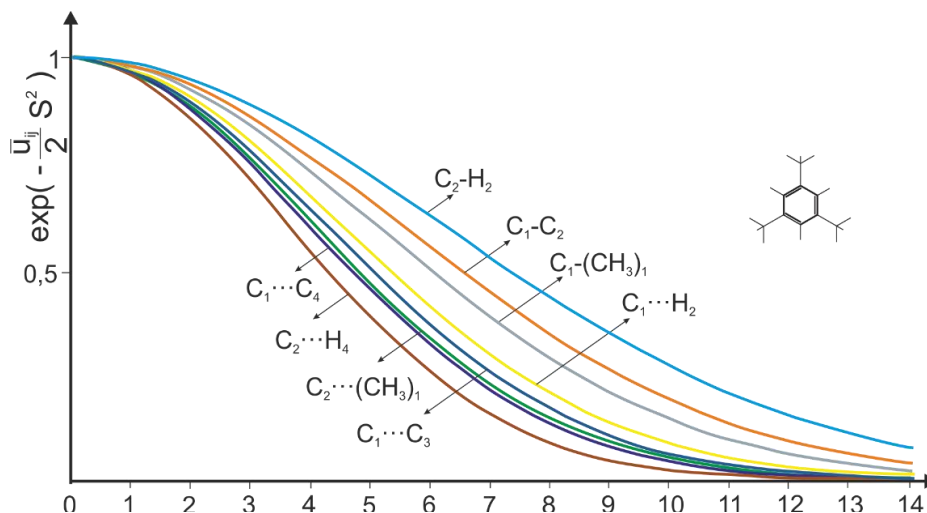
gdzie r są odległościami między atomami w molekuale, natomiast a, b, c są stałymi, które wynoszą odpowiednio: $a = 0.0013837$; $b = 0.023398$; $c = -0.000147$. Zależność (81) została po raz pierwszy w literaturze wprowadzona przez Mastryukova i Cyvina na podstawie dużej liczby danych z dyfrakcji elektronowej [98].

Teoretyczną funkcję molekularną Debye'a obliczono dla zmienności wartości wektora falowego w przedziale $S \rightarrow \langle 0; 14.31 \rangle \text{ \AA}^{-1}$ (rys. 46). Eksperymentalna funkcja natężenia zredukowanego i molekularna funkcja Debye'a pokrywają się w zakresie „okna” falowego $\approx 6.00 \leq S \leq 14.31 \text{ \AA}^{-1}$. Nałożenie się tych przebiegów funkcji świadczy o poprawnym modelu molekuły mezytylenu, tym samym wyznaczonych odległości międzyatomowych w molekuale. Odpowiednio dobrane średnie wartości parametrów molekularnych: r_{ij} i $\exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right)$ umożliwiły dopasowanie funkcji $i_m(S)$ do eksperymentalnej funkcji $i(S)$ w przedziale od około $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ do końca zakresu pomiarowego (rys. 46).



Rys. 46. Funkcja natężenia zredukowanego (A) i molekularna funkcja Debye'a (B) dla mezytylenu

Wartości $i_m(S)$ z rysunku 46 są wynikiem teoretycznym uzyskanym ze wzoru Debye'a przy założeniu modelu struktury molekuly mezytylenu z uwzględnieniem drgań termicznych atomów (rys. 47).



Rys. 47. Funkcje wykładnicze czynników temperaturowych dla poszczególnych typów par atomów dla molekuly mezytylenu

W tabeli 4 zawarte są wartości liczbowe parametrów modelu struktury mezytylenu zastosowane we wzorze Debye'a:

$$i_m(S) = \left[3 f_{CH_3} + 3 f_{CH} + 3 f_C \right]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n f_i f_j \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin \left(\frac{S \bar{r}_{ij}}{2} \right)}{S \bar{r}_{ij}} \right] \quad (82)$$

Wartości liczbowe wielkości \bar{r} oraz \bar{u}_{ij} dla molekuly mezytylenu (zawiera 13 różnych typów wiązań chemicznych) zostały ujęte w tabeli 4.

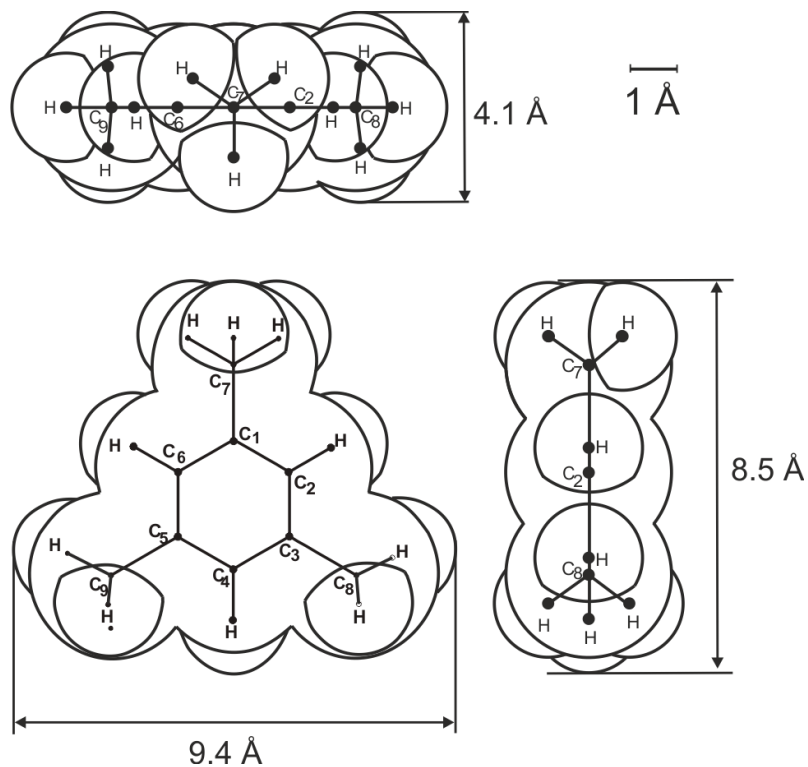
Znając odległości międzyatomowe i kąty walencyjne oraz przyjmując długości promieni van der Waalsa [177] wyznaczone dla kryształów związków organicznych metodami rentgenowskimi, konstruujemy model molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu.

Tabela 4

Dane strukturalne potrzebne do obliczenia funkcji Debye'a dla molekuly mezytylenu

Lp.	Typ wiązania	Długość wiązania r [Å]	Średnie amplitudy drgań \bar{u}_{ij} [Å]
1	$C_2 - H_2$	1.08	0.026
2	$C_1 - C_2$	1.39	0.034
3	$C_1 - (CH_3)_1$	1.64	0.039
4	$C_1 \cdots H_2$	2.12	0.050
5	$C_1 \cdots C_3$	2.38	0.056
6	$C_2 \cdots (CH_3)_1$	2.64	0.062
7	$C_1 \cdots C_4$	2.73	0.064
8	$C_2 \cdots H_4$	3.32	0.077
9	$C_1 \cdots H_4$	3.82	0.089
10	$C_3 \cdots (CH_3)_1$	3.93	0.091
11	$H_2 \cdots H_4$	4.28	0.099
12	$C_4 \cdots (CH_3)_1$	4.44	0.102
13	$(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2$	5.26	0.120

Model struktury molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu z uwzględnieniem wartości promieni van der Waalsa / $\bar{R}_H = 1.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\bar{R}_C = 1.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$ / przedstawia rysunek 48. Na podstawie opracowanego modelu van der Waalsa molekuly mezytylenu oszacowano jej rozmiary. Pozwala to przyporządkować kolejne międzymolekularne maksima funkcji rozkładu radialnego najbardziej prawdopodobnym orientacjom sąsiednich molekuł.



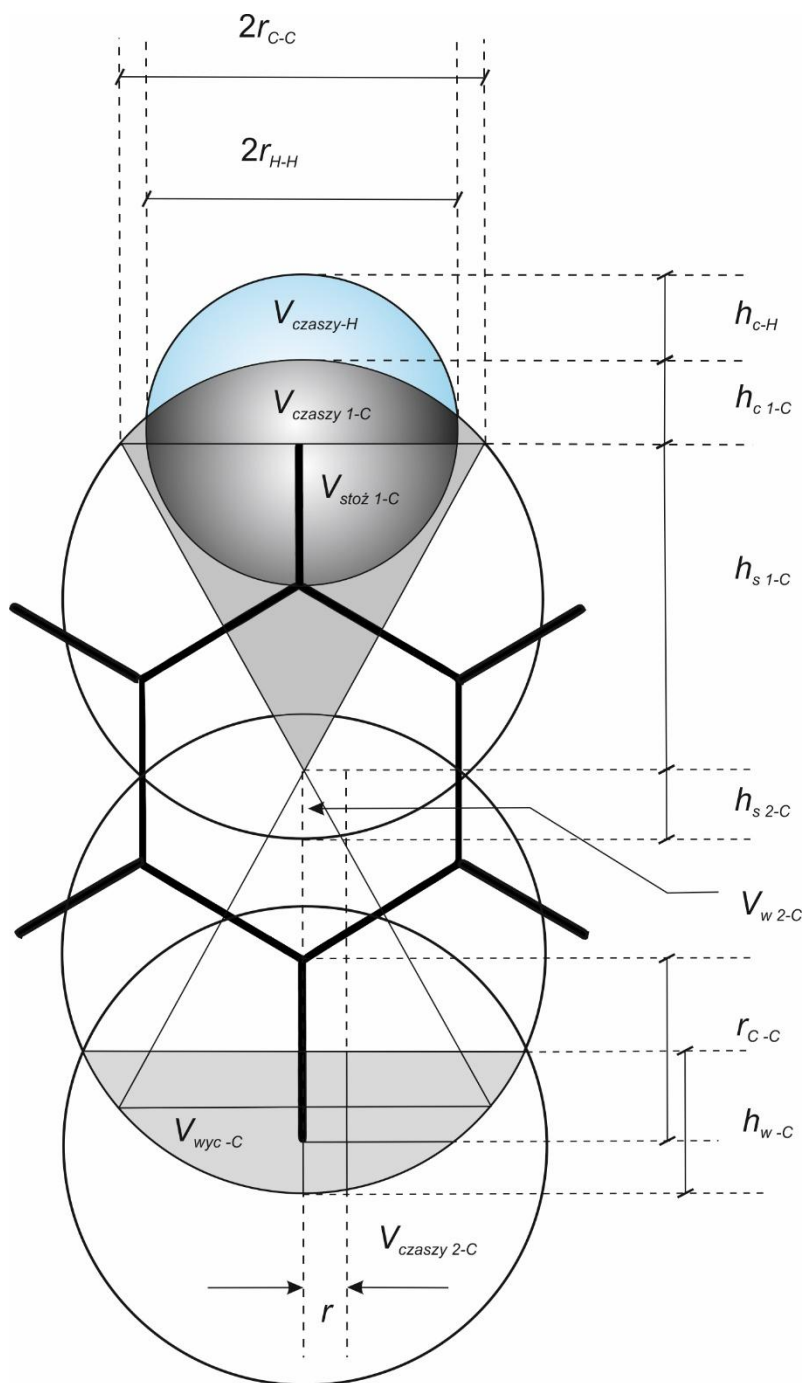
Rys. 48. Model van der Waalsa struktury molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu w trzech rzutach ortogonalnych

Objętość własną molekuly ($V^{inkr} = 139.7 \text{ \AA}^3$) obliczono na podstawie wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów i grup funkcyjnych (tab. 5).

Tabela 5
Obliczone wartości inkrementów objętości dla molekuly mezytylenu

Inkrementy objętości [\AA^3]	C₆H₃	C	13.55
		H	1.17
		C₆	81.30
		H₃	3.52
		C₆H₃	84.82
	CH₃	C	14.64
		H	1.21
		H₃	3.64
		CH₃	18.28
		(CH₃)₃	54.84
Objętość całkowita C₆H₃(CH₃)₃ [\AA^3]			139.65

Rysunek 49 przedstawia schemat pomocniczy do wykonywania obliczeń poszczególnych inkrementów objętości atomów w molekułe 1,3,5-trimetylobenzenu oraz innych trójpochoďnych benzenu.



Rys. 49. Schemat do obliczeń inkrementów objętości atomów dla molekuły 1,3,5-trimetylobenzenu

Sposoby obliczeń oraz wartości inkrementów objętości atomów i grup funkcyjnych dla molekuly mezytylenu zebrano w tabeli 6.

Tabela 6
Wartości inkrementów objętości dla molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu $C_6H_3-(CH_3)_3$

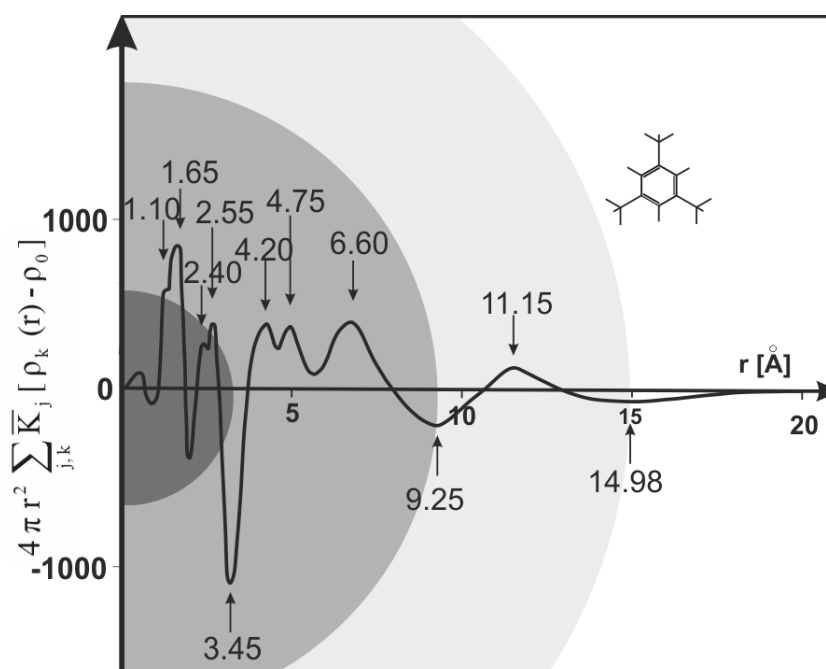
Objętość [\AA^3]	Wzór	Wartość [\AA^3]	Inkrement objętości
Grupa metylowa CH_3	$V_{CH_3} = \pi H^2 \left(R_C - \frac{H}{3} \right) + 3V_H$ $H = h + R_C$	18.3	
Węgiel i grupa metylowa $C - CH_3$	$V_{C-CH_3} = V_C - \pi h^2 \left(R_C - \frac{h}{3} \right) + V_{CH_3}$	30.5	
Molekuła trimetylobenzenu C_9H_{12}	$V_{C_9H_{12}} = 3V_{C-H} + V_{C-CH_3}$	139.7	

h – wysokość ściana kuli od jej środka do płaszczyzny obcięcia; jej wartość wynosi 0,5145 \AA ;
 $R_C = 1.80 \text{\AA}$; $V_H = 1,17\text{\AA}^3$; $V_C = 13,5319 \text{\AA}^3$

8.6. Interpretacja modelowa 1,3,5-trimetylobenzenu

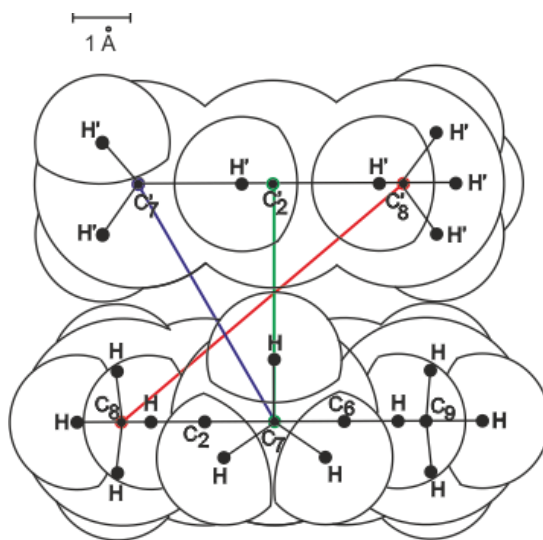
Analizując przebieg różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej (rys. 50) można wyciągnąć wnioski o strukturze ciekłego mezytylenu. Położenia maksimów wartości rozkładu radialnego wyznaczają odległości wewnątrz- i międzymolekularne dla ciekłego mezytylenu. Pierwszego maksimum dla $r=0.25 \text{ \AA}$ nie można wytłumaczyć doświadczalnie. Maksimum to jest wynikiem przybliżeń dokonanych przy numerycznych obliczeniach wartości funkcji rozkładów radialnych. W molekułe mezytylenu bowiem wzajemna odległość środków poszczególnych atomów nie może być mniejsza od $\bar{r}_1 = 1.10 \text{ \AA}$ ($C_2 - H_2$). Trzy kolejne maksima dla: $\bar{r}_2 = (1.65 \pm 0.01) \text{ \AA}$, $\bar{r}_3 = (2.40 \pm 0.02) \text{ \AA}$ oraz $\bar{r}_4 = (2.55 \pm 0.05) \text{ \AA}$ pochodzą wyłącznie od interferencji promieniowania rentgenowskiego rozpraszanego wewnątrz molekuly. Przypisujemy je więc odległościom między parami atomów w molekułe mezytylenu w stanie ciekłym (tab. 4).

Znając poszczególne odległości międzyatomowe (tab. 4) oraz odpowiadające im zdolności rozpraszające, możemy przeprowadzić dokładną analizę poszczególnych dalszych maksimów występujących na funkcji rozkładu. Na podstawie modelu van der Waalsa molekuly mezytylenu (rys. 48) dokonujemy analizy wzajemnego ułożenia molekuly w cieczy (rys. 50). Uwzględniając możliwe wzajemne ułożenie molekuly w ciekłym mezytylenie zauważamy, że piąte wyraźne maksimum, na funkcji rozkładu, dla $\bar{r}_5 = (4.20 \pm 0.10) \text{ \AA}$, oraz szóste maksimum, dla $\bar{r}_6 = (4.75 \pm 0.10) \text{ \AA}$ i siódme maksimum, dla $\bar{r}_7 = (6.60 \pm 0.10) \text{ \AA}$, pochodzące od interferencji międzymolekularnych, należą do pierwszej sfery koordynacyjnej. Ósme z kolei maksimum na funkcji rozkładu, dla $\bar{r}_8 = (11.15 \pm 0.15) \text{ \AA}$ jest wartością promienia drugiej sfery koordynacyjnej.



Rys. 50. Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej obliczona numerycznie dla ciekłego mezytylenu. Zakresy sfer koordynacyjnych – pierwsza sfera: $< 3.45; 9.25 > \text{ \AA}$; druga sfera: $< 9.25; 14.98 > \text{ \AA}$

Maksimum dla $\bar{R}_1 = (6.60 \pm 0.15) \text{ \AA}$ jest wynikiem dyfrakcji międzymolekularnej. Wynika to stąd, że obliczona średnia najmniejsza odległość międzymolekularna z formuły (3) wynosi 6.66 \AA . Jest to rezultat zgodny z położeniem maksimum na krzywej rozkładu radialnego gęstości elektronowej (rys. 50). Zgodność ta jest potwierdzeniem poprawności funkcji rozkładu radialnego, uzyskanego dla ciekłego mezytylenu. W obszarze pierwszej sfery koordynacyjnej mieszczą się odległości między molekułami zorientowanymi wzajemnie płaskorównoległe (rys. 51).



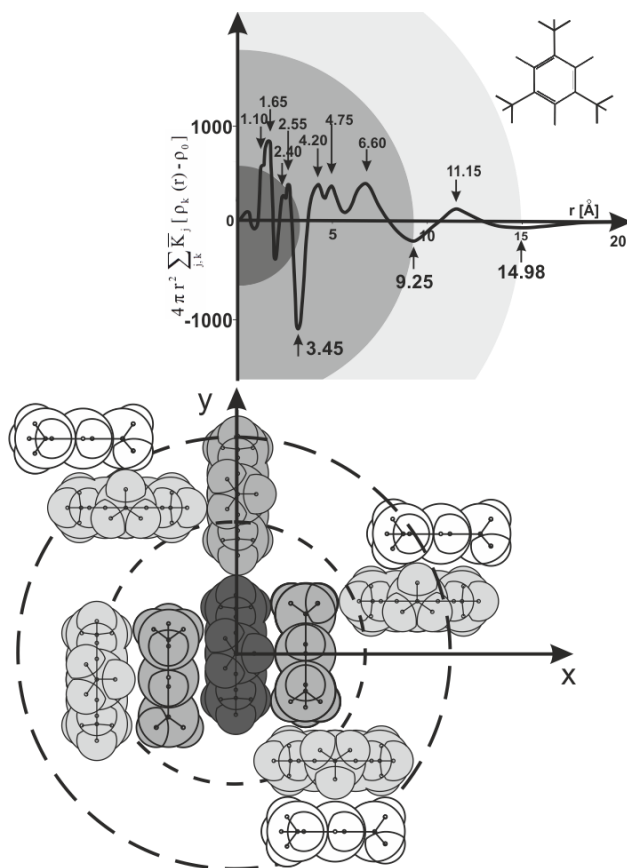
Rys. 51. Model agregatu złożonego z zespołu dwu molekuł 1,3,5–trimetylobenzenu. Charakterystyczne średnie odległości międzymolekularne zaznaczono różnymi kolorami

W tabeli 7 podano interpretację modelową 1,3,5–trimetylobenzenu: związek położenia maksimum na funkcji radialnej z odległościami międzymolekularnymi $[\bar{r}]$.

Tabela 7
Interpretacja modelowa 1,3,5–trimetylobenzenu

Lp.	Maksimum [\AA]	Odległość [\bar{r}]
1	4.20	$C_7 \cdots C_2'$
2	4.75	$C_7 \cdots C_7'$
3	6.60	$C_8 \cdots C_8'$

Rysunek 52 przedstawia model ułożenia molekuł w ciekłym mezytylenie. Poszczególne molekuly takiego zasocjowanego agregatu mogą występować stykając się ze sobą w bardzo bliskich wzajemnych odległościach, ułożone w zespoły dwójkowe. Aranżacja przestrzenna molekuł w ciekłym mezytylenie jest skorelowana z binarną funkcją rozkładu radialnego. Przy czym widać wyraźnie związek między parametrami molekularnymi wywiedzionymi z tej funkcji doświadczalnej (zakresy i promienie sfer koordynacyjnych) z modelem ułożeń molekuł.



Rys. 52. Aranżacja przestrzenna molekuł w ciekłym 1,3,5–trimetylobenzenie: objętość pseudokomórki elementarnej $V = 1\,204.0 \text{ \AA}^3$; $V_F = 88.2 \text{ \AA}^3$; $N_I = 5.2$ dla $k = 62\%$; widać zakresy i promienie sfer koordynacyjnych

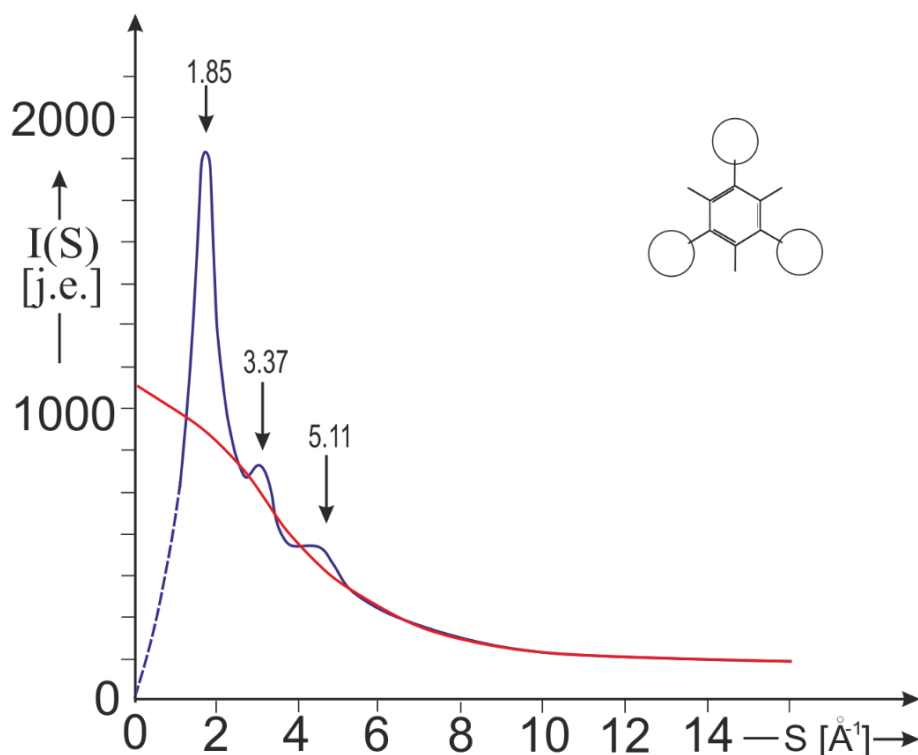
Otrzymany z rentgenowskiej analizy strukturalnej model ułożeń molekuł w ciekłym mezytylenie jest modelem przybliżonym, określonym z większym lub mniejszym prawdopodobieństwem. Model ułożeń molekuł w ciekłym 1,3,5–trimetylobenzenie udało się sprowadzić do niewielkiej liczby kombinacji różnych prostych elementów, tworzących lokalne zespoły binarne powtarzające się mniej lub bardziej regularnie w przestrzeni pseudokomórki elementarnej.

9. WYZNACZANIE RZECZYWISTEJ STRUKTURY 1,3,5-TRICHLOROBENZENU W TEMPERATURZE 358 K

Badania struktury i korelacji molekularnych 1,3,5-trichlorobenzenu w temperaturze $T = 358\text{ K}$ przeprowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) przy użyciu krótkofalowego promieniowania pochodzącego z anody lampy molibdenowej MoK_{α} ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$). Zastosowano przy tym jednocześnie zmodyfikowaną metodę Bluma i Nartena do analizy konformacyjnej badanego układu molekularnego.

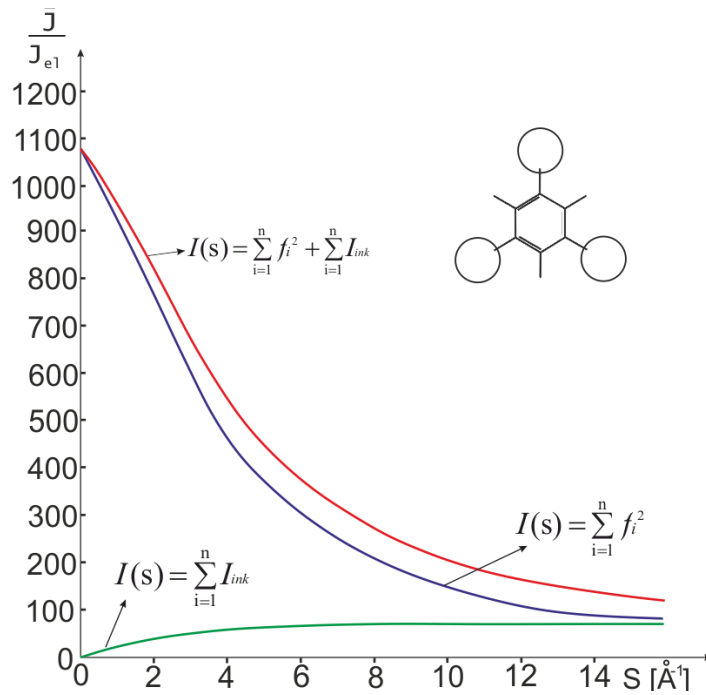
Celem badań rentgenowskich była analiza wpływu podstawników (trzech atomów chloru) na geometrię pierścienia fenylowego. Ponadto, szczegółowo i prawidłowo przeprowadzona interpretacja wyników doświadczalnych dała gwarancję znalezienia poprawnego modelu oddziaływań międzymolekularnych, a tym samym sprecyzowanie rzeczywistej struktury badanej cieczy. Uzyskane wyniki pomiarowe opracowano w identyczny sposób, opisany w rozdziale siódmym.

Punktem wyjścia był eksperyment dyfrakcyjny. Szczegółowe warunki pracy dyfraktometru w trakcie pomiarów zamieszczono w rozdziale 4. Po uwzględnieniu poprawek na polaryzację i absorpcję promieniowania X, otrzymano funkcję kąтового rozkładu natężenia rentgenowskiego promieniowania rozpraszanego na badanym materiale ciekłym w szerokim zakresie wartości S (rys. 53).



Rys. 53. Unormowana do jednostek elektronowych funkcja kąтового rozkładu natężenia rentgenowskiego promieniowania rozpraszanego dla 1,3,5-trichlorobenzenu

Rysunek 54 pokazuje przebieg sumarycznego natężenia promieniowania koherentnego i niekoherentnego. Krzywa czerwona pokazuje przebieg sumarycznego natężenia promieniowania koherentnego i niekoherentnego. Natomiast krzywe niebieska i zielona przedstawiają kolejno przebiegi natężenia promieniowania koherentnego i niekoherentnego w zależności od wektora falowego S .



Rys. 54. Rozkład natężenia promieniowania rozpraszane go na ciekłym trichlorobenzenie wyrażony w jednostkach elektronowych

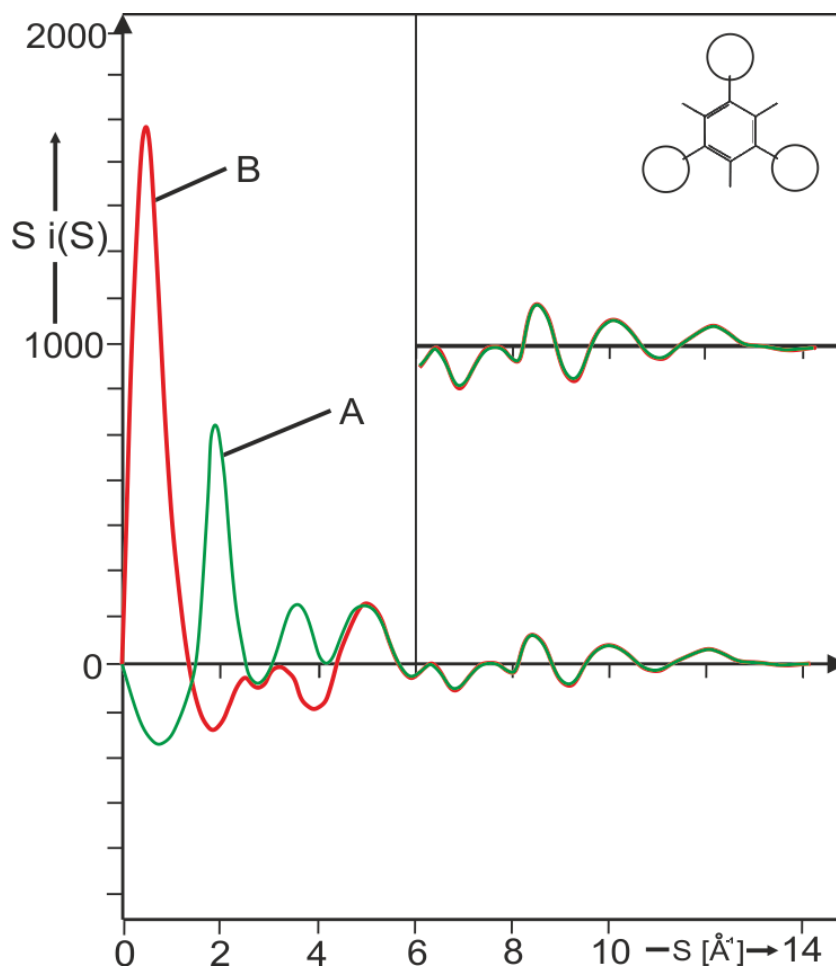
Korzystając z pomiarów wartości natężeń $I(\Theta)$ i z przebiegu funkcji uśrednionego rozkładu kąтового natężenia rozpraszane go promieniowania rentgenowskiego $I(S)$ na 1,3,5-trichlorobenzenie oraz z równania $i(S) = i_m(S) + i_d(S)$, obliczono wartości $i(S)$, czyli całkowitą funkcję struktury (rozdz. 8.1).

9.1. Wpływ atomów chloru na geometrię pierścienia benzenowego

Obraz dyfrakcyjny dla 1,3,5-trichlorobenzenu w temperaturze $T = 358\text{ K}$ zależy zarówno od rozpraszania wewnątrz- i międzymolekularnego. Zmodyfikowana metoda Bluma i Nartena umożliwiła rozdzielenie korelacji wewnątrz- i międzymolekularnych, a tym samym wyodrębnienie całkowitej interferencyjnej funkcji struktury $i(S)$ (rys. 55) [178] z unormowanej funkcji natężenia.

Molekularna funkcja Debye'a dla 1,3,5-trichlorobenzenu ma postać:

$$i_m(S) = \left[f_{Cl} + 3 f_{CH} + 3 f_C \right] \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n f_i f_j \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin S r_{ij}}{S r_{ij}} \right]$$



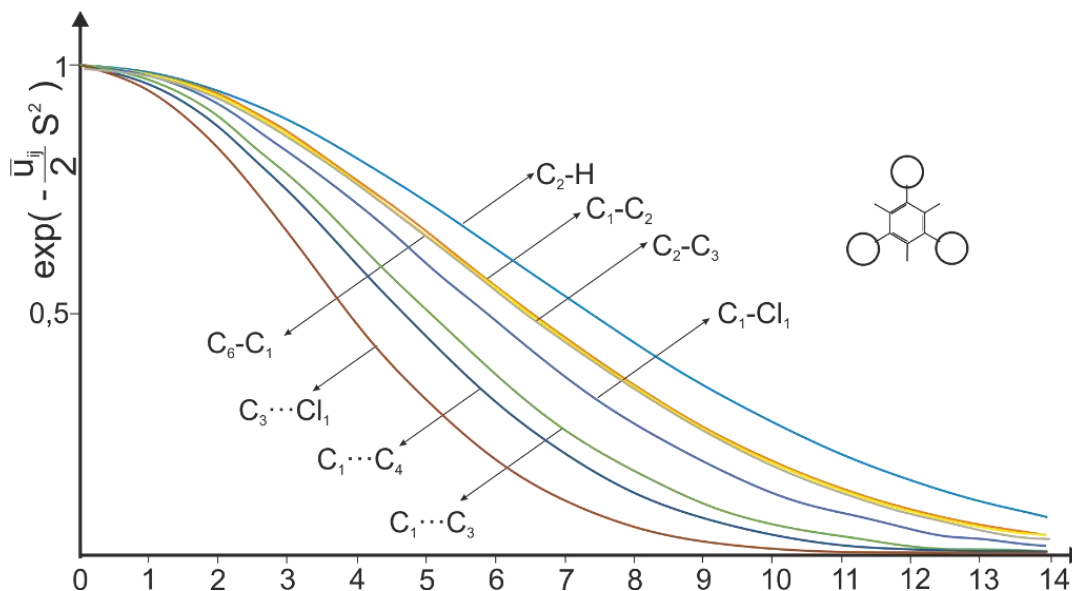
Rys. 55. Doświadczalna interferencyjna funkcja zredukowanego natężenia $S i(S) \exp(-\alpha^2 S^2)$ /krzywa A/ i molekularna funkcja Debye'a $S i_m(S)$ /krzywa B/ dla 1,3,5-trichlorobenzenu

Zastosowanie metody Bluma i Nartena umożliwiło wyznaczenie średnich oddziaływań wewnątrzmolekularnych między parami atomów r_{ij} (tab. 8) i średnich amplitud drgań atomów \bar{u}_{ij} (rys. 56).

Tabela 8
Średnie parametry strukturalne zastosowane do obliczenia molekularnej funkcji Debye'a dla 1,3,5-trichlorobenzenu [178]

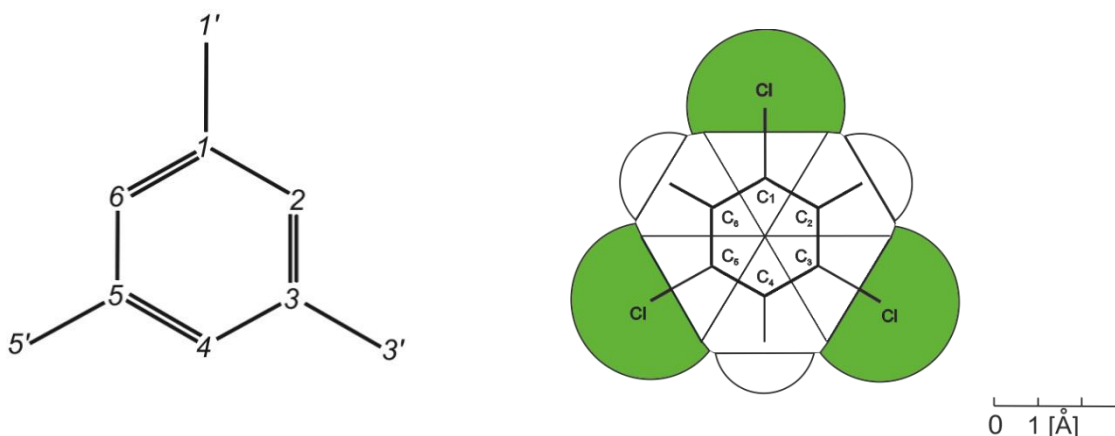
Lp.	Typ wiązania	Długość wiązania r [Å]	Średnie amplitudy drgań \bar{u}_{ij} [Å]
1	$C_2 - H$	1.08	0.026
2	$C_1 - C_2$	1.38	0.033
3	$C_3 - C_4$	1.38	0.033
4	$C_4 - C_5$	1.38	0.033
5	$C_5 - C_6$	1.38	0.033
6	$C_6 - C_1$	1.40	0.034
7	$C_2 - C_3$	1.41	0.034
8	$C_1 - Cl_1$	1.71	0.041
9	$C_3 - Cl_3$	1.71	0.041
10	$C_5 - Cl_5$	1.71	0.041
11	$C_1 \cdots C_3$	2.38	0.056
12	$C_2 \cdots Cl_1$	2.68	0.063
13	$C_1 \cdots C_4$	2.78	0.065
14	$C_3 \cdots Cl_1$	4.00	0.093

W klasycznej pracy Debye'a [41] zależność określająca natężenie promieniowania rozpraszanego przez statystyczny układ atomów nie zawierała członu opisującego ich drgania termiczne. Wprowadzenie temperaturowego czynnika eksponencjalnego $\exp\left(-\frac{u_{ij} S^2}{2}\right)$ (rys. 56) umożliwiło wyznaczenie rzeczywistej struktury badanej cieczy.



Rys. 56. Przebiegi wykładniczych czynników temperaturowych dla poszczególnych typów par atomów dla molekuly 1,3,5-trichlorobenzenu

Z najlepszych wartości odległości r_{ij} i wartości czynników tłumienia u_{ij} otrzymano poprawny model molekuly 1,3,5-trimetylobenzenu (rys. 57).



Rys. 57. Model struktury molekuly 1,3,5-trichlorobenzenu $C_6H_3Cl_3$ ($1' = 3' = 5' = Cl$).

Wartości kątów: $1-2-3 = 118^\circ$, $2-3-4 = 122^\circ$, $3-4-5 = 119^\circ$, $4-5-6 = 121^\circ$, $5-6-1 = 119^\circ$, $6-1-2 = 122^\circ$ [179-181]

Objętość własna molekuly 1,3,5-trichlorobenzenu wynosi $V^{inkr} = 132.5 \text{ \AA}^3$. Została ona obliczona z wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów i grup funkcyjnych (tab. 9).

Tabela 9
Wartości inkrementów objętości dla molekuly 1,3,5-trichlorobenzenu

Inkrementy atomów i grup $V[\text{\AA}^3]$	Cl	Cl	15.89
		Cl₃	47.67
	C₆H₃	C	13.55
		H	1.17
		C₆	81.30
		H₃	3.51
		C₆H₃	84.81
Objętość całkowita C₆H₃Cl₃ [\AA^3]			132.48

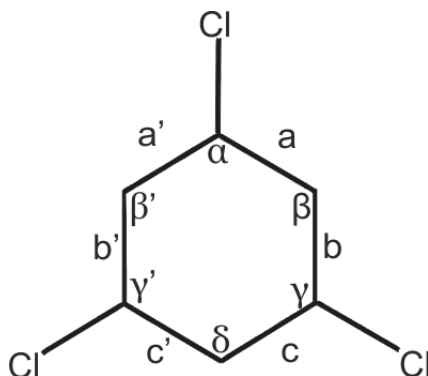
Efekt indukcyjny ($\pm I$) w molekułach związków organicznych polega na zmianie rozkładu gęstości elektronowej wywołanej przez podstawnik o innej elektroujemności niż wodór. Dla wiązania $C-H$ przyjmuje się $I = 0$.

Zmodyfikowana metoda redukcji Bluma i Nartena zastosowana do rentgenowskich badań 1,3,5-trichlorobenzenu pozwoliła na stwierdzenie zależności między wartościami długości wiązań i kątów walencyjnych w tej molekule a elektroujemnością trzech atomów chloru. Okazało się, że silnie elektroujemne atomy chloru powodują wzrost długości kątów walencyjnych α , γ , γ' oraz skrócenie długości wiązań a , c , b' (rys. 58).

Deformacje endocyklicznych kątów walencyjnych w wyniku działania trzech podstawników wynoszą:

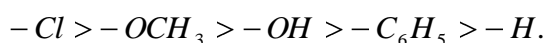
$$\alpha \equiv \sphericalangle C_6 - C_1 - C_2 = 122^\circ; \gamma \equiv \sphericalangle C_2 - C_3 - C_4 = 122^\circ; \gamma' \equiv \sphericalangle C_4 - C_5 - C_6 = 121^\circ,$$

natomiast długości wiązań w tej molekuale: $a \equiv C_1 - C_2$; $c \equiv C_3 - C_4$; $b' \equiv C_5 - C_6$ zmniejszają się do wartości 1.38 Å z uwzględnieniem poprawek na ruchy termiczne atomów: $\langle u_{C_1-C_2} \rangle = \langle u_{C_3-C_4} \rangle = \langle u_{C_5-C_6} \rangle = 0.046 \text{ \AA}$ (tab. 8).



Rys. 58. Schemat oznaczeń kątów i wiązań w molekuale 1,3,5-trichlorobenzenu

Oddziaływanie atomów chloru w molekuale 1,3,5-trichlorobenzenu jest oddziaływaniem elektronowym. Efekt ich oddziaływania zależy więc od ich charakteru elektronowego i wyraża się efektem indukcyjnym. W badanej molekuale efekt indukcyjny polega na zmianie rozkładu gęstości elektronowej wywołanej przez trzy podstawniki chlorowe o innej elektroujemności niż wodór. Atomy chloru dołączone do pierścienia fenylowego przyciągają elektrony, a więc wykazują ujemny efekt indukcyjny $-I$. Elektroujemność atomu chloru wynosi $I=3$ i jest funkcją jego potencjału jonizacyjnego oraz powinowactwa elektronowego. Działanie indukcyjne grup przyciągających elektrony maleje w następującym szeregu:



Autor proponuje zinterpretować znalezione zależności:

$$a = f(\alpha), c = f(\gamma), b' = f(\gamma') \quad (83)$$

w oparciu o strukturę elektronową badanego związku aromatycznego. Mianowicie, silnie elektroujemne atomy chloru powodują zwiększenie udziału orbitali $2p$ w zhybryzowanych orbitalach sp^2 wzdłuż wiązań $C-Cl$, a zatem zmniejszenie udziału orbitali $2p$ w sp^2 w wiązaniach a, c, b' (rys. 58).

Interpretację uzyskanego rezultatu można zapisać za pomocą relacji:

$$^{-}I_{Cl} \rightarrow 2p_{sp^2}^{\uparrow} \{_{-Cl} \} \rightarrow 2p_{sp^2}^{\downarrow} \{_{a, c, b'} \} \Leftrightarrow (\alpha, \gamma, \gamma')^{\uparrow} \wedge (a, c, b')^{\downarrow}. \quad (84)$$

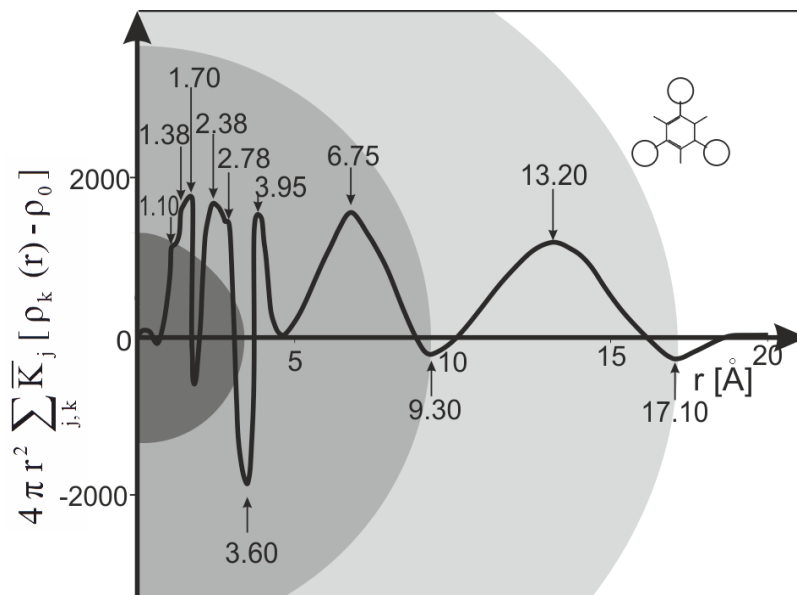
Wyniki uzyskane dla molekuły 1,3,5-trichlorobenzenu potwierdzone zostały analizą konformacyjną (minimalizacja energii potencjalnej) [89].

9.2. Analiza różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej

Przebieg różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej $4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ dla ciekłego 1,3,5-trichlorobenzenu wykreślono na rysunku 59. Funkcję tę wyznaczono zgodnie ze schematem obliczeń przedstawionym w rozdziale 3. Numeryczne obliczenia tej funkcji przeprowadzono stosując do obliczenia całek analityczną metodę Simpsona dla wartości parametrów od $r_1 = 0 \text{ \AA}$ do $r_2 = 20 \text{ \AA}$ zmieniającymi się w całym zakresie co 0.01 \AA . Różnicowa funkcja rozkładu radialnego posiada maksima w miejscach odpowiadającym interferencjom wewnątrzcząsteczkowym i międzymolekularnym.

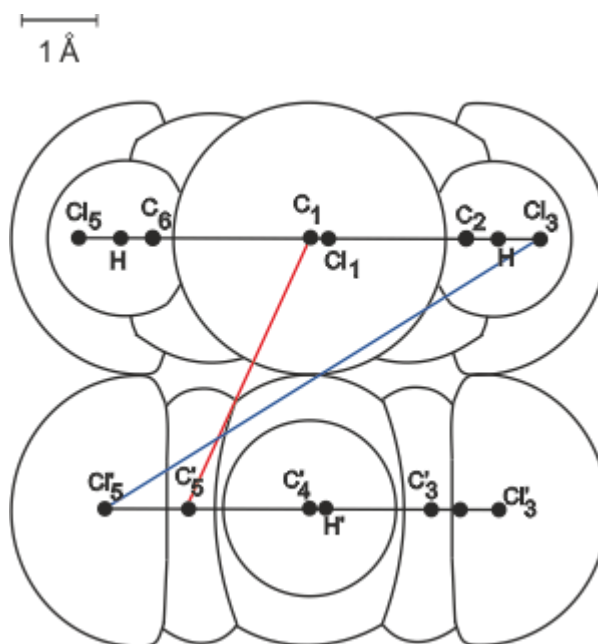
Na rysunku 59 zaznaczono położenia minimów odpowiadające zakresom sfer koordynacyjnych. Pierwsze pięć maksimów analizowanej funkcji rozkładu przyporządkowano odległościom między parami atomów wewnątrz molekuly odpowiednio: $C_2 - H$, $C_1 - C_2$, $C_1 - Cl_1$, $C_1 \cdots C_3$, $C_1 \cdots C_4$. Obliczona średnia najmniejsza odległość międzymolekularna wynosi $\bar{R}_1 = 3.88 \text{ \AA}$; na funkcji radialnej jej wartość wynosi $\bar{R}_1 = (3.95 \pm 0.05) \text{ \AA}$.

Szczegółowo i prawidłowo przeprowadzona interpretacja wyników doświadczalnych dała gwarancję znalezienia poprawnego modelu oddziaływań międzymolekularnych, a tym samym sprecyzowanie rzeczywistej struktury badanej cieczy.



Rys. 59. Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej obliczona dla ciekłego 1,3,5-trichlorobenzenu. Zakresy sfer koordynacyjnych – pierwsza sfera: $\langle 3.60; 9.30 \rangle \text{ \AA}$; druga sfera: $\langle 9.30; 17.10 \rangle \text{ \AA}$

Najprostszy model agregatu złożony z zespołu dwu stykających się ze sobą bezpośrednio badanych molekuł przedstawia rysunek 60.



Rys. 60. Model agregatu – zespołu dwu molekuł 1,3,5–trichlorobenzenu. Różne kolory odpowiadają średnim odległościom międzymolekularnym; Cl₁, Cl₃, Cl₅ oznaczają atomy chloru dołączone odpowiednio do pierwszego, trzeciego i piątego atomu węgla pierścienia fenyloвого; atomy primowane oznaczają te, które należą do sąsiedniej molekuły

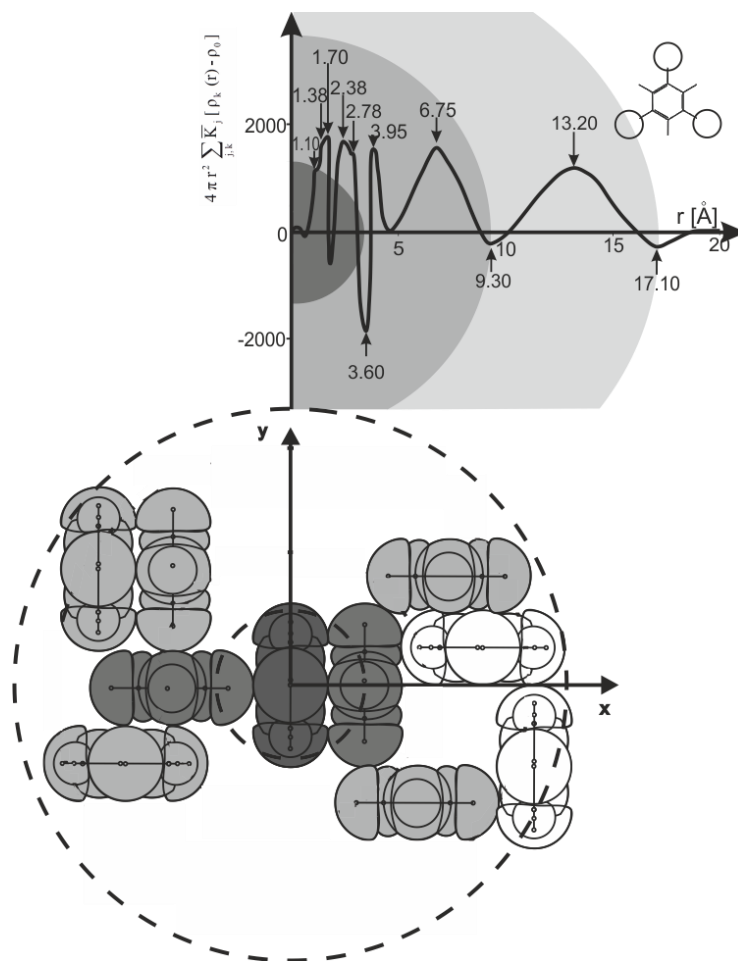
9.3. Lokalna struktura 1,3,5–trichlorobenzenu w temperaturze 358 K

W tabeli 10 podano interpretację modelową układu binarnego dla 1,3,5–trichlorobenzenu: związek położenia maksimum na różnicowej funkcji radialnej z odległościami międzymolekularnymi [r].

Tabela 10
Interpretacja modelowa układu binarnego dla 1,3,5–trichlorobenzenu

Lp.	Maksimum [\AA]	Odległość [r]
1	3.95	$C_1 \cdots C'_5$
2	6.75	$Cl_3 \cdots Cl'_5$

Analiza korelacji między typem badanego związku (aromatyczny) a strukturą lokalnego uporządkowania w fazie ciekłej jest przedstawiona na rysunku 61. Dwójkowa funkcja rozkładu statystycznego skorelowana jest z modelem oddziaływań międzymolekularnych pomiędzy zasocjowanymi molekułami ciekłego 1,3,5-trichlorobenzenu.

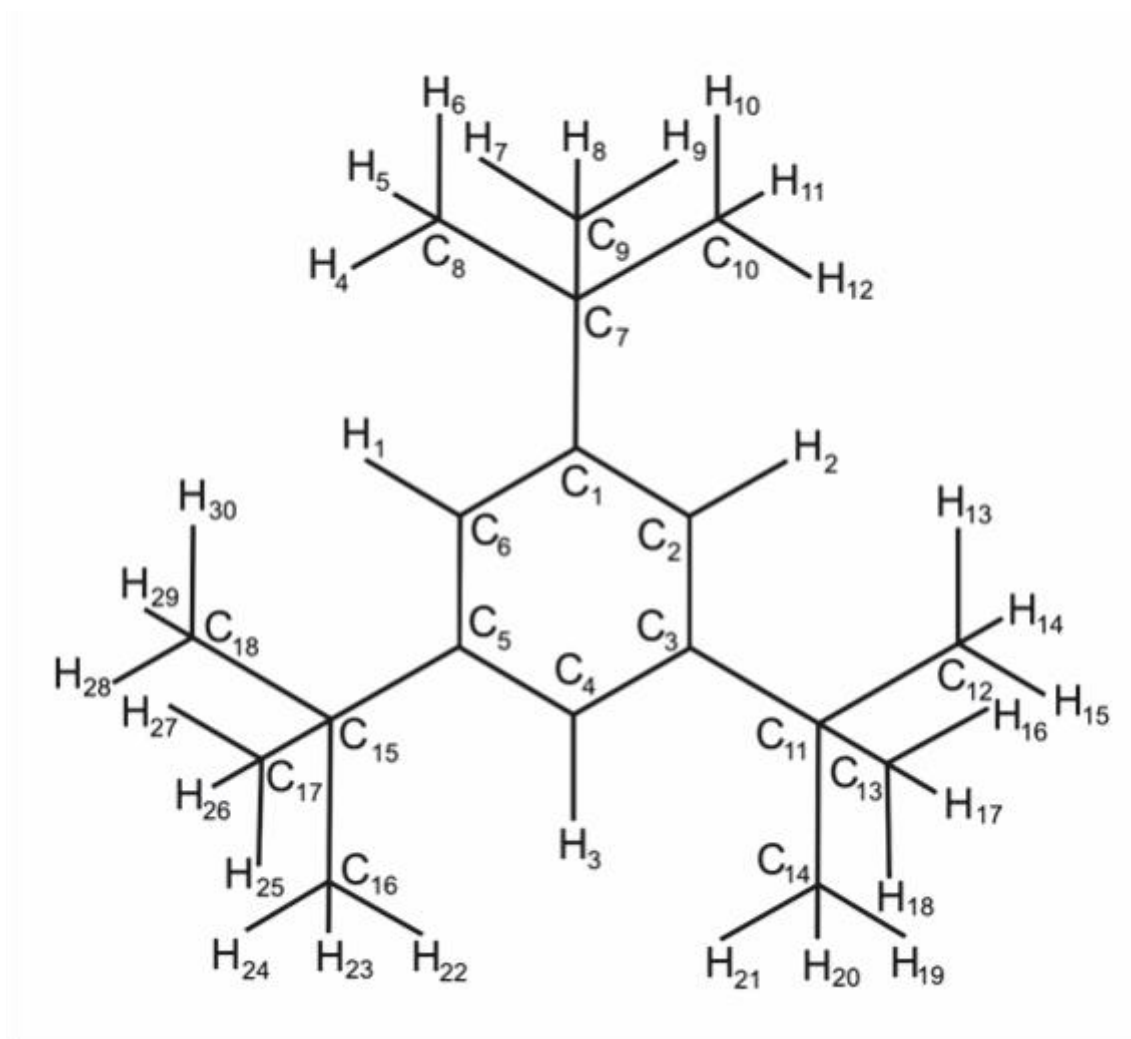


Rys. 61. Przestrzenne ułożenie molekuł w ciekłym 1,3,5-trichlorobenzenu: objętość pseudokomórki elementarnej $V = 258.0 \text{ \AA}^3$; $V_F = 82.5 \text{ \AA}^3$; $N_I = 1.2$ dla $k = 62\%$; zaznaczono zakresy i promienie sfer koordynacyjnych

Należy podkreślić, że otrzymany model ułożeń molekuł w ciekłym 1,3,5-trichlorobenzenu (rys. 61) jest modelem przybliżonym. Model ułożeń molekuł w ciekłym 1,3,5-trichlorobenzenu udało się sprowadzić – podobnie jak w przypadku 1,3,5-trimetylobenzenu – do niewielkiej liczby kombinacji różnych prostych elementów, tworzących lokalne zespoły binarne w objętości pseudokomórki elementarnej.

10. RENTGENOWSKA ANALIZA KORELACJI MOLEKULARNYCH W CIEKŁYM 1,3,5-TRI-*TERT*-BUTYLOBENZENIE

Trzeciorzędowy 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen $C_6H_3[C(CH_3)_3]_3$ jest węglowodorem aromatyczno-alifatycznym (rys. 62). III – rzędowy atom węgla (C_1) łączy się z trzema atomami węgla: dwoma aromatycznymi (C_2) i (C_6) z pierścienia fenylowego oraz z alifatycznym węglem centralnym grupy butylowej (C_7).



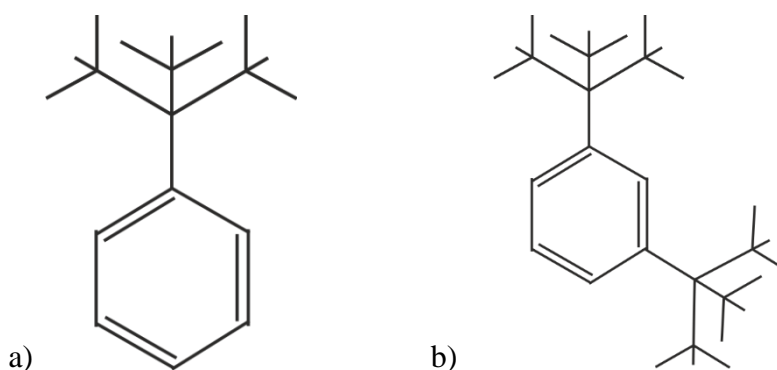
Rys. 62. Schemat szkieletu molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Badany węglowodór 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen $C_{18}H_{30}$ można rozwiązać poprzez analizę modelową poszczególnych fragmentów strukturalnych sprawdzonych kolejno do benzenu, mezytylenu i do *tert*-butylobenzenu $C_{10}H_{14}$ (rys. 63a) oraz 1,3-di-*tert*-butylobenzenu $C_{14}H_{22}$ (rys. 63b). Ten związek chemiczny wybrany został do badań rentgenowskich również z uwagi na jego interesującą strukturę i możliwość kolejnych etapowych przybliżeń.

Istnieje zależność między średnią średnicą molekuł (\bar{D}) jedno-, dwu- i trójpodstawionych butylobenzenu a temperaturą topnienia (T_t) tych związków:

<i>tert</i> -butylobenzen	$C_{10}H_{14}$	$\bar{D}_1 = 7.67 \text{ \AA}$;	$T_t = -58^\circ C$
1,3-di- <i>tert</i> -butylobenzen	$C_{14}H_{22}$	$\bar{D}_2 = 8.68 \text{ \AA}$;	$T_t = 11^\circ C$
1,3,5-tri- <i>tert</i> -butylobenzen	$C_{18}H_{30}$	$\bar{D}_3 = 9.11 \text{ \AA}$;	$T_t = 71^\circ C$

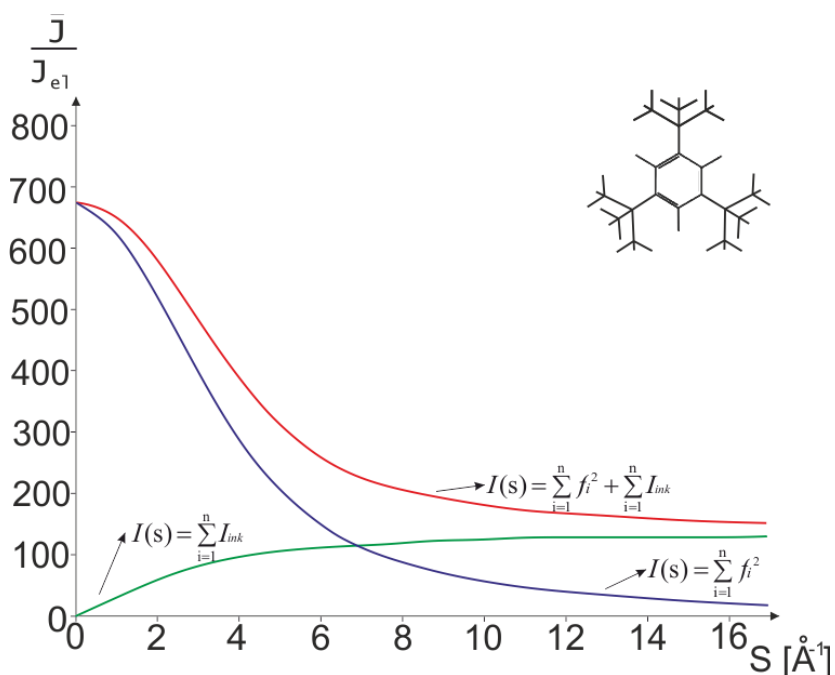
Widać, iż ze wzrostem średniej średnicy molekuł wzrasta temperatura topnienia tych związków chemicznych. Gęstość elektronowa ρ_0 nie zależy od położenia podstawników; dla *tert*-butylobenzenu wynosi $\rho_0 = 0.288 \text{ el / \AA}^3$, natomiast dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu $\rho_0 = 0.294 \text{ el / \AA}^3$.



Rys. 63. Szkielety molekuł: a) *tert*-butylobenzenu; b) 1,3-di-*tert*-butylobenzenu

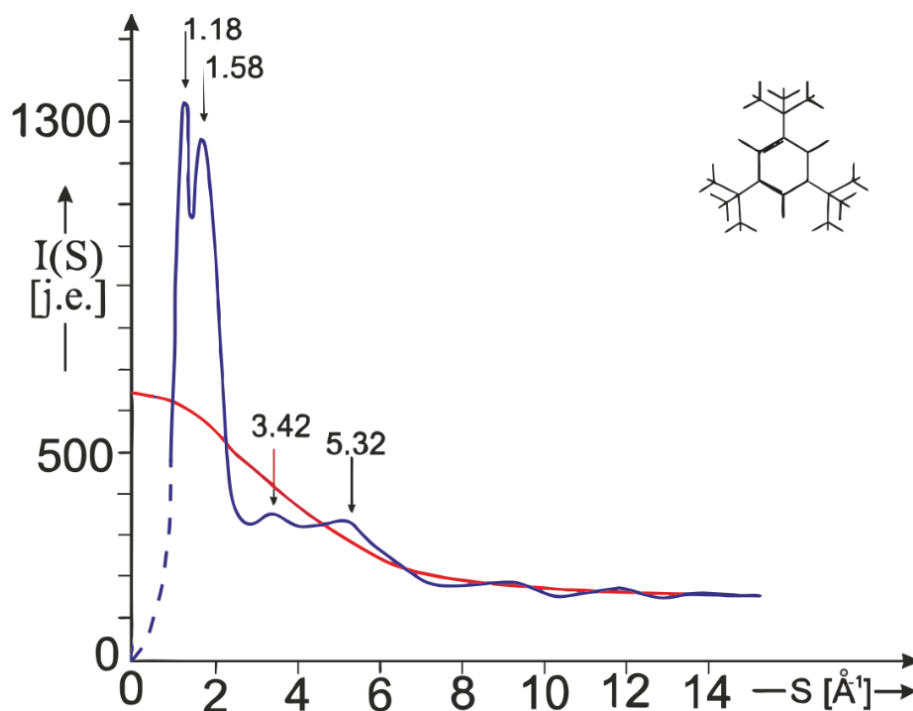
10.1. Określenie najbardziej prawdopodobnego modelu molekuly 1,3,5-*tert*-butylobenzenu metodą Bluma i Nartena

Rysunek 64 przedstawia całkowite natężenie promieniowania rozpraszane w gazie dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu (krzywa czerwona), które jest sumą natężenia koherentnego (krzywa fioletowa) i natężenia Comptona (krzywa zielona).



Rys. 64. Przebiegi natężeń rentgenowskiego promieniowania koherentnego i niekoherentnego oraz całkowitego dla rozpraszania w gazowym 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Teoretyczna funkcja dla rozpraszania w gazie stanowiła podstawę do normowania doświadczalnej funkcji $I(\Theta)$. W praktyce normowanie sprowadziło się do znalezienia odpowiedniego czynnika liczbowego C_n , który wpłynął na podniesienie wykresu doświadczalnej krzywej natężenia rozpraszane do wysokości krzywej teoretycznej rozpraszania gazowego względem osi odciętych (rys. 65).



Rys. 65. Eksperymentalna i skorygowana oraz unormowana do jednostek elektronowych funkcja natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

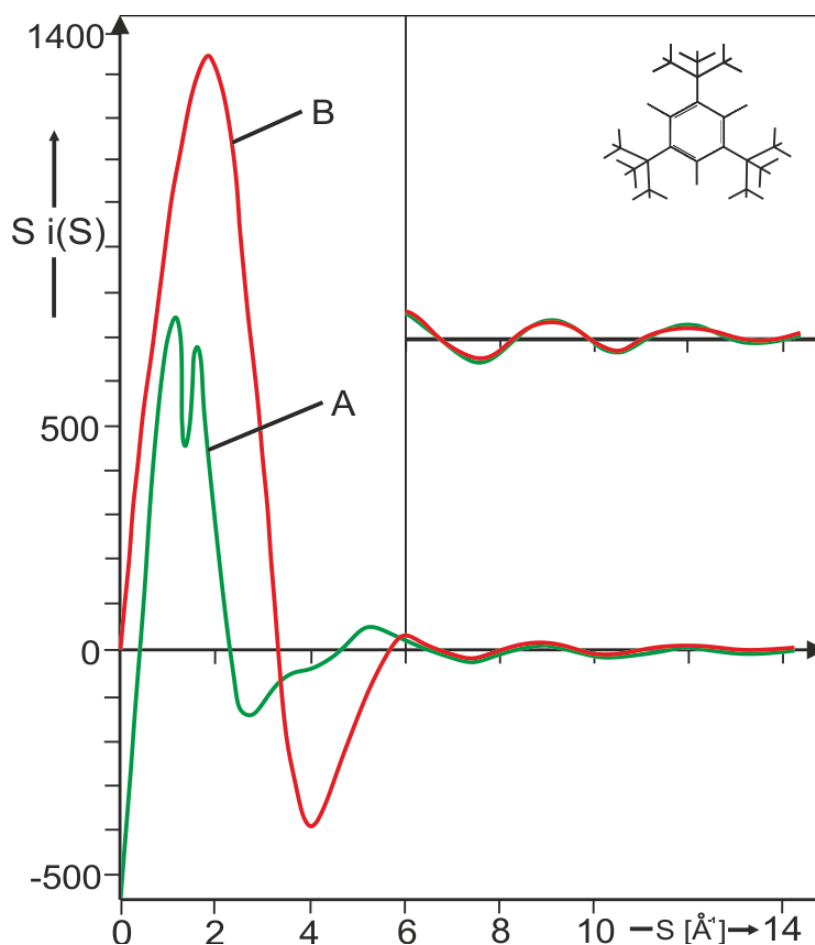
Korzystając z eksperymentalnej, skorygowanej i unormowanej funkcji rozkładu natężenia $I_{el}(S)$ promieniowania rozproszonego otrzymanej w temperaturze $T = 363\text{ K}$ (rys. 65) oraz z równania na wartość zredukowanego natężenia obliczono całkowitą funkcję struktury badanej cieczy $i(S)$. Molekularna funkcja Debye'a dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu przybiera postać:

$$i_m(S) = \left[f_{C(CH_3)_3} + 3 f_{CH} + 3 f_C \right]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s} \sum_{i \neq j} f_i f_j \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin \pi \bar{r}_{ij}}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$

Na podstawie powyższego równania otrzymano różne obliczone funkcje rozpraszania molekularnego $i_m(S)$, które następnie porównano z funkcją uzyskaną z eksperymentu dyfrakcyjnego $i(S)$. Funkcja Debye'a uwzględnia fakt, że w obrębie 48-atomowej molekule 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu atomy nie są ściśle w spoczynku, lecz drgają względem siebie. Zmodyfikowana funkcja Debye'a pozwoliła uwzględnić ruch cieplny atomów węgla w molekule 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu jeszcze przed zastosowaniem analizy Fouriera funkcji rozpraszania.

Funkcja ta przedstawiona jest na rysunku 66 za pomocą krzywej czerwonej. Wartości $i_m(S)$ z rysunku 66 są więc wynikiem teoretycznym, uzyskanym ze wzoru Debye'a przy uwzględnieniu drgań termicznych atomów wewnątrz molekuly.

Widać, że spełniona jest zależność $i(S) \approx i_m(S)$ dla wartości $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$.



Rys. 66. Eksperymentalna funkcja zredukowanego natężenia $S i(S) \exp(-\alpha^2 S^2)$ /krzywa A/ i molekularna funkcja Debye'a $S i_m(S)$ /krzywa B/ dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

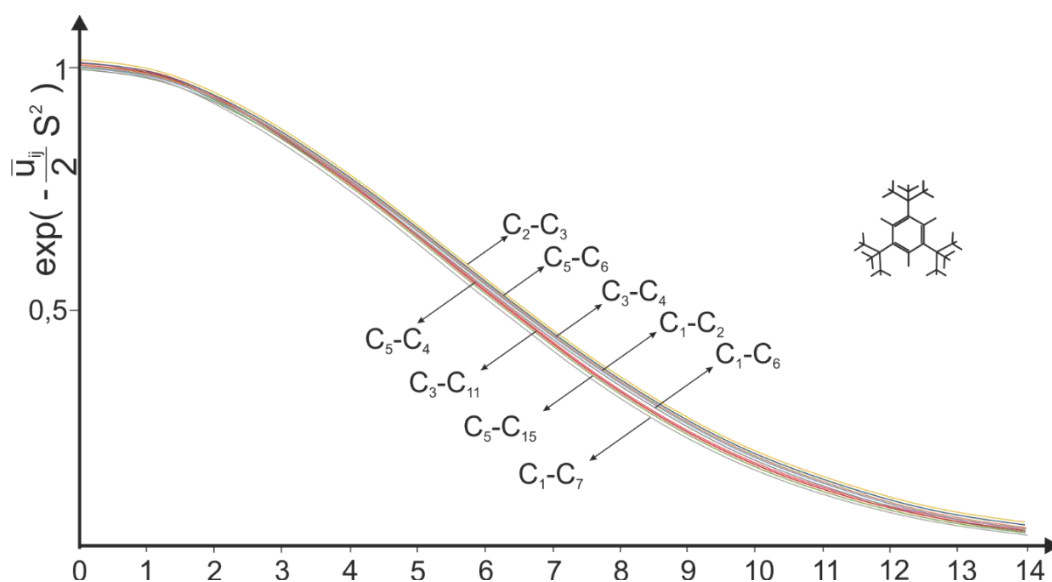
Dopasowanie funkcji $i_m(S)$ do doświadczalnej funkcji $i(S)$ przeprowadzono dla odpowiednio dobranych średnich wartości odległości między węzłami atomów w molekule \bar{r}_{ij} (tab. 11) z niepewnością pomiarową $\Delta \bar{r} = \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Tabela 11

Średnie wartości długości wiązań i amplitudy drgań zastosowane do obliczenia molekularnej funkcji Debye'a dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu w przedziale $r: < 1.37; 1.55 > \text{Å}$

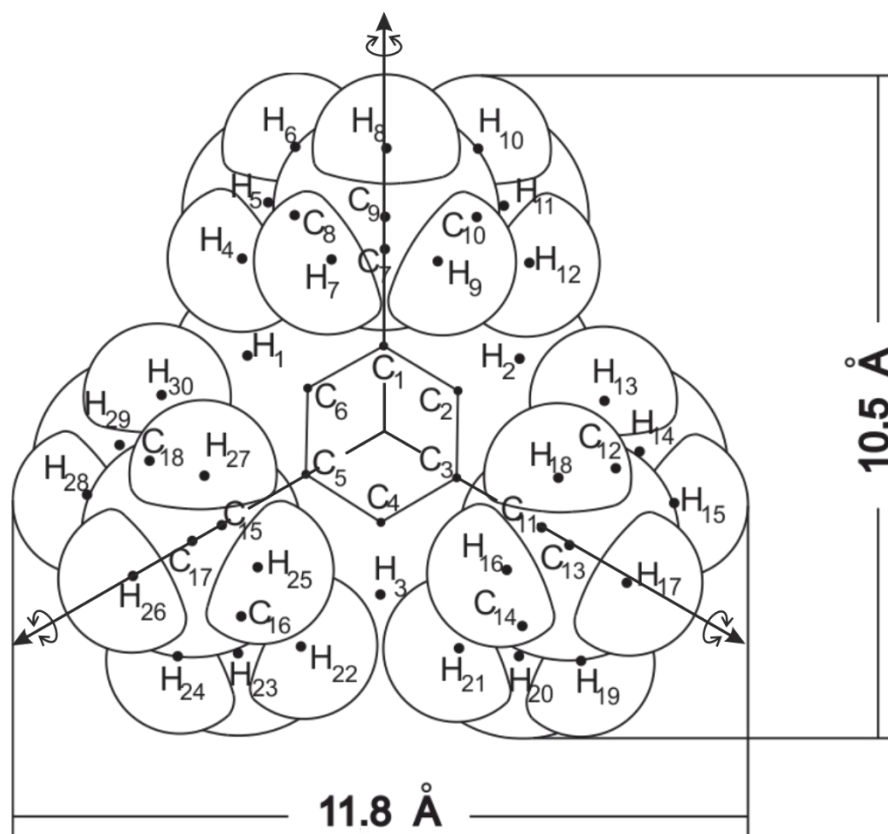
Lp.	Typ wiązania	Długość wiązania [Å]	Średnie amplitudy drgań u_{ij} [Å]
1	$C_3 - C_2$	1.37	0.033
2	$C_5 - C_6$	1.38	0.033
3	$C_3 - C_4$	1.39	0.034
4	$C_1 - C_2$	1.40	0.034
5	$C_1 - C_6$	1.40	0.034
6	$C_5 - C_4$	1.42	0.034
7	$C_3 - C_{11}$	1.52	0.037
8	$C_5 - C_{15}$	1.52	0.037
9	$C_1 - C_7$	1.55	0.037

Rysunek 67 przedstawia graficznie wartości czynników temperaturowych, które uwzględniono w analizie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych między parami atomów węgla w badanym związku chemicznym.



Rys. 67. Czynniki temperaturowe dla poszczególnych par atomów C – C w molekule 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Nałożenie się przebiegów funkcji zredukowanego natężenia i molekularnej funkcji dla kątów rozpraszania $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ (rys. 66) świadczy o poprawnym modelu molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu. Projektcja czaszowa molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu przedstawiona jest na rysunku 68.

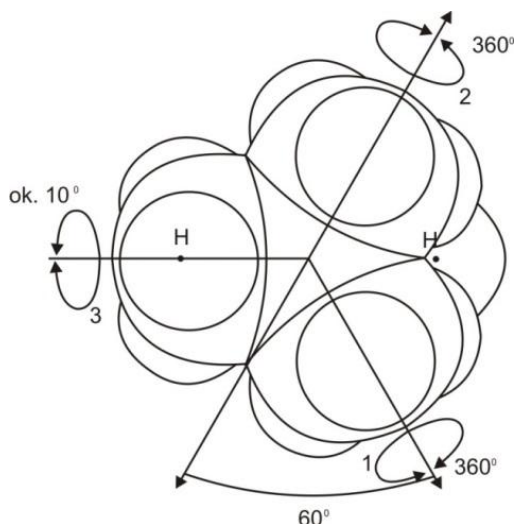


Rys. 68. Rzut z góry realnej molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu z zaznaczonymi osiami rotacji grup butylowych $C(CH_3)_3$ [182]

Przy ustalaniu konformacji molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu (rys. 68) poczyniono następujące założenia:

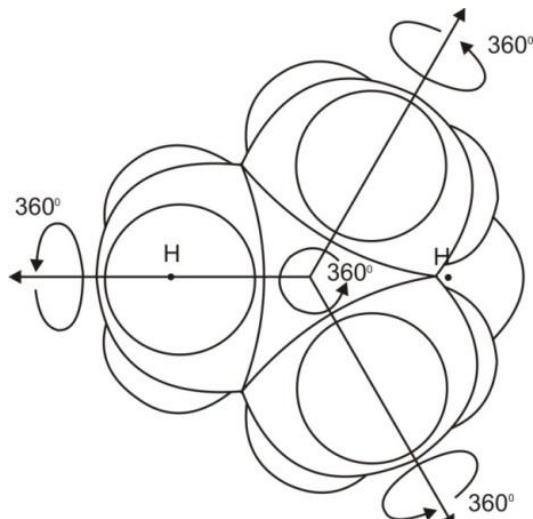
- /1/ Pierścień benzenowy ma symetrię D_{6h} , a wszystkie atomy znajdują się w jego płaszczyźnie.
- /2/ Grupy metylowe $-CH_3$ mają symetrię C_{3v} .
- /3/ Istnienie grup butylowych $[C(CH_3)_3]_3$ nie wpływa w istotny sposób na strukturę pierścienia fenylowego.
- /4/ Możliwe rotacje grup $[C(CH_3)_3]_3$ wraz z obrotami grup $-CH_3$ przedstawiono na rysunkach 69 i 70.

Na rysunku 69 przedstawiono rotację grupy butylowej $C(CH_3)_3$ z uwzględnieniem rotacji grup metylowych (CH_3).



Rys. 69. Rzut z góry na grupę butylową z możliwymi rotacjami grup metylowych; grupy metylowe oznaczone jako 1 i 2 wykonują pełny obrót 360 stopni, trzecia grupa metylowa wykonuje rotację hamowaną około 10 stopni ze względu na zawadę przestrzenną atomu wodoru (H) od grupy fenylowej

Najbardziej prawdopodobna rotacja grupy $C(CH_3)_3$ pokazana jest na rysunku 70. Proponowana przez autora rotacja grupy butylowej $C(CH_3)_3$ odbywa się o kąt 360° w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny pierścienia fenylowego w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Obrót taki jest możliwy przy założeniu, że grupy CH_3 obracają się w kierunku zgodnym do ruchu wskazówek zegara; możliwy jest również obrót grup CH_3 w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara, wówczas cała grupa $C(CH_3)_3$ obraca się zgodnie z ruchem wskazówek zegara. Widoczne na rysunku 70 atomy wodoru H należą do grupy fenylowej ustawionej prostopadle do płaszczyzny atomów węgla grupy $(CH_3)_3$. Te atomy wodoru powodują hamowanie rotujących grup CH_3 , lecz hamowanie to jest niewielkie.



Rys. 70. Prawdopodobna możliwa rotacja całej grupy $C(CH_3)_3$ wraz z obrotami grup CH_3

Mechanizm obrotu grup metylowych wraz z napotkaną po drodze przeszkodą, jaką jest atom wodoru grupy fenylovej można porównać do mechanizmu obrotu kół zębatych. Rozpatrzmy cztery koła zębate, z czego jedno koło leży płasko, a pozostałe trzy koła zębate są ustawione płaszczyznami pod kątem $109^{\circ} 28'$ do płasko leżącego koła. Jeżeli koła te umieścimy na wspólnej osi biegnącej prostopadłe przez środek płasko leżącego koła, to koła te będą poruszać się po płasko leżącym kole zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara. Płasko leżące koło będzie wykonywać obrót przeciwny do ruchu wskazówek zegara.

Obliczone poszczególne fragmenty objętości, które tworzą grupy butylowe i grupę fenylovej zestawione są w tabeli 12.

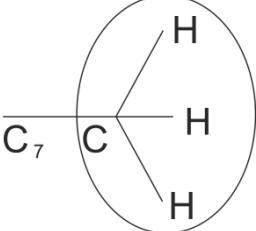
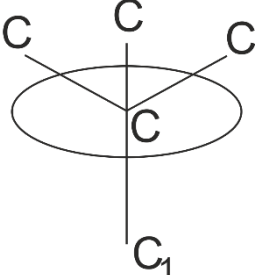
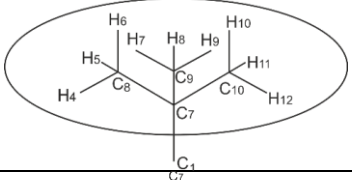
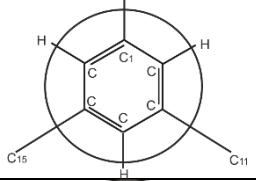
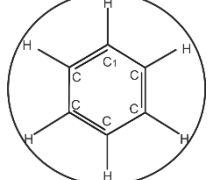
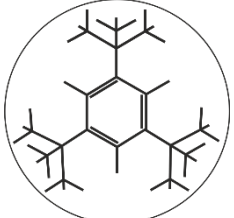
Tabela 12

Wkłady inkrementów objętości do grup butylowych i pierścienia fenylovego 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Inkrementy objętościowe [Å³]	[C(CH₃)₃]₃	C–C	19.57
		C–H	2.04
		H–C	23.60
		C–H	25.64
		C(CH₃)₃	74.66
	C₆H₃	C	24.43
		H	6.71
		C₄	5.01
		CH₃	23.22
		C₆H₃	69.99
Objętość całkowita C₆H₃ [C(CH₃)₃]₃ [Å³]		293.97	

Tabela 13 ilustruje obliczone inkreenty objętości dla molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu.

Tabela 13
Udziały objętości grup atomów w molekule 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Atom / grupa atomów	$\Delta V [\text{Å}^3]$	Atom / grupa atomów	$\Delta V [\text{Å}^3]$
C	$\Delta V_C = 24.43$		$\Delta V_{\text{CH}_3} = 23.22$
H	$\Delta V_H = 6.71$		$\Delta V_{C_4} = 5.01$
$\text{C} \text{---} \text{C}$	$\Delta V_{\text{C-C}} = 19.57$		$\Delta V_{\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 74.66$
$\text{C} \text{---} \text{H}$	$\Delta V_{\text{C-H}} = 2.04$		$\Delta V_{\text{C}_6\text{H}_3} = 69.99$
$\text{H} \text{---} \text{C}$	$\Delta V_{\text{H-C}} = 23.60$		$\Delta V_{\text{C}_6\text{H}_6} = 88.20$
C-H	$\Delta V_{\text{CH}} = \Delta V_{\text{C-H}} + \Delta V_{\text{H-C}} = 25.64$		$\Delta V_{\text{C}_{18}\text{H}_{30}} = 3 * \Delta V_{\text{C}(\text{CH}_3)_3} + \Delta V_{\text{C}_6\text{H}_3} = 293.97$

10.2. Analiza teoretycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej

Znając poszczególne odległości międzyatomowe (tab. 11) oraz odpowiadające im zdolności rozpraszające (tab. 14a i 14b) możemy przeprowadzić analizę poszczególnych maksimumów występujących na teoretycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej.

Tabela 14 a

Odległości międzyatomowe w molekuie (r_{ij}) 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu oraz powierzchnie teoretyczne (Q_T) pod maksimumami na teoretycznej funkcji rozkładu radialnego

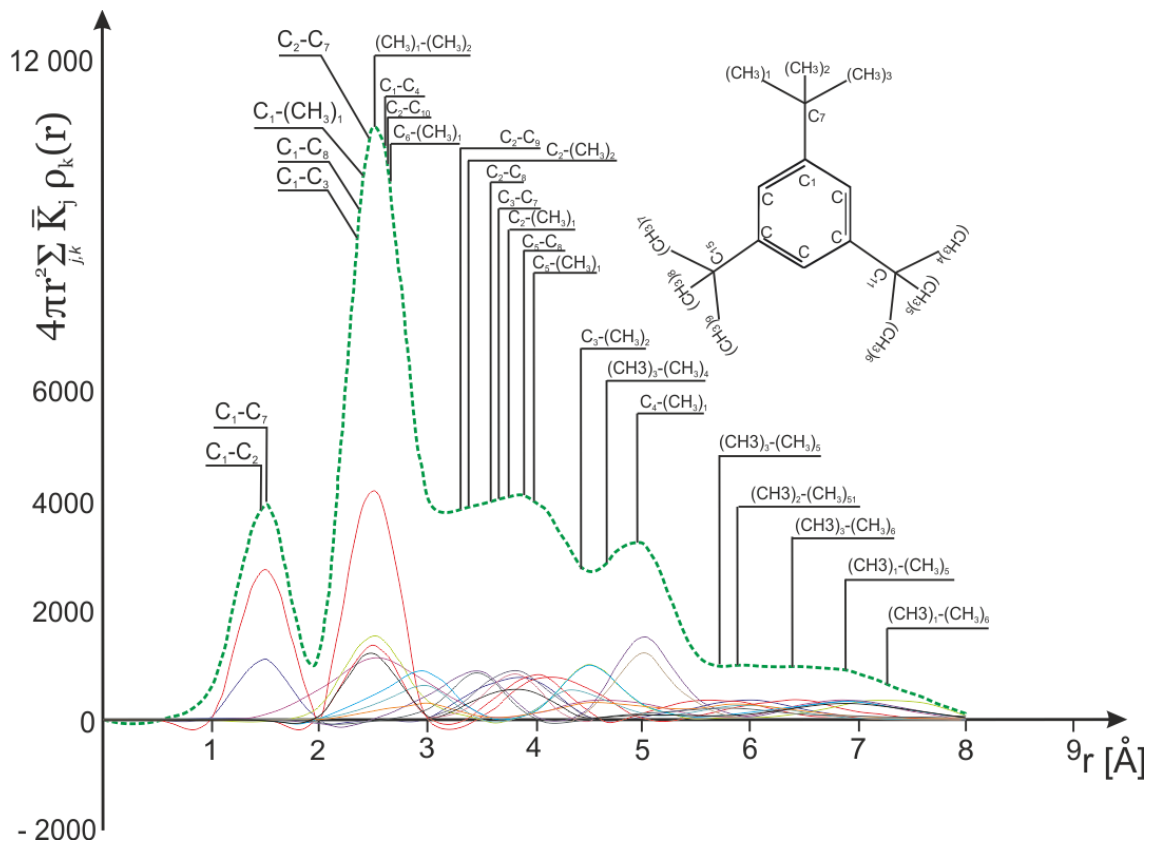
Pik [Å]	Typ wiązań	r_{ij} [Å]	u_{ij} [Å]	Q_T [el ²]	ΣQ_T [el ²]	
1.50	C ₁ ... H ₆	1.09	0.027	30 • 2 C • H	200.947	1931.839
	C ₁ - C ₂	1.40	0.034	6 • 2 C • C	576.964	
	C ₁ - C ₇	1.55	0.037	12 • 2 C • C	1153.928	
2.50	C ₁ ... H ₁	2.15	0.051	6 • 2 C • H	40.189	7113.587
	C ₇ ... H ₄	2.16	0.051	27 • 2 C • H	180.852	
	C ₁ ... C ₃	2.41	0.057	6 • 2 C • C	576.964	
	C ₆ ... H ₄	2.43	0.057	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₁₀ ... H ₂	2.47	0.058	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₁ ... C ₁₀	2.52	0.059	18 • 2 C • C	1730.892	
	C ₁ ... (CH ₃) ₆	2.54	0.060	6 • 2 C •	697.532	
	C ₂ ... C ₇	2.54	0.060	6 • 2 C • C	576.964	
	(CH ₃) ₁ ... (CH ₃) ₂	2.56	0.060	9 • 2 •	1264.944	
	C ₇ ... H ₂	2.73	0.064	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₁₀ ... H ₅	2.74	0.064	36 • 2 C • C	241.137	
	C ₁ ... H ₄	2.75	0.065	3 • 2 C • H	120.568	
	C ₁ ... C ₄	2.78	0.065	6 • 2 C • C	288.482	
	C ₆ ... C ₈	2.84	0.067	6 • 2 C •	576.964	
	C ₆ ... (CH ₃) ₁	2.86	0.067	6 • 2 H •	697.532	

Tabela 14 b

Odległości międzyatomowe w molekułe (r_{ij}) 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu oraz powierzchnie teoretyczne (Q_T) pod maksimami na teoretycznej funkcji rozkładu radialnego (c. d)

Pik [Å]	Typ wiązań	r_{ij} [Å]	u_{ij} [Å]	Q_T [e ^l ²]	ΣQ_T [e ^l ²]	
3.50	C ₆ ... H ₆	3.01	0.071	6 • 2 C • H	40.189	3507.753
	C ₆ ... H ₇	3.02	0.071	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₆ ... C ₉	3.33	0.078	6 • 2 C • C	576.964	
	C ₂ ... (CH ₃) ₂	3.35	0.078	6 • 2 C •	697.532	
	C ₆ ... H ₂	3.40	0.079	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₉ ... H ₂	3.40	0.079	6 • 2 C • H	40.189	
	C ₁ ... H ₅	3.46	0.081	18 • 2 C • H	60.189	
	C ₁₀ ... H ₄	3.58	0.083	6 • 2 C • H	120.568	
	C ₆ ... H ₉	3.63	0.084	6 • 2 C • C	40.189	
	C ₆ ... C ₁₀	3.76	0.087	6 • 2 C •	576.964	
	C ₂ ... (CH ₃) ₁	3.79	0.088	6 • 2 C • C	697.532	
	C ₃ ... C ₇	3.82	0.089	3 • 2 C • H	576.964	
	C ₃ ... H ₁	3.87	0.090	6 • 2 C • H	20.095	
	C ₂ ... H ₁₁	3.92	0.091	6 • 2 C • H	40.189	
Dalsze	C ₅ ... C ₈	4.17	0.096	6 • 2 C • C	576.964	5548.214
	C ₅ ... (CH ₃) ₁	4.21	0.097	6 • 2 C •	697.532	
	C ₃ ... (CH ₃) ₂	4.57	0.105	6 • 2 C •	697.532	
	(CH ₃) ₃ ... (CH ₃) ₄	4.70	0.108	3 • 2 •	421.648	
	C ₄ ... (CH ₃) ₁	5.06	0.116	9 • 2 C •	1046.298	
	(CH ₃) ₃ ... (CH ₃) ₅	5.67	0.129	3 • 2 •	421.648	
	(CH ₃) ₂ ... (CH ₃) ₅	5.98	0.136	3 • 2 •	421.648	
	(CH ₃) ₃ ... (CH ₃) ₆	6.38	0.145	3 • 2 •	421.648	
	(CH ₃) ₁ ... (CH ₃) ₅	6.88	0.155	3 • 2 •	421.648	
	(CH ₃) ₁ ... (CH ₃) ₆	7.26	0.164	3 • 2 •	421.648	

Zakładając model molekuly 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu oraz wykorzystując średnie parametry strukturalne zestawione w tabelach: 11, 14a, 14b rozłożono teoretyczną funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej na maksima cząstkowe (rys. 71).



Rys. 71. Sumaryczna funkcja teoretyczna rozkładu radialnego gęstości elektronowej w zakresie $r: < 1.0; 8.0 > \text{Å}$ dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu. Krzywą rozkładu radialnego oznaczono linią zieloną przerywaną, maksima dyskretne liniami o różnych kolorach; maksima wewnątrzmolekularne oznaczono za pomocą symboli odpowiadającym poszczególnym typom wiązań chemicznych

Przyjmujemy – za Prinsem i Petersenem [183] oraz Morganem i Warrenem [184] – założenie, że funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej jest sumą krzywych rozkładu normalnego Gaussa:

$$4 \pi r^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \bar{K}_j \rho_k(r) = \sum_{j,k} \frac{2 \bar{K}_j \bar{K}_k}{\sqrt{\pi \sigma_j \sigma_k}} \cdot \exp \left[- \frac{(r - r_{jk})^2}{\sigma_j \sigma_k} \right], \quad (85)$$

gdzie r_{jk} jest odległością międzyatomową wewnątrz molekuly, a wartości σ_j i σ_k są odchyleniami standardowymi atomów, które można wyrazić w funkcji promieni kowalencyjnych atomów typu j oraz k .

Zastosowanie programu komputerowego umożliwiło dokładne wyznaczenie odległości międzyatomowych oraz promieni kowalentnych zgodnych z doświadczeniem. Unormowana funkcja Gaussa:

$$g(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) \quad (86)$$

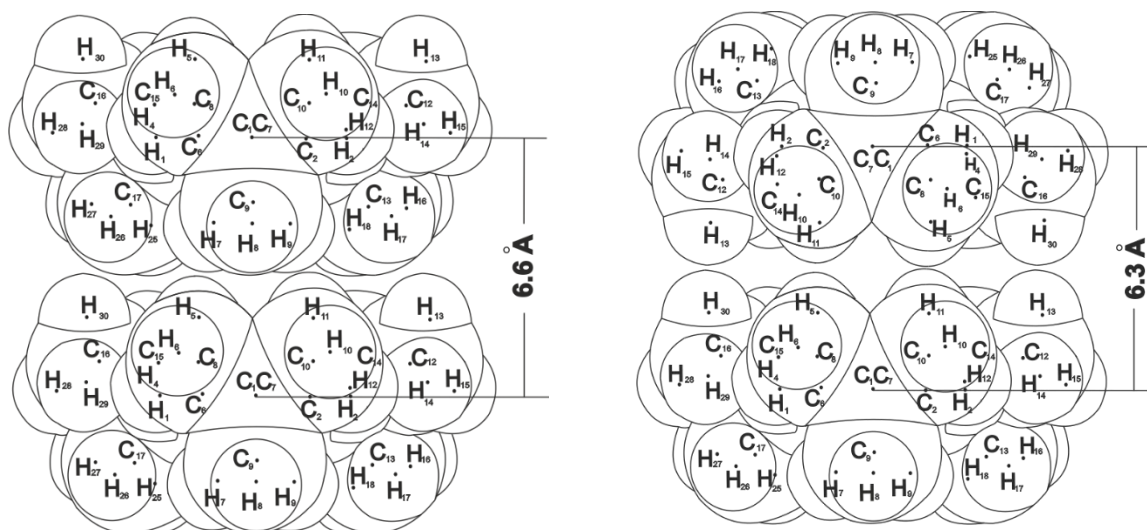
ma pole równe jedności:

$$\int_0^{\infty} g(x) dx = 1. \quad (87)$$

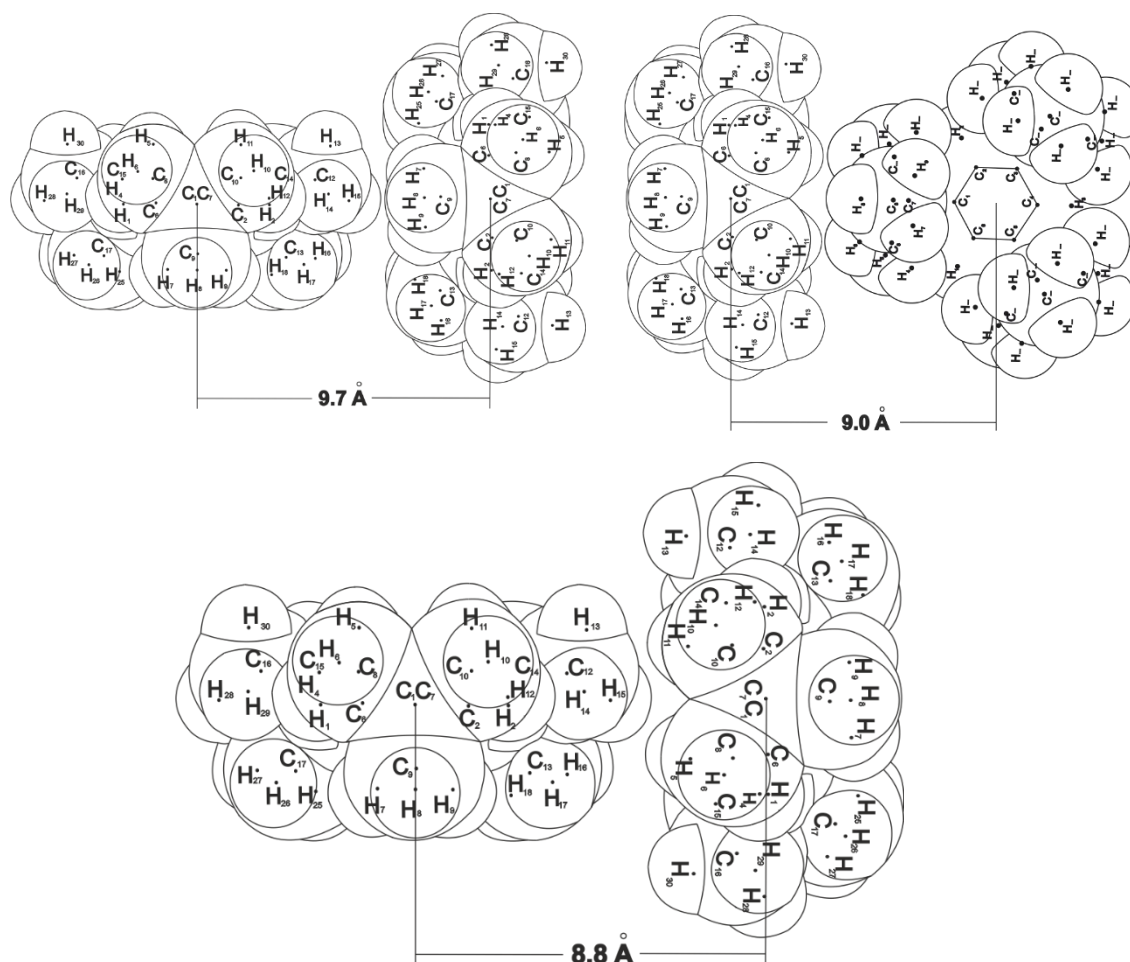
Po pomnożeniu przez iloczyn średnich efektywnych liczb rozpraszania $\bar{K}_j \bar{K}_k$ i liczbę danych odległości międzyatomowych otrzymujemy pole równe kwadratowi (lub iloczynowi) średnich efektywnych liczb rozpraszających elektronów.

10.3. Model oddziaływań par molekuł w bliskim uporządkowaniu

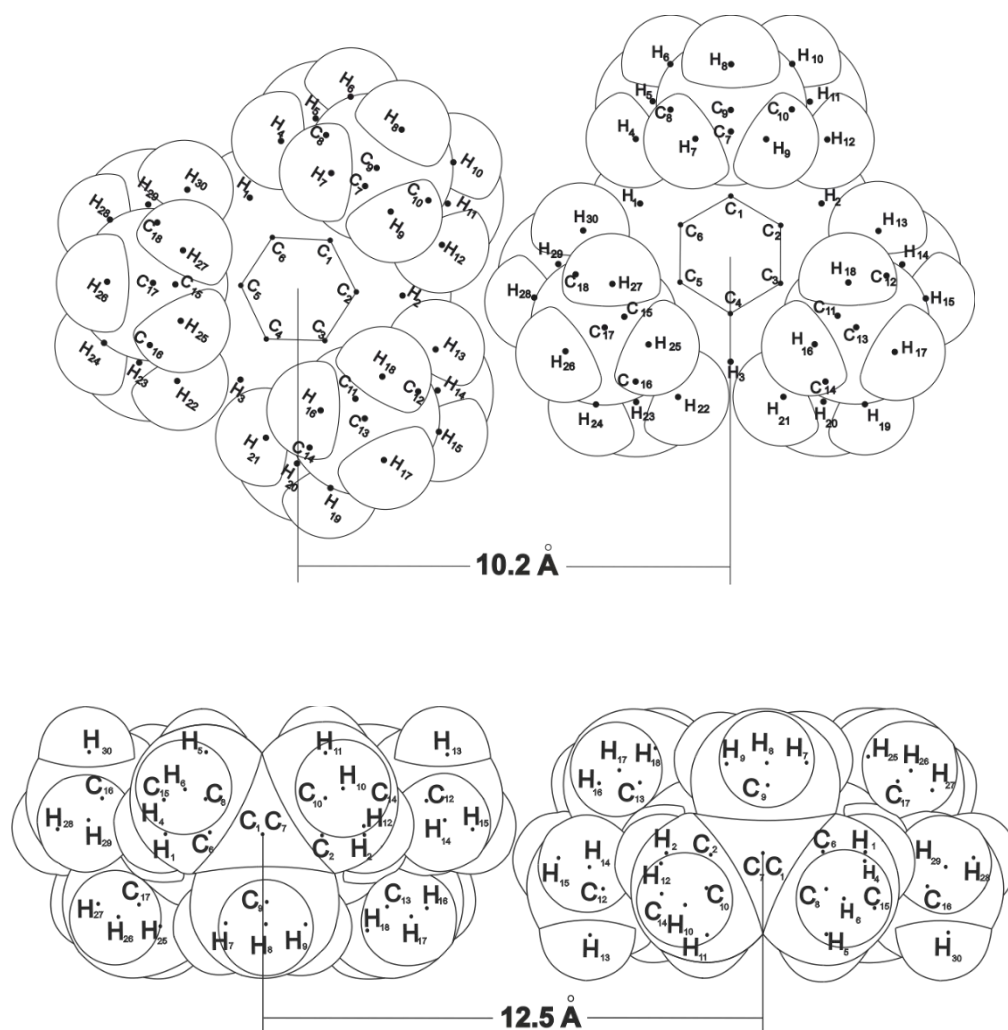
Kolejne poniższe rysunki 72, 73 i 74 przedstawiają asocjaty dwójkowe molekuł realnej cieczy trzeciorzędowego 1,3,5-tri-butylobenzenu.



Rys. 72. Możliwe ułożenia płaskorównoległe asocjatyw dwójkowych molekuł realnej cieczy trzeciorzędowego 1,3,5-tri-butylobenzenu



Rys. 73. Możliwe ułożenia prostopadłe asocjatyw dwójkowych molekuł realnej cieczy trzeciorzędowego 1,3,5-tri-butylobenzenu



Rys. 74. Możliwe współpłaszczyznowe ułożenia asocjatywów dwójkowych molekuł realnej cieczy trzeciorzędowego 1,3,5-tri-butylobenzenu

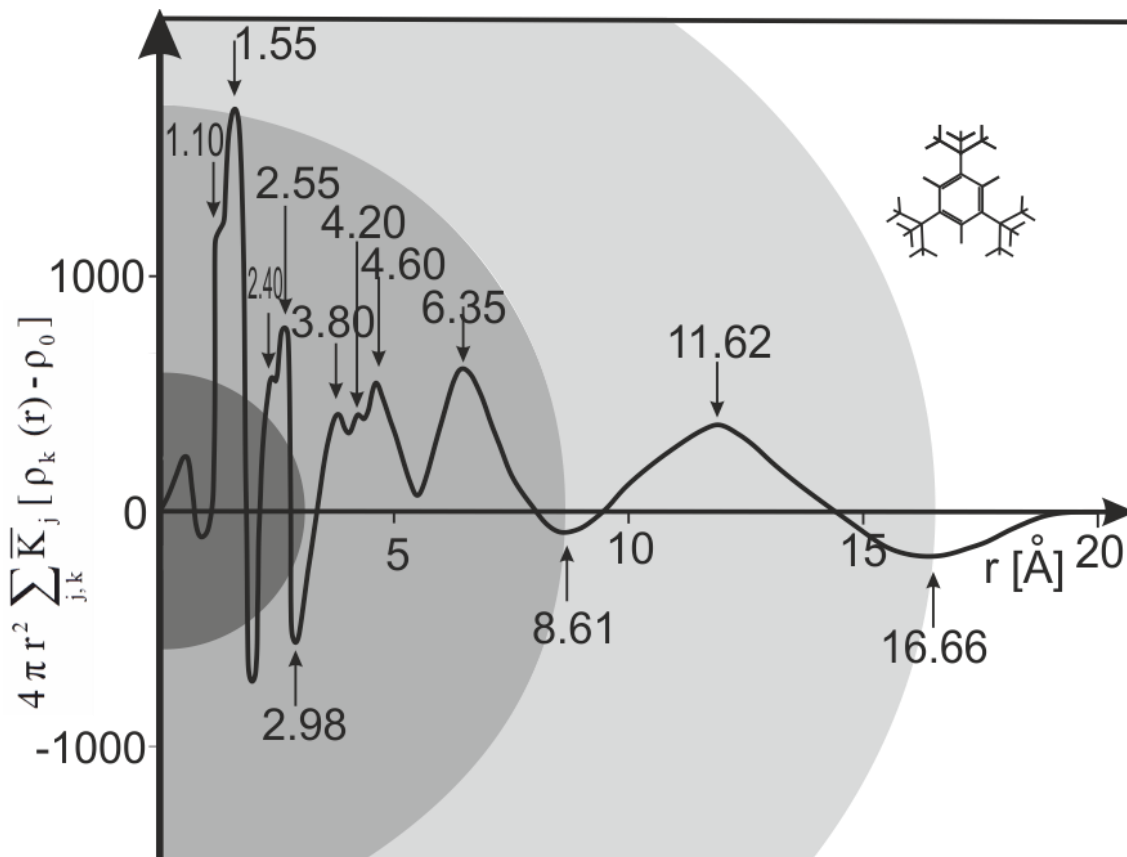
Wyniki obliczeń numerycznych różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu (rys. 75) dały informacje o lokalnej strukturze badanej cieczy. Funkcja $4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_{j,k} [\rho_k(r) - \rho_0]$ pozwoliła wyznaczyć

następujące średnie parametry strukturalne:

- /1/ Odległości wewnątrz-molekularne
- /2/ Kolejne najmniejsze odległości międzymolekularne
- /3/ Promienie sfer koordynacyjnych
- /4/ Obszary sfer koordynacyjnych
- /5/ Liczby koordynacyjne molekuł
- /6/ Stopień wypełnienia przestrzeni

Pierwsze cztery maksima na funkcji radialnej (rys. 75) [185] odpowiadają kolejnym następującym odległościom wewnątrz-molekularnym:

$C(2) - H(2) = 1.10$; $C(1) - C(7) = 1.55$; $C(1) \cdots C(3) = 2.40$; $C(16) \cdots C(8) = 2.55$ [Å]
(rysunki 62 i 68).



Rys. 75. Różnicowa funkcja rozkładu radialnej gęstości elektronowej obliczona dla ciekłego 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu. Zakresy sfer koordynacyjnych – pierwsza sfera: $< 2.98; 8.61 >$ Å; druga sfera: $< 8.61; 16.66 >$ Å

Ponadto otrzymujemy z różnicowej funkcji radialnej gęstości elektronowej informacje dotyczące:

- /7/ Ułożenia wzajemnego molekuł
- /8/ Lokalnego uporządkowania w zespołach
- /9/ Najbardziej prawdopodobnej wzajemnej lokalnej orientacji molekuł.

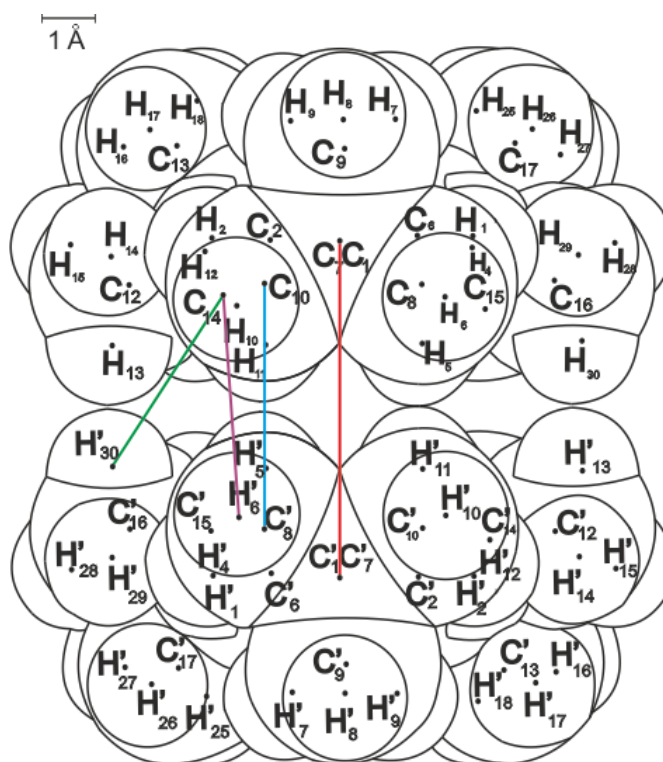
Podwyższenie gęstości elektronowej obserwowane w obszarze pierwszej sfery koordynacyjnej (rys. 75) odpowiada czterem parom odległości międzymolekularnych, na których zachodzi dyfrakcja rentgenowskiego promieniowania (tab. 15).

Tabela 15

Interpretacja modelowa układu dwójkowego dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu

Lp.	Maksimum [\AA]	Odległość [r]
1	3.80	$C_{14} \cdots H'_{30}$
2	4.20	$C_{14} \cdots H'_6$
3	4.60	$C'_8 \cdots C_{10}$
4	6.35	$C_1 \cdots C'_1$

Należy zauważyć, że spośród możliwych różnych ułożeń binarnych molekuł (płaskorównoległe, prostopadłe, współpłaszczyznowe) funkcja eksperymentalna $4\pi r^2 \sum_{j,k} K_j \rho_k(r) - \rho_0$ „wybiera” ułozenia dwójkowe płaskorównoległe, pokazane na rysunku 76.



Rys. 76. Model agregatu złożonego z dwu molekuł 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu.

Charakterystyczne średnie odległości międzymolekularne: kolor czerwony oznacza odległość 6.35 \AA między węglem aromatycznym pierścienia benzenowego C_1 (górną molekułą)

a węglem aromatycznym pierścienia fenylowego sąsiada C'_1 (dolną molekułą);

kolor niebieski – odległość 4.60 \AA między węglem grupy CH_3 grup butylowych sąsiadów $C'_8 \cdots C_{10}$;

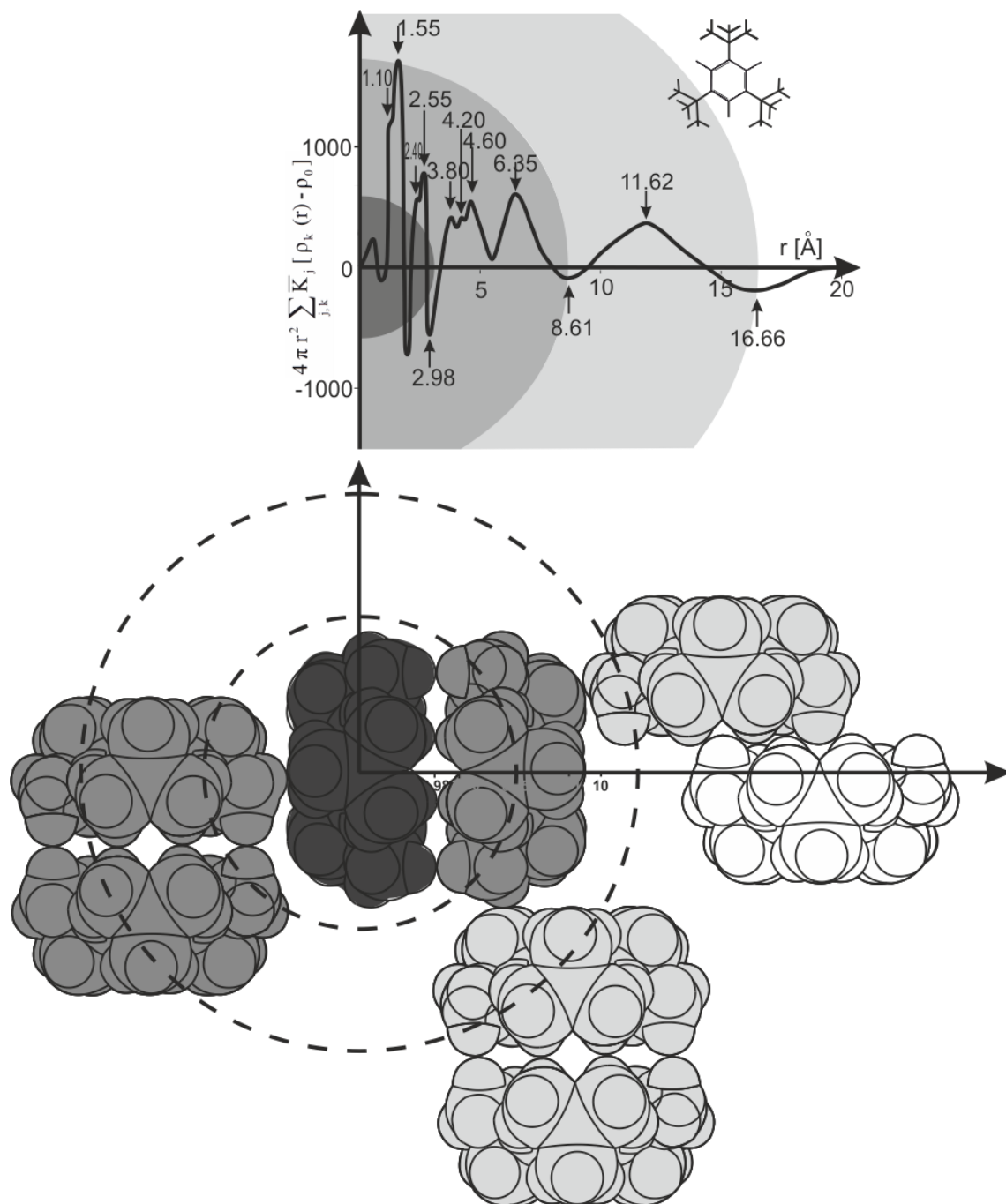
kolor fioletowy – odległość 4.20 \AA między węglem grupy CH_3 (górną molekułą) a wodorem grupy CH_3 sąsiada (dolną molekułą): $C_{14} \cdots H'_6$

kolor zielony – odległość 3.80 \AA między węglem grupy CH_3 (górną molekułą) a wodorem grupy CH_3 sąsiada (dolną molekułą): $C_{14} \cdots H'_{30}$

Funkcja kąтового rozkładu natężenia $\bar{I}(S)$ (rys. 65) i różnicowa radialna funkcja rozkładu gęstości elektronowej $4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ (rys. 75) dla badanej cieczy

okazały się wrażliwe na rozmiar i kształt molekuł, co pozwoliło na wyznaczenie struktury uporządkowania bliskiego zasięgu w 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu.

Wydedukowana z eksperymentu dyfrakcyjnego architektura ciekłego 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu (rys. 77) jest jednym z najbardziej prawdopodobnych modeli przestrzennych rozkładu molekuł. Rysunek 77 pokazuje, które z najprostszych wzajemnie ułożonych grup molekuł, tworzyć mogą najbardziej prawdopodobne, powtarzające się z większym prawdopodobieństwem, zespoły w aperiodycznej sieci węzłowej.



Rys. 77. Architektura ciekłego 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu: objętość pseudokomórki elementarnej $V = 1\,072.0 \text{ \AA}^3$; $V_F = 172.0 \text{ \AA}^3$; $N_l = 2.3$ dla $k = 63\%$; zaznaczono obszary i promienie sfer koordynacyjnych

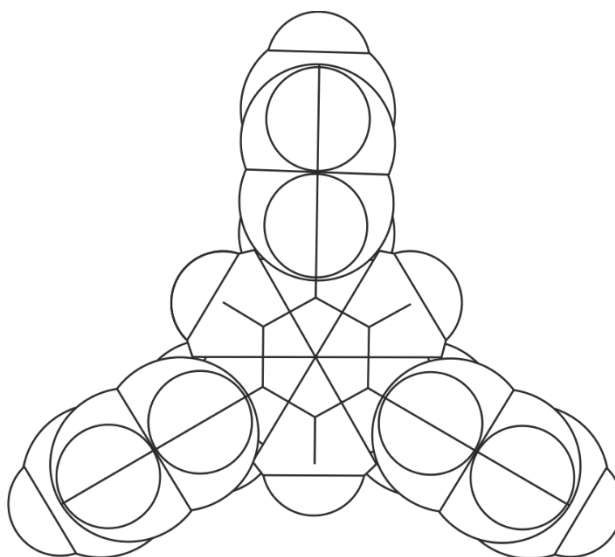
11. WYZNACZANIE DWÓJKOWYCH KORELACJI RADIALNYCH ATOMÓW I MOLEKUŁ W 1,3,5-TRIFENYLOBENZENIE

Do badania struktury uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w 1,3,5-trifenylobenzenie zastosowano, podobnie jak w analizie poprzednich związków chemicznych (1,3,5-trimetylobenzen, 1,3,5-trichlorobenzen, 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen) metodę szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS). Trudne i czasochłonne pomiary dyfrakcyjne przeprowadzono w temperaturze $T = 453\text{ K}$ przy użyciu specjalnego układu termostatującego, opisanego w rozdziale czwartym.

Do analizy konformacyjnej badanego układu molekularnego zastosowano (podobnie jak w przypadku powyższych związków) zmodyfikowaną metodę redukcji, czyli metodę całkowitej funkcji struktury Bluma i Nartena.

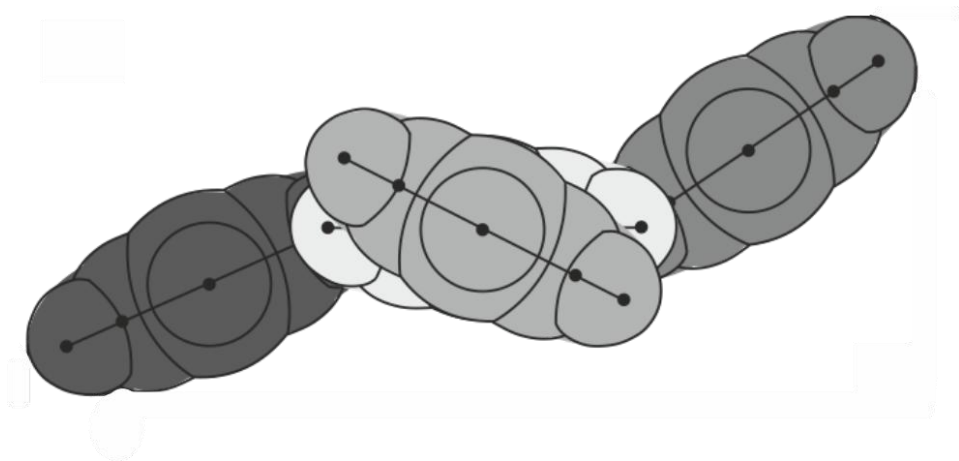
11.1. Ustalanie konformacji 1,3,5-trifenylobenzenu metodą całkowitej funkcji struktury

Molekuła 1,3,5-trifenylobenzenu $C_{24}H_{18}$ składa się z pierścienia benzenowego centralnego, do którego w położeniach 1,3,5 dołączone są trzy kolejne pierścienie fenyłowe (rys. 78).



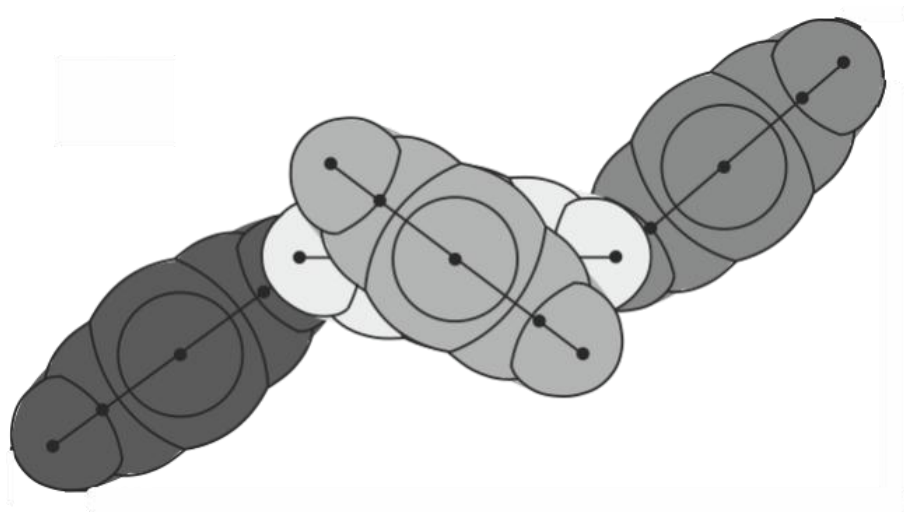
Rys. 78. Molekuła 1,3,5-trifenylobenzenu: widać pierścień benzenowy centralny (widok z góry)

Istnieją dwa poglądy na konformację 1,3,5-trifenylobenzenu, różniące się wartościami kątów skręcenia pierścieni fenylowych (względem centralnego). Według Faraga [19] w tym związku chemicznym kąty te wynoszą: $+34^\circ, -27^\circ, +24^\circ$. Na podstawie tych danych oraz wartości promieni van der Waalsa dla atomów węgla i wodoru wyrysowano model molekuly 1,3,5-trifenylobenzenu $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (rys. 79).



Rys. 79. Konformacja 1,3,5-trifenylobenzenu ustalona na podstawie wyników badań Faraga

Drugi pogląd na konformację tego związku chemicznego prezentują Lin i Williams. Według nich kąty skręcenia pierścieni fenylowych wynoszą odpowiednio: $40.7^\circ, -37.2^\circ, 36.1^\circ$ [17]. Na podstawie tych danych skonstruowano alternatywny model molekuly van der Waalsa 1,3,5-trifenylobenzenu (rys. 80).

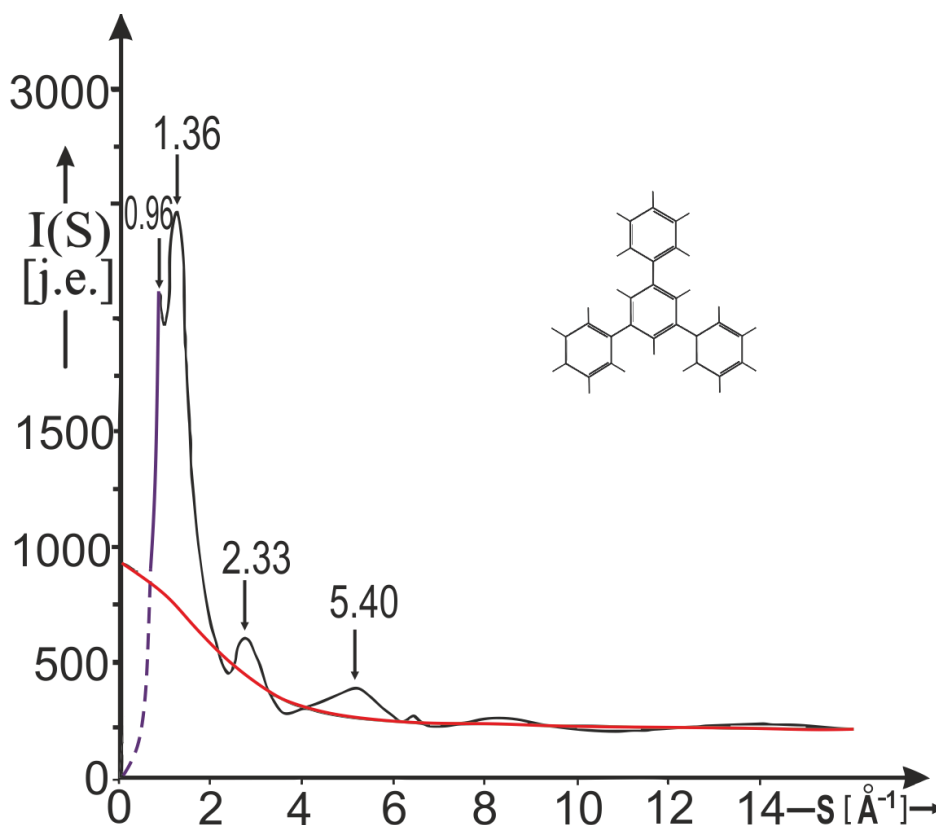


Rys. 80. Konformacja 1,3,5-trifenylobenzenu ustalona na podstawie wyników pomiarowych Lina i Williamsa

W niniejszej pracy podjęto próbę rozszyfrowania konformacji 1,3,5-trifenylobenzenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej i analizy Fouriera, a tym samym rozstrzygnięcia, który z powyższych zaproponowanych modeli tej molekuly jest słuszny. Ustalenie konformacji ma podstawowe znaczenie dla dalszej analizy wzajemnych ułożeń molekuł.

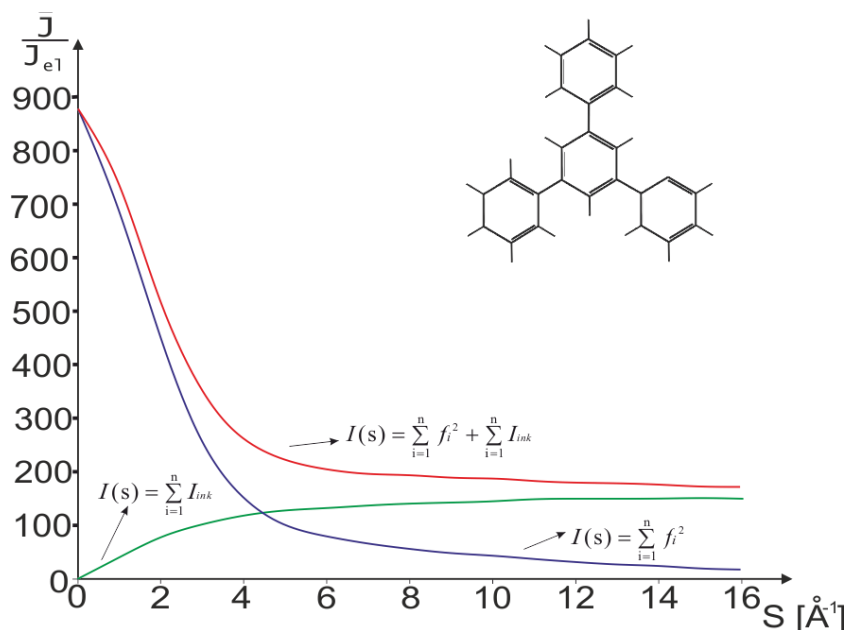
Funkcja kąтового rozkładu natężenia promieniowania rozpraszanego na badanej cieczy została wyznaczona w szerokim zakresie kątowym $6^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$. Niskokątową część tej funkcji ekstrapolowano (podobnie jak w przypadku wszystkich badanych związków) do początku układu współrzędnych, co zaznaczono na rysunku 81 linią przerywaną. Teoretyczna krzywa całkowitego natężenia rentgenowskiego promieniowania rozpraszanego w gazie oznaczona została kolorem czerwonym. Funkcja doświadczalna $I(S)$ [j.e.] (rys. 81) dla dużych kątów rozpraszania przestaje oscylować wokół funkcji gazowego rozpraszania. W otrzymanej funkcji rozkładu natężenia uwzględnione zostały poprawki korekcyjne na polaryzację, absorpcję oraz tło (rozd. 5). Funkcja $I(S)$ [j.e.] dla dużych kątów rozpraszania przestaje oscylować wokół funkcji gazowego rozpraszania. Zachodzi więc następująca relacja:

$$S \rightarrow \infty, \Rightarrow \frac{\sin(Sr)}{Sr} \rightarrow 0 \wedge I(S) \rightarrow N \sum_{i=1}^n f_i^2. \quad (88)$$



Rys. 81. Doświadczalna unormowana funkcja natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego dla 1,3,5-trifenylobenzenu

Rozkład teoretycznej funkcji gazowego rozpraszania dla 1,3,5-trifenylobenzenu na dwie składowe natężenia przedstawia rysunek 82.

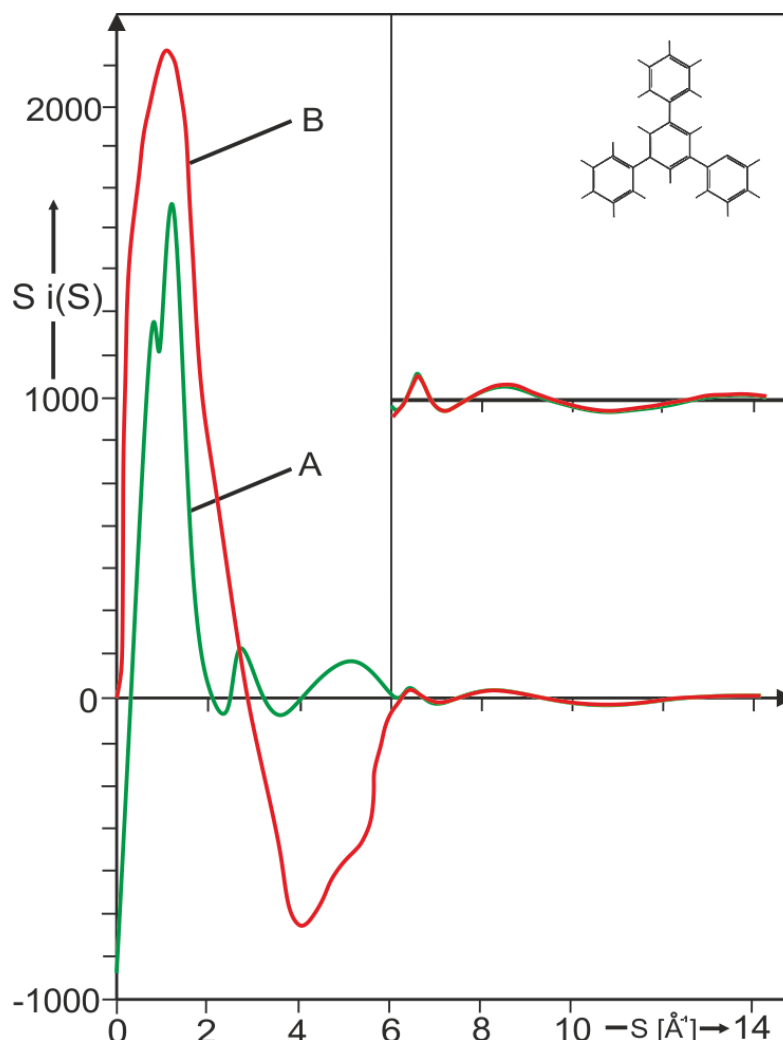


Rys. 82. Rozkład teoretycznej funkcji gazowego rozpraszania dla 1,3,5-trifenylobenzenu (linia czerwona) na dwie składowe natężenia: koherentnego (krzywa niebieska) i niekoherentnego (linia zielona)

Doświadczalne wartości natężenia promieniowania rozpraszanego zostały wyrażone w jednostkach elektronowych przy zastosowaniu czynnika normującego wyznaczonego metodą Normana [166] i Krogh-Moe [167]. Praktycznie współczynnik normujący wyznaczono na podstawie porównania natężeń doświadczalnej funkcji z odpowiednią funkcją gazowego rozpraszania obliczoną teoretycznie (rozdz. 8): $I_e(S) = K I(S)$. Znalezienie wartości czynnika liczbowego K umożliwiło podniesienie wykresu doświadczalnej funkcji natężenia rozpraszanego na tej cieczy do wysokości krzywej teoretycznej rozpraszania gazowego względem osi odciętych (rys. 81).

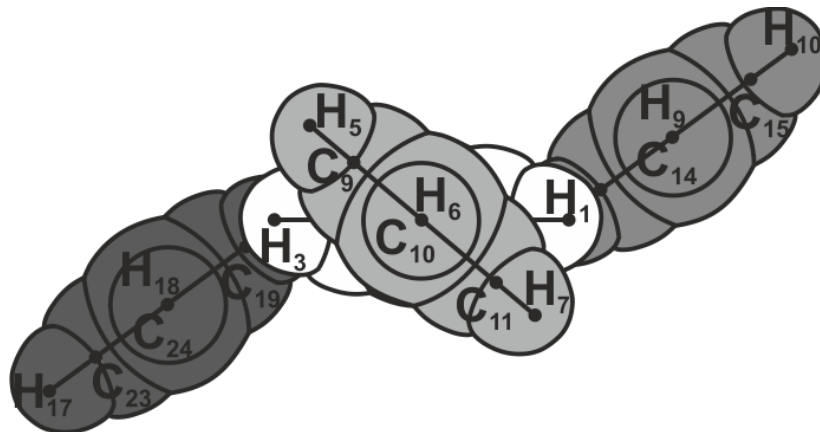
W celu przeprowadzenia analizy konformacyjnej 1,3,5-trifenylobenzenu, wyznaczono molekularną funkcję Debye'a (rys. 83) na podstawie wzoru:

$$i_m(S) = \left[f_{C_6H_5} + 3 f_{CH} + 3 f_C \right]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s} \sum_{i \neq j} f_i f_j \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right] \quad (89)$$



Rys. 83. Eksperymentalna interferencyjna funkcja zredukowanego natężenia $S i(S) \exp(-\alpha^2 S^2)$ /krzywa A/ i molekularna funkcja Debye'a $S i_m(S)$ /krzywa B/ dla 1,3,5-trifenylobenzenu

Ustalenie konformacji 1,3,5–trifenylobenzenu okazało się bardzo trudnym zadaniem. W analizie konformacyjnej założono model badanej molekuly (rys. 84) na podstawie danych rentgenowskich dla kryształów związków organicznych (odległości międzyatomowe, kąty skręcenia, długości promieni atomowych van der Waalsa) oraz wybrano próbne wartości odległości międzyjądrowych \bar{r}_{ij} .

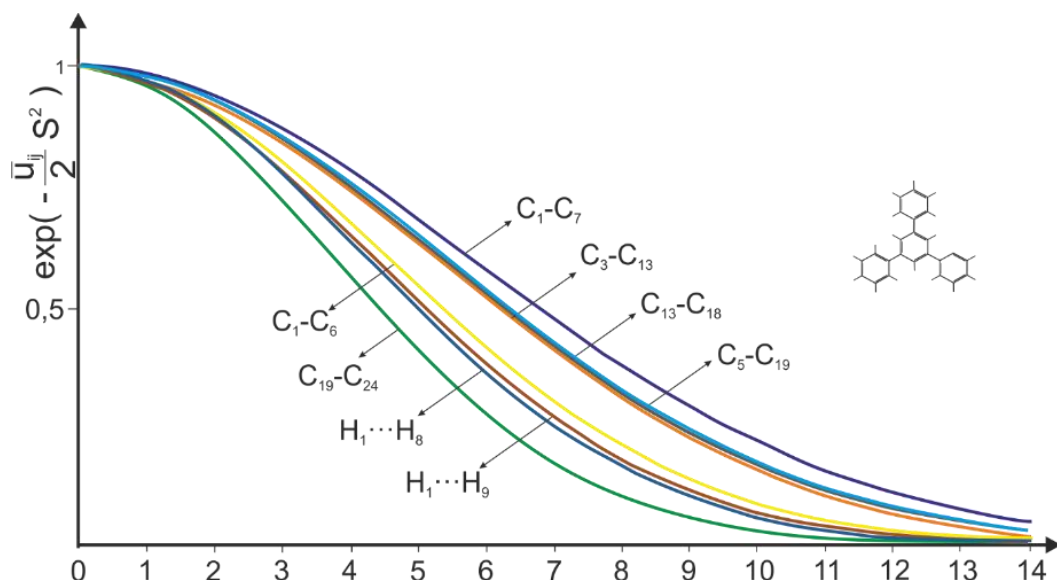


Rys. 84. Założony model molekuly 1,3,5–trifenylobenzenu

Idea przewodnia, która przyświecała rozwiązaniu tej struktury polegała na wyznaczeniu odległości charakterystycznych (różnicujących). Do takich odległości zaliczono: $C_1 - C_7, C_3 - C_{13}, C_5 - C_{19}$ oraz stanowiące osnowę molekuly, czyli pierścień centralny: $C_1 - C_2, C_1 \cdots C_3, C_1 \cdots C_4$ (rozd. 1, rys. 5). Wartości tych odległości porównano następnie z wynikami prac innych autorów [17, 19]. Takie podejście miało na celu także uzyskanie odpowiedzi na pytanie dotyczące deformacji centralnego pierścienia aromatycznego wywołanej przez podstawienie trzech grup fenylowych w położeniach 1, 3 i 5.

Na podstawie równania (89) otrzymano różne teoretyczne funkcje rozpraszania, które porównano z funkcją eksperymentalną interferencyjną (rys. 83). Na drodze żmudnych dopasowań uzyskano funkcję teoretyczną, która najlepiej zgadzała się z doświadczalną i zgodnie z kryterium Nartena $i(S) \approx i_m(S)$, dla wartości $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ uznano ją za funkcję prawidłową.

Wartości odległości r_{ij} oraz średnich amplitud drgań atomów \bar{u}_{ij} (rys. 85) są charakterystycznymi dla molekuły 1,3,5-trifenylobenzenu.



Rys. 85. Wykładnicze funkcje czynników temperaturowych dla charakterystycznych typów par atomów dla molekuły 1,3,5-trifenylobenzenu

Wyniki obliczeń wartości poszczególnych inkrementów objętości atomów i grup funkcyjnych dla molekuly 1,3,5-trifenylobenzenu zebrano w tabeli 16.

Tabela 16
Wartości inkrementów objętości dla molekuly 1,3,5-trifenylobenzenu $C_6H_3-(C_6H_5)_3$

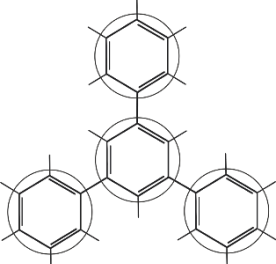
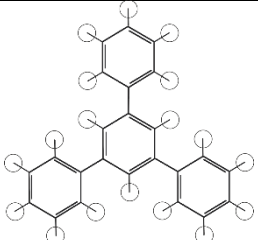
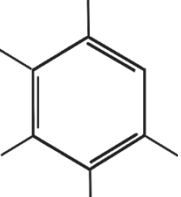
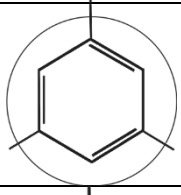
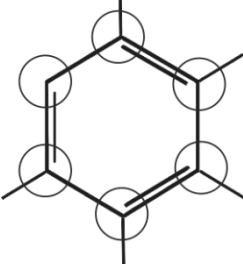
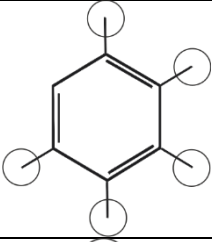
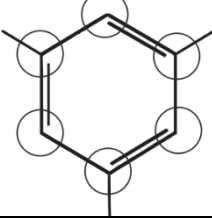
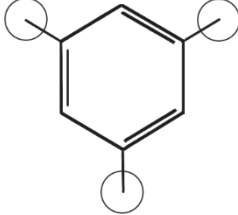
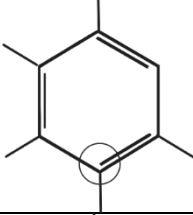
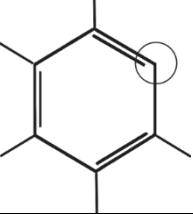
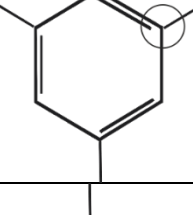
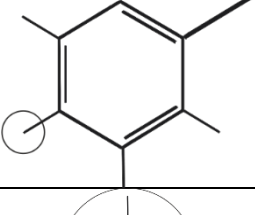
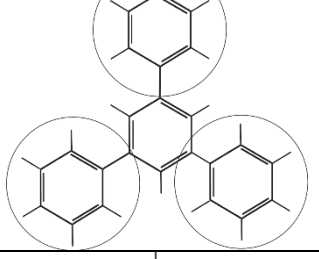
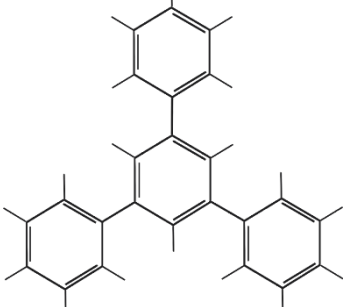
Atom /grupa atomów/	Objętość [\AA^3]	Inkrement
Wszystkie atomy węgla w molekule	$\Delta V_{C_{24}} = 294.04$	
Wszystkie atomy wodorów w molekule	$\Delta V_{H_{18}} = 21.15$	
Objętość grupy C_6H_5	$\Delta V_{C_6H_5} = 81.98$	
Objętość grupy C_6H_3	$\Delta V_{C_6H_3} = 69.24$	
Objętość węgla w grupie C_6H_5	$\Delta V_{C_6} = 76.11$	
Objętość wodoru w grupie C_6H_5	$\Delta V_{H_5} = 5.87$	
Objętość węgla w grupie C_6H_3	$\Delta V_{C_6} = 65.72$	

Tabela 16 (c. d)Wartości inkrementów objętości dla molekuly 1,3,5-trifenylobenzenu $C_6H_3-(C_6H_5)_3$

Atom /grupa atomów/	Objętość [\AA^3]	Inkrement
Objętość wodoru w grupie C_6H_3	$\Delta V_{H3} = 3.52$	
Objętość pojedynczego węgla w grupie C_6H_5	$\Delta V_C = 13.55$	
Objętość węgla środkowego w grupie C_6H_5	$\Delta V_C = 8.61$	
Objętość węgla bocznego w grupie C_6H_3	$\Delta V_C = 13.30$	
Objętość pojedynczego wodoru w grupie C_6H_5	$\Delta V_H = 1.17$	
Objętość grupy $(C_6H_5)_3$	$\Delta V_{(C_6H_5)_3} = 245.94$	
Objętość trifenylobenzenu $C_6H_3(C_6H_5)_3$	$\Delta V_{C_6H_3(C_6H_5)_3} = 315.18$	

Odległości charakterystyczne dla molekuly 1,3,5–trifenylobenzenu zebrano w tabeli 17. Wyznaczone odległości wewnątrz-molekularne w porównaniu z odpowiednimi wynikami uzyskanymi przez Lina i Williamsa mieszczą się w granicach niepewności pomiarowych ($\Delta r \in <0.01 \div 0.02> \text{Å}$). Ujemny efekt indukcyjny grup fenylowych w molekule 1,3,5–trifenylobenzenu prowadzi do skrócenia długości wiązań między następującymi atomami węgla w pierścieniu benzenowym centralnym:

$C_1 - C_2 \equiv C_3 - C_4 \equiv C_5 - C_6 = 1.37 \pm 0.01 \text{ Å}$. Taka wartość dla tych wiązań została zadana w trakcie fitowania funkcji $i(S)^{\text{exp}}$ do funkcji $i_m(S)$ w zakresie wektora falowego $S \geq 5 \text{ Å}^{-1}$.

Tabela 17
Odległości wewnątrz-molekularne dla 1,3,5–trifenylobenzenu

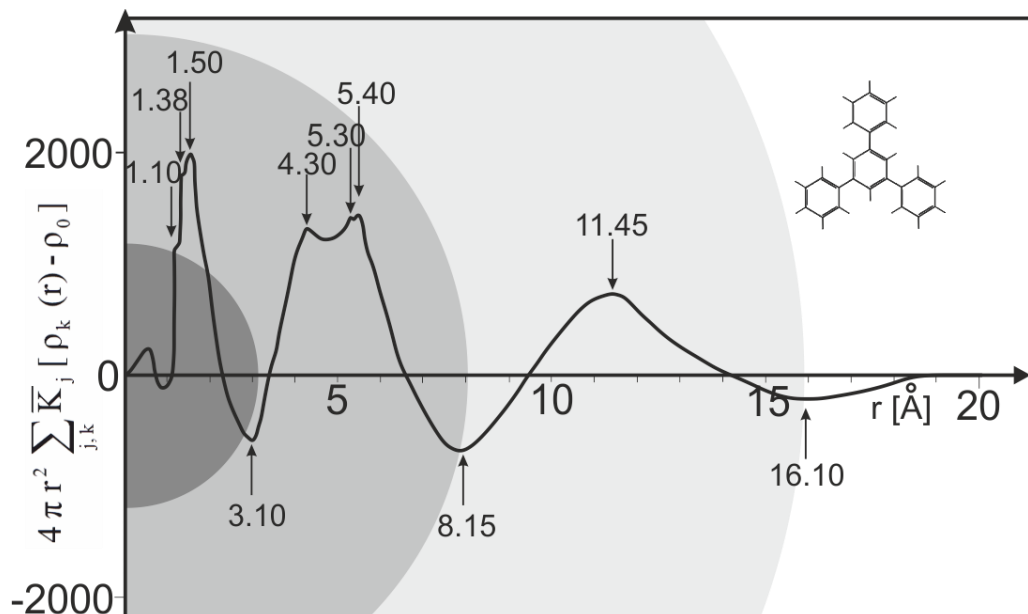
Lp.	Typ wiązania	\bar{r} [Å]
1	$C_2 - H_1$	1.10
2	$C_1 - C_2$	1.37
3	$C_1 - C_7$	1.49
4	$C_3 - C_{13}$	1.50
5	$C_5 - C_{19}$	1.50
6	$C_1 \cdots C_3$	2.38
7	$C_1 \cdots C_4$	2.73

11.2. Całkowa analiza Fouriera funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozpraszanego dla 1,3,5–trifenylobenzenu

Funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej, określoną równaniem /rozd. 3.3, równanie (35)/, otrzymano po przeprowadzeniu analizy Fouriera unormowanej funkcji kąтового rozkładu natężenia promieniowania rozpraszanego. Numeryczne obliczenia całki występującej we wzorze (35) przeprowadzono metodą Simpsona przy zastosowaniu programów komputerowych, napisanych specjalnie dla potrzeb rentgenowskiej analizy strukturalnej materii miękkiej [89, 90]. Obliczoną funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla 1,3,5–trifenylobenzenu przedstawia rysunek 86. Wartości liczbowe funkcji $4\pi r^2 \sum_{j,k} K_j \rho_k(r) - \rho_0$, określonej równaniem (35) obarczone są niepewnością pomiarową, której wartość względną oszacowano na około $\pm 5\%$.

Analiza przebiegu różnicowej funkcji rozkładu radialnego (rys. 86) pozwoliła na określenie przestrzennej geometrycznej struktury molekuly, jak i ustalenie modelu oddziaływań międzymolekularnych. Pierwszego maksimum dla $r \approx 0.50 \text{ \AA}$ nie można objaśnić eksperymentalnie. Maksimum to jest wynikiem przybliżeń dokonanych przy numerycznych obliczeniach wartości funkcji rozkładu radialnego. W molekule 1,3,5-trifenylobenzenu wzajemna odległość środków poszczególnych atomów nie może być mniejsza od $r = (1.10 \pm 0.01) \text{ \AA}$ ($C_2 - H_1$). Drugie i trzecie maksimum na funkcji radialnej odpowiadające odległościom $r = (1.38 \pm 0.01) \text{ \AA}$ ($C_1 - C_2$) oraz $r = (1.50 \pm 0.01) \text{ \AA}$ ($C_3 - C_{13}$) pochodzą wyłącznie od interferencji promieniowania rentgenowskiego rozpraszanego wewnątrz molekuly badanej.

W zakres pierwszej sfery koordynacyjnej, na funkcji rozkładu radialnego (rys. 86) wchodzi trzy maksima składowe: $(4.30 \pm 0.10) \text{ \AA}$; $(5.30 \pm 0.15) \text{ \AA}$; $(5.40 \pm 0.15) \text{ \AA}$, powstające wskutek interferencji międzymolekularnej. Zastosowanie w eksperymencie dyfrakcyjnym krótkofalowego promieniowania rentgenowskiego pochodzącego z anody lampy molibdenowej umożliwiło uchwycenie różnic w podwyższonej gęstości elektronowej w obszarze pierwszej sfery koordynacyjnej. Zakresy poszczególnych sfer koordynacyjnych na rysunku 86 odpowiadają położeniom kolejnych minimów funkcji radialnej.



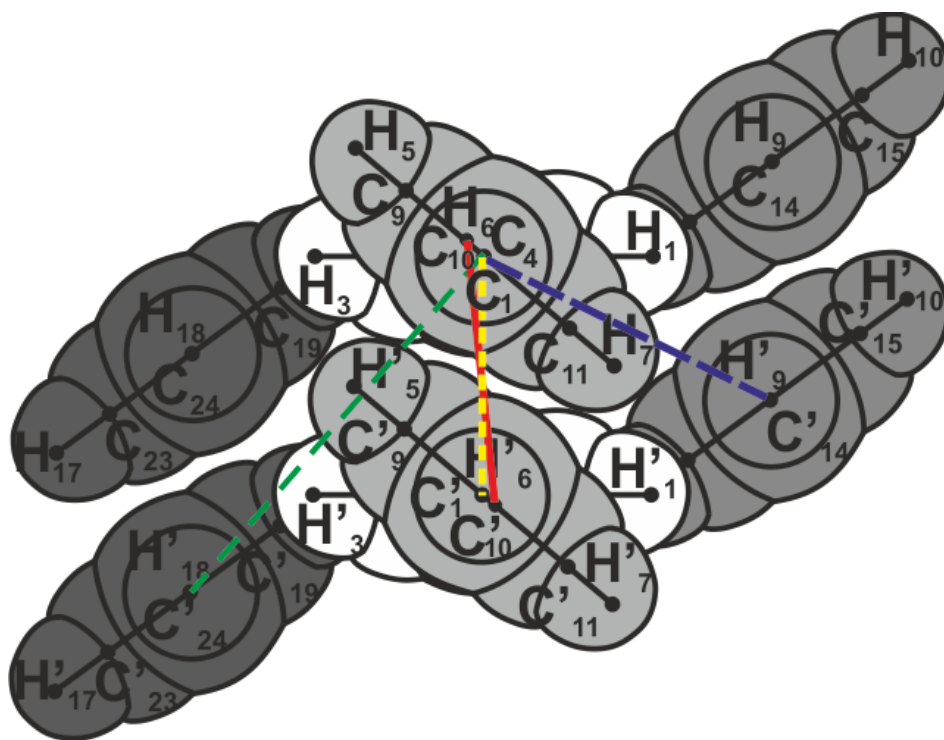
Rys. 86. Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej obliczona dla ciekłego 1,3,5-trifenylobenzenu. Zakresy sfer koordynacyjnych: pierwsza sfera: $< 3.10; 8.15 > \text{ \AA}$; druga sfera: $< 8.15; 16.10 > \text{ \AA}$

Interpretację modelową dotyczącą ułożeń molekuł w pierwszej sferze koordynacyjnej dla badanego związku przedstawiają tabela 18 i rysunek 87.

Tabela 18
Interpretacja położenia maksimum na funkcji radialnej w pierwszej sferze koordynacyjnej dla 1,3,5–trifenylobenzenu

Lp.	Maksimum [Å]	Odległość [r]
1	4.30	$C_1 \cdots C'_1$
2	5.30	$C_1 \cdots C'_{24}$
3	5.40	$C_4 \cdots C'_{14}$

Sumaryczna interferencja promieniowania rozpraszanego na asocjacie utworzonym przez dwie molekuly 1,3,5–trifenylobenzenu (rys. 87) przyczynia się do wystąpienia trzech charakterystycznych maksimum na różnicowej funkcji radialnej gęstości elektronowej przy wartościach: 4.30 Å, 5.30 Å i 5.40 Å.



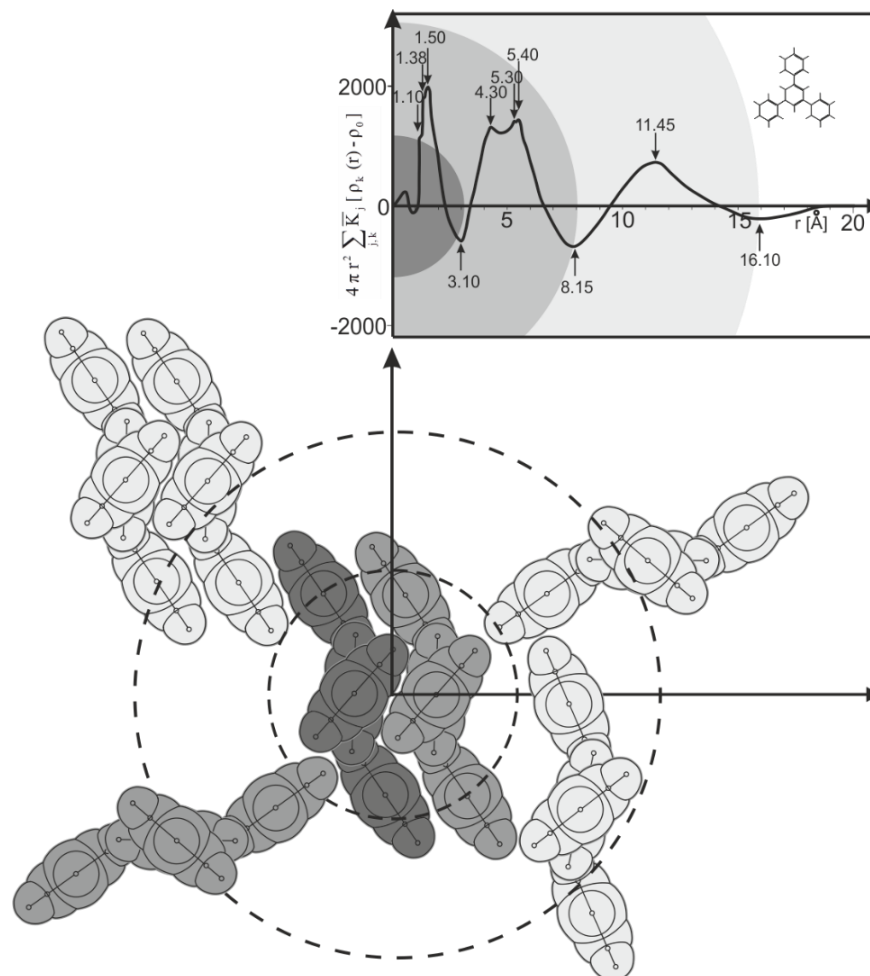
Rys. 87. Charakterystyczne średnie odległości międzymolekularne w modelu agregatu złożonego z dwójkowych molekuł 1,3,5–trifenylobenzenu: kolor żółty oznacza odległość 4.30 Å; jest to też średnia odległość między środkami pierścieni centralnych molekuł. Kolory czerwony i zielony dotyczą odległości 5.30 Å, zaś niebieski – 5.40 Å.

11.3. Pseudokomórka elementarna dla 1,3,5-trifenylobenzenu

Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska umożliwiła analizę koordynacji w ciekłym 1,3,5-trifenylobenzenu. Koordynacje te dotyczą kierunków prostopadłych do quasi równoległych względem siebie pierścieni centralnych molekuł (rys. 88). Rozważane koordynacje obejmują duże fragmenty molekuł (pierwsza sfera koordynacyjna). Wyznaczona wartość liczbowa współczynnika upakowania molekuł $\bar{k} = 0.53$ jest potwierdzeniem słuszności zaproponowanego modelu oddziaływań międzymolekularnych dla ciekłego 1,3,5-trifenylobenzenu, gdyż wartości $\bar{k} < 0.51$ zarezerwowane są dla fazy gazowej.

Istnieje znaczne prawdopodobieństwo powstawania w ciekłym 1,3,5-trifenylobenzenu zespołów molekuł tworzących lokalne agregaty. Przy czym poszczególne molekuly takiego zasocjowanego agregatu mogą występować stykając się ze sobą w bardzo bliskich wzajemnych odległościach, ułożone w zespoły dwójkowe, czwórkowe oraz o wyższej symetrii (w drugiej sferze koordynacyjnej).

Przybliżony model koordynacji w analizowanej cieczy organicznej (rys. 88) – podobnie jak w przypadku poprzednich badanych trój pochodnych benzenu – udało się sprowadzić do dwójkowych korelacji radialnych molekuł, tworzących lokalne zespoły powtarzające się mniej lub bardziej regularnie w przestrzeni.



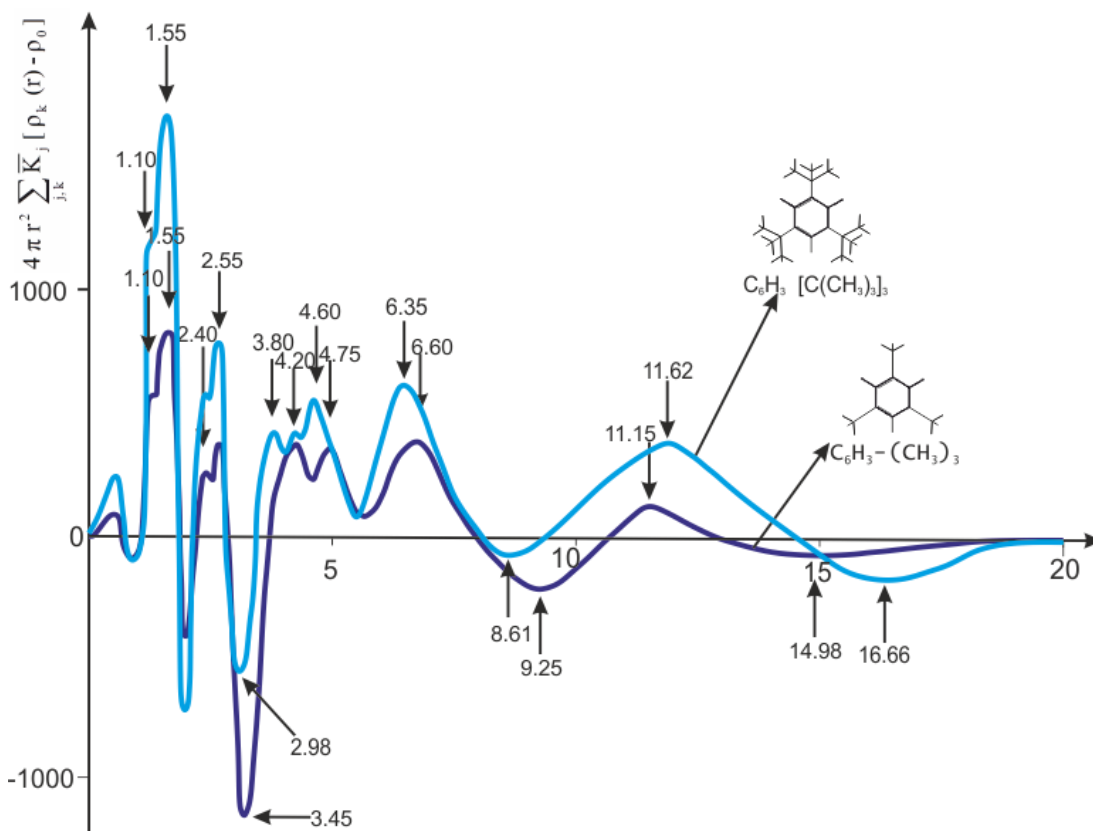
Rys. 88. Przybliżony model koordynacji w ciekłym 1,3,5-trifenylobenzenu: objętość pseudokomórki elementarnej $V = 652 \text{ \AA}^3$; $V_F = 277.8 \text{ \AA}^3$; $N_I = 1.1$ dla $k = 53\%$; zaznaczono zakresy (na funkcji radialnej) i promienie sfer koordynacyjnych (na modelu)

12. DYSKUSJA NAD WYNIKAMI BADAŃ

Dla wyjaśnienia otrzymanych rezultatów – po przeanalizowaniu różnych modeli lokalnej struktury cieczy – przyjęto, że w badanych związkach chemicznych, należących do szeregu homologicznego trójpo pochodnych benzenu $C_6H_3 - R_3$ występują zespoły dwójkowe molekuł. Przyjęte modele oddziaływań molekularnych i asocjacji molekuł potwierdzają eksplikację ważnej tezy. Mianowicie, znaczna część całkowitej energii układu wielu molekuł w ogólnym przypadku pochodzi od oddziaływań między parami molekuł. Zakładając addytywność oddziaływań par molekuł wyznaczono dwuparametrowy potencjał Lennarda-Jonesa (12–6).

12.1. Analiza porównawcza uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w badanych trójpo pochodnych benzenu

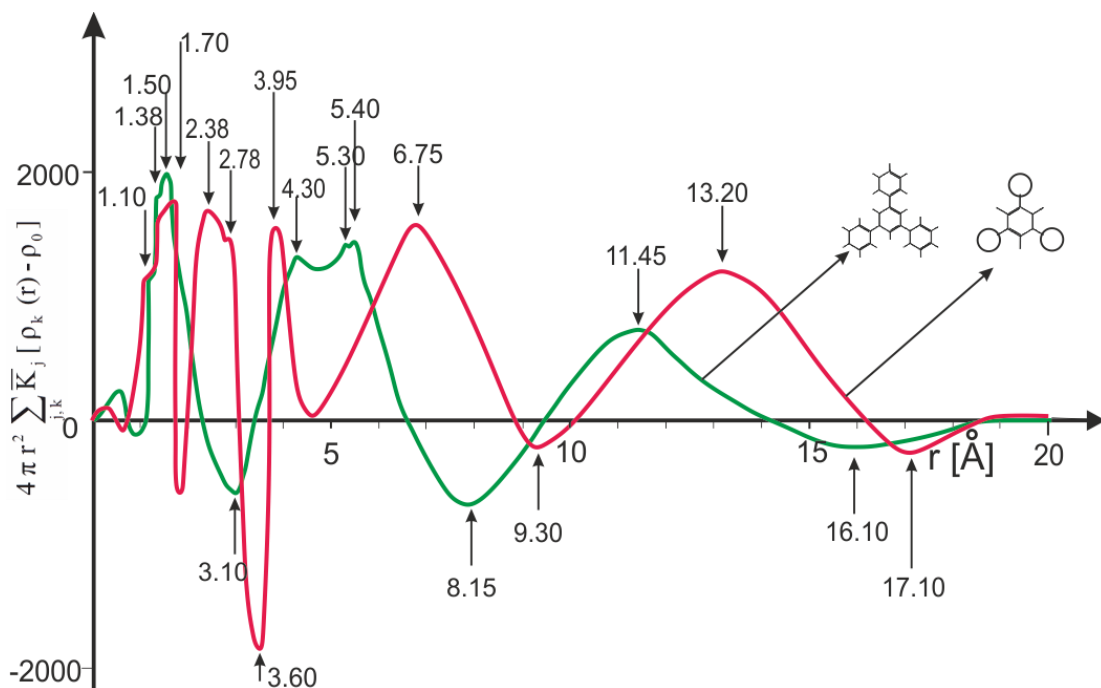
Porównawcza rentgenowska analiza strukturalna badanych złożonych układów molekularnych w fazie ciekłej umożliwiła znalezienie pewnych prawidłowości w strukturze uporządkowania bliskiego zasięgu dla szeregu homologicznego trójpo pochodnych benzenu. Rysunek 89 ilustruje przebiegi zmienności różnicowych funkcji radialnych gęstości elektronowej dla badanych związków aromatyczno-alifatycznych. Maksima tych funkcji, które pochodzą od interferencji wewnątrzmoлекуlarnych (między parami atomów) w 1,3,5-trimetylobenzenie i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenie odpowiadają średnim wartościom odległości mieszczącym się w przedziale określoności $\bar{r} \approx < 1.10; 3.60 > \text{Å}$.



Rys. 89. Przebiegi zmienności funkcji radialnych dla związków aromatyczno-alifatycznych

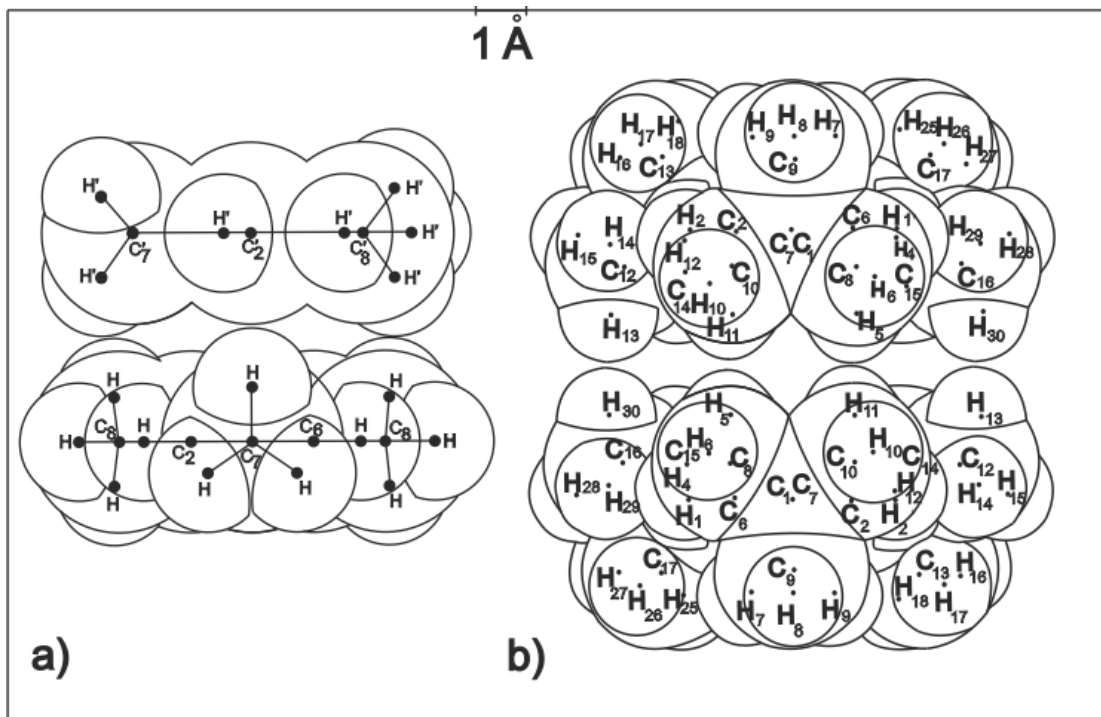
Obliczone i wyznaczone z funkcji różnicowych radialnych średnie promienie pierwszych sfer koordynacyjnych: dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu i dla 1,3,5-trimetylobenzenu mają modelową interpretację: odpowiednio $\bar{R}_l = 6.35 \text{ \AA} \equiv C_1 \cdots C_1'$ – odległość między węglami aromatycznymi dwóch sąsiednich molekuł (rys. 76); $\bar{R}_l = 6.60 \text{ \AA} \equiv C_8 \cdots C_8'$ – odległość między atomami węgla grup metylowych w ułożeniu płasko-równoległym (rys. 51). Wartości średnich promieni sfer koordynacyjnych na różnicowych funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla badanych węglowodorów aromatyczno-alifatycznych (rys. 89) określają zatem jednoznacznie przestrzenne aranżacje (ułożenia i orientacje) molekuł tych struktur. Parametr porządku dla badanych układów aromatyczno-alifatycznych wynosi około 15.00 \AA dla 1,3,5-trimetylobenzenu i około 16.70 \AA dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu.

Wspólną cechą funkcji radialnych dla związków aromatycznych trój pochodnych benzenu (rys. 90) jest fakt, że w zakresie odległości $\langle r \rightarrow 1.10 \div \{1.10, 3.60\} \text{ \AA}$ występujące piki są wynikiem dyfrakcji wewnątrzcząsteczkowej. Średnie promienie sfer koordynacyjnych dla 1,3,5-trichlorobenzenu i 1,3,5-trifenylobenzenu mają jednoznaczną interpretację fizyczną: odpowiednio $\bar{R}_l = 3.95 \text{ \AA} \equiv C_1 \cdots C_5'$ – odległość między węglami aromatycznymi dwóch sąsiednich molekuł (rys. 60); $\bar{R}_l = 5.40 \text{ \AA} \equiv C_4 \cdots C_{14}'$ – odległość między atomami węgla w ułożeniu płasko-równoległym (rys. 87). Parametr porządku dla 1,3,5-trichlorobenzenu wynosi około 17.10 \AA i w przybliżeniu 16.10 \AA dla 1,3,5-trifenylobenzenu.



Rys. 90. Przebiegi zmienności funkcji radialnych dla związków aromatycznych trój pochodnych benzenu

W analizie koordynacji badanych ciekłych trójpo pochodnych benzenu (rys. 91) rozważamy duże fragmenty molekuł w pierwszej sferze koordynacyjnej. Koordynacje dotyczą kierunków prostopadłych do quasi równoległych względem siebie pierścieni fenylowych molekuł.



Rys. 91. Porównanie koordynacji w związkach aromatyczno-alfatycznych: 1,3,5-trimetylobenzenie (a) i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenie (b)

Kolejne średnie najmniejsze, najczęściej powtarzające się, wzajemne odległości między molekułami (tabele 7, 10, 15, 18) dla badanych cieczy określone są przez rozkłady radialne gęstości elektronowej. W konstrukcji modelowych przybliżeń struktur cieczy (rysunki 52, 61, 77, 88) właśnie te najmniejsze odległości należy szczególnie uwzględnić. Odpowiadają one, zgodnie z teorią rozpraszania promieni rentgenowskich przez ciecze, uporządkowaniu bliskiego zasięgu i wskazują większe prawdopodobieństwo występowania uprzywilejowanych odległości między środkami najbliższych rozpatrywanych molekuł.

Jak wynika z analizy porównawczej rozkładów radialnych (rysunki 89 i 90), w badanych cieczach występują płaskorównoległe ułożenia molekuł, w których molekuły stykają się ze sobą powierzchniami lub krawędziami. Co więcej, najbliższe wzajemne ułożenia molekuł badanych trójpo pochodnych benzenu (niezależnie od grup funkcyjnych dołączonych do pierścienia fenyłowego) mamy w przypadku kiedy molekuły leżą płasko jedna nad drugą w odległościach wyznaczonych z funkcji radialnych. Molekuły analizowanych związków ułożone są w stosy jedne nad drugimi. Szerokokątowa analiza rentgenowska potwierdziła zakładane przesłanki, zgodnie z twierdzeniem podanym przez Daszewskiego [123], że problem ułożenia molekuł należało ograniczyć do dwu sąsiadujących molekuł.

Istnienie w badanych cieczach pierwszej i drugiej sfery koordynacyjnej jest potwierdzeniem idei Bernala, który je zdefiniował [186, 187]. Bernal skonstruował geometryczne modele dla struktur prostych cieczy [188, 189]. Do pierwszej sfery zaliczył on obszar obejmujący liczbę równoważnych, najbliższych sąsiadów, tak zwaną liczbę koordynacyjną molekuly centralnej. Drugiej sferze przyporządkował Bernal obszar zawierający najbliższe molekuly, leżące na zewnątrz pierwszej sfery koordynacyjnej [190].

Z analizy najprostszycch możliwych wariantów wzajemnego ułożenia molekuł w badanych przeze mnie cieczach i porównania ich z przebiegami funkcji radialnych gęstości elektronowej wynika, że:

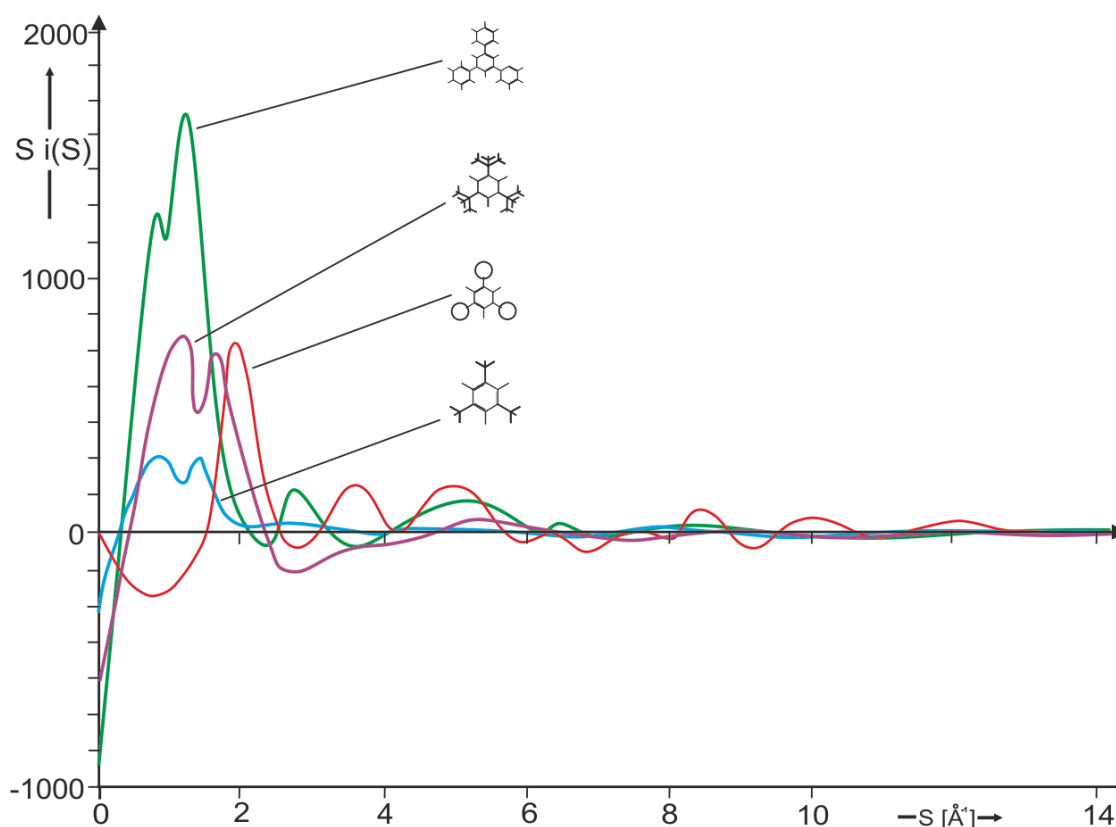
- 1,3,5-trimetylobenzen i 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzen mają podobne do siebie rozkłady radialne, a tym samym mają, z dużym prawdopodobieństwem, zbliżone charakterem lokalne uporządkowania;
- uporządkowanie bliskiego zasięgu badanych związków, czyli struktura lokalna ciekłych trójpochođnych benzenu składa się z molekuł zorientowanych wzajemnie płasko równolegle;
- grupy funkcyjne dołączone do pierścienia fenyłowego:
 - CH_3 , -Cl, - $[C(CH_3)_3]_3$,
 - (C_6H_5) narzucają ograniczenia steryczne w wzajemnym lokalnym ułożeniu molekuł;
- liczba sąsiadów równolegle usytuowanych maleje w obszarze pseudokomórki elementarnej od $\bar{N}_1 = 5.2$ dla 1,3,5-trimetylobenzenu, poprzez $\bar{N}_1 = 2.3$ dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu, do jednego ($N_1 \approx 1.2$) dla 1,3,5-trichlorobenzenu i 1,3,5-trifenylobenzenu;
- rozmiary średnich sfer koordynacyjnych dla związków aromatyczno-alifatycznych $\langle \bar{R}_1 \rightarrow 6.35 \div 6.60 \rangle \text{ \AA}$ są większe od średnich sfer koordynacyjnych związków aromatycznych trójpodstawionych / -Cl₃, - $(C_6H_5)_3$ / $\langle \bar{R}_1 \rightarrow \approx 4.00 \div 5.40 \rangle$;
- gęstość makroskopowa i gęstość elektronowa niewiele różnią się w badanych cieczach i nie mają istotnego wpływu na różnice rozkładów kątowych natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego, a także funkcji radialnych.

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że wyjątek stanowi w grupie badanych związków 1,3,5-trichlorobenzen. Gęstość makroskopowa tego związku jest uderzająco duża: $d = 1.454 \text{ g/cm}^3$. W trakcie dociekań okazało się, iż zachodzi następująca relacja: $d \uparrow \rightarrow \bar{V}_0^{\max} \downarrow \rightarrow \bar{\rho}_0 \uparrow$ ponieważ średnia gęstość elektronowa może być też

zapisana w postaci $\bar{\rho}_0 = \sum_j^n \bar{K}_j \cdot \bar{V}_0^{\max} \supseteq$. Dla 1,3,5-trichlorobenzenu

$\bar{\rho}_0 = 0.434 \text{ el/A}^3$, podczas gdy dla 1,3,5-trimetylobenzenu wartość ta wynosi $\bar{\rho}_0 = 0.286 \text{ el/A}^3$, zaś dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu $\bar{\rho}_0 = 0.295 \text{ el/A}^3$ i $\bar{\rho}_0 = 0.278 \text{ el/A}^3$ dla 1,3,5-trifenylobenzenu.

W konsekwencji przebieg zmienności funkcji $4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j \bar{\rho}_k(r) - \rho_0$ dla 1,3,5-trichlorobenzenu różni się od funkcji radialnych dla pozostałych badanych cieczy. Co więcej, przebieg zmienności doświadczalnej funkcji interferencyjnej zredukowanego natężenia rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego $Si(S)$ dla 1,3,5-trichlorobenzenu w porównaniu z pozostałymi badanymi cieczami molekularnymi wykazuje inny przebieg (wyraźne pofalowania) w przedziale zamkniętym $S \rightarrow < 8.0; 14.5 > \text{Å}^{-1}$ (rys. 92). Widać także, że główne maksimum funkcji $Si(S)$ dla 1,3,5-trichlorobenzenu nie jest rozszczepione; w miarę oddalania się od dowolnie wybranej molekulej centralnej, uporządkowanie bliskiego zasięgu stopniowo zanika, przechodząc w sposób ciągły w nieuporządkowanie.



Rys. 92. Porównanie eksperymentalnych funkcji interferencyjnych zredukowanego natężenia dla wszystkich badanych związków

12.2. Wpływ grup funkcyjnych na geometrię pierścienia benzenowego

Stosując zmodyfikowaną metodę redukcji Bluma i Nartena podjęto próbę rozwiązania problemu deformacji pierścienia aromatycznego przez substytucję w położeniach 1, 3 i 5. Ważnym rezultatem tych analiz było wykazanie, iż silnie elektroujemne atomy chloru ($I=3.0$) w molekułe 1,3,5-trichlorobenzenu powodują wzrost długości kątów walencyjnych α , γ , γ' oraz skrócenie długości wiązań a , c , b' do wartości 1.38 Å. (rys. 58, tab. 8). Wartości długości kątów zebrano w tabeli 19.

Tabela 19

Wartości długości kątów w molekułe 1,3,5-trichlorobenzenu ustalane z wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej

Kąty wiązań	Wartość kąta [°]
$C(1) - C(2) - C(3)$	118.0
$C(6) - C(1) - C(2)$	122.0
$C(3) - C(4) - C(5)$	119.0
$C(2) - C(3) - C(4)$	122.0
$C(5) - C(6) - C(1)$	119.0
$C(4) - C(5) - C(6)$	121.0

Wielkość efektu indukcyjnego zależy od rodzaju grup funkcyjnych. W 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu trzy grupy butylowe [$C(CH_3)_3$]₃ wnoszą 48% wkładu w całkowitą powierzchnię $P_T = (12 \bar{K}_C + 27 \bar{K}_H)^2 = 9\,254 \text{ el}^2$ tej molekuły. Objętość każdej z grup funkcyjnych wynosi 74.7 Å³. Okazało się, że istnieje wpływ tych masywnych podstawników na deformację pierścienia fenyloвого (tab. 20). Warto zauważyć, iż w molekułe 1,3,5-trimetylobenzenu wkład trzech grup metylowych w ogólną powierzchnię $P_T = (3 \bar{K}_C + 9 \bar{K}_H)^2 = 637 \text{ el}^2$ wynosi około 15%.

Tabela 20

Wartości długości kątów w molekułe 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu uzyskane z wyników eksperymentu dyfrakcji rentgenowskiej

Kąty wiązań	Wartość kąta [°]
$C(1) - C(2) - C(3)$	119.8
$C(6) - C(1) - C(2)$	119.9
$C(2) - C(1) - C(7)$	119.0
$C(6) - C(1) - C(7)$	121.1
$C(3) - C(4) - C(5)$	118.7
$C(2) - C(3) - C(4)$	121.5
$C(4) - C(3) - C(11)$	117.3
$C(2) - C(3) - C(11)$	121.1
$C(5) - C(6) - C(1)$	120.1

Dyskusja nad deformacjami pierścienia aromatycznego, wywołanymi przez substytucję trzech grup funkcyjnych pozwoliła przyjąć zmienioną geometrię pierścienia aromatycznego w molekułach 1,3,5-trichlorobenzenu i 1,3,5-trifenylobenzenu oraz 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu.

Nie stwierdzono zależności: $a = f(\alpha), c = f(\gamma), b' = f(\gamma')$ między wartościami długości wiązań i kątów walencyjnych a naturą podstawników w molekułe 1,3,5-tri metylobenzenu. Okazało się, że działanie indukcyjne trzech grup metylowych odpychających elektrony, które wywołują dodatni efekt indukcyjny (+I) jest nieduże i znika w szumie niepewności pomiarowych.

12.3. Wyznaczone struktury molekularne a współczynniki upakowania

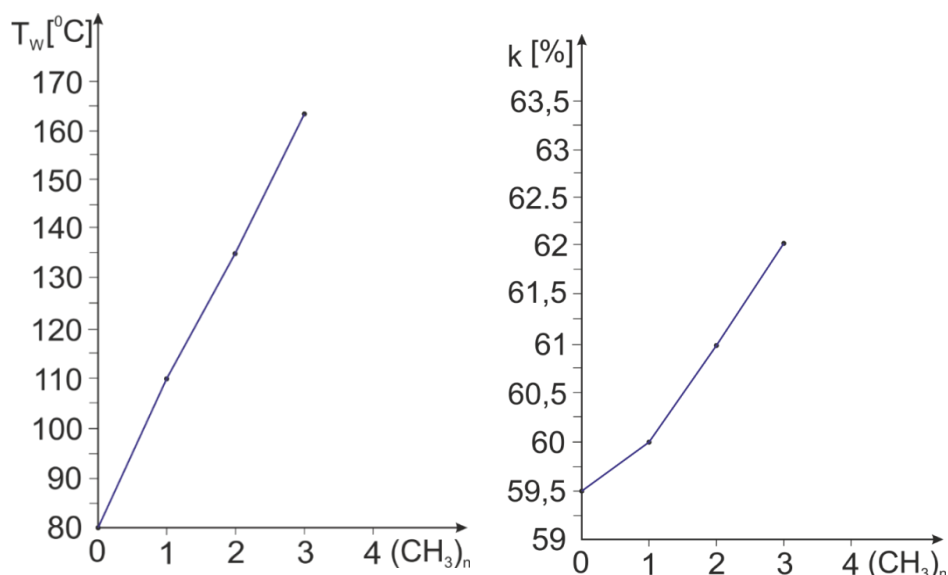
Wyznaczenie wartości współczynników upakowania miało duże znaczenie dla potwierdzenia słuszności zakładanych struktur molekularnych badanych cieczy. Interesujące okazało się porównanie średnich wartości współczynników upakowania molekuł w pseudokomórce elementarnej trójpochoдных benzenu w stanie ciekłym i w większości kryształów molekularnych. Obliczenia stopnia wypełnienia pseudokomórki elementarnej molekułami badanych związków (rysunki 52, 61, 77, 88) prowadzą do nierówności:

$$\bar{k}_c < \bar{k}_k,$$

gdzie \bar{k}_c jest średnim współczynnikiem upakowania molekuł w ciekłych trójpochoдных benzenu, a \bar{k}_k średnim współczynnikiem upakowania w kryształach organicznych. Nierówność powyższa potwierdza fundamentalne założenie, że w cieczach upakowanie i siły oddziaływania międzymolekularnego są mniejsze niż w kryształach. To jednak nie wyklucza istnienia w ciekłym 1,3,5-trichlorobenzenu oraz w 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu sił międzymolekularnych wystarczająco dużych do spowodowania deformacji molekuł.

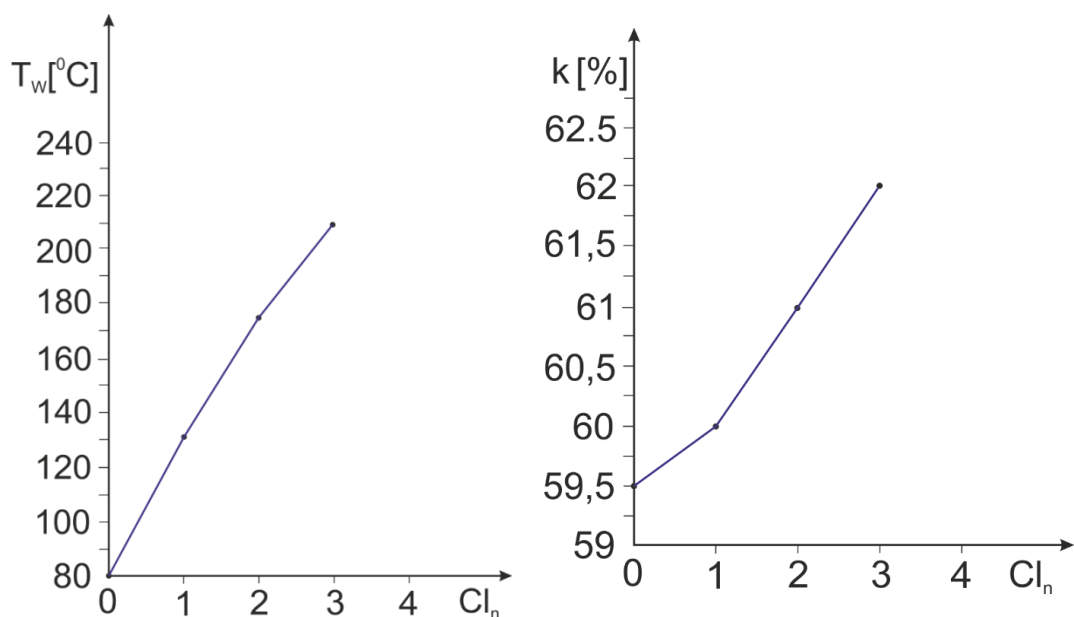
Temperatura wrzenia jest funkcją upakowania molekuł i zmienia się w szeregu homologicznym $C_6H_3 - (CH_3)_n$ (/ $n=1; 2$ w położeniach 1, 3/ i $n=3$ /w położeniach 1, 3, 5/) monotonicznie. Przyczyną tego faktu jest to, że zmienia się w tym szeregu podstawowa cecha strukturalna: liczba grup metylowych w położeniach 1, 3, 5.

Cecha ta wpływa na temperaturę wrzenia. Mianowicie, przyrostowi tej temperatury o około 35° odpowiada wzrost wartości współczynnika upakowania molekuł o około 1% (rys. 93).



Rys. 93. Temperatury wrzenia i współczynniki upakowania molekuł w szeregu homologicznym pochodnych metylowych benzenu $C_6H_3-(CH_3)_n$ ($n = 1, 2, 3$)

Temperatura wrzenia związków w szeregu homologicznym $C_6H_3-(Cl)_n$ ($n = 1; 2$ w położeniach 1, 3/ i $n = 3$ /w położeniach 1, 3, 5/) zmienia się również monotonicznie. Przyczyną tego faktu jest to, że zmienia się w tym szeregu podstawowa cecha strukturalna: liczba atomów chloru w położeniach 1, 3, 5. Cecha ta wpływa na temperaturę wrzenia. Przyrostowi tej temperatury średnio o około 43° odpowiada wzrost wartości współczynnika upakowania molekuł średnio o około 1.5% (rys. 94).



Rys. 94. Temperatury wrzenia i współczynniki upakowania molekuł w szeregu homologicznym pochodnych chlorowych benzenu $C_6H_3-Cl_n$ ($n = 1, 2, 3$)

Molekuły w badanych cieczach zajmują około 40% wolnej przestrzeni i stan taki obserwuje się w pobliżu temperatury topnienia. Jest to upakowanie bliskie strukturze krystalicznej. Wynika z tego, że wskutek ruchów cieplnych zostaje naruszone ułożenie molekuł w całej objętości, przy zachowaniu uporządkowania bliskiego zasięgu. Ten rezultat, zdaje się, potwierdzać dyslokacyjną genezę struktur ciekłych, która w warunkach przestrzeni dwuwymiarowych prowadzi do wytworzenia fazy heksatycznej.

12.4. Dyfuzja badanych molekuł

W rozdziale szóstym podano zarys teorii transportu molekularnego w cieczach. Korzystając ze zmodyfikowanego przez Drozdowskiego równania (57) w modelu Cohena i Turnbulla obliczono wartości współczynników dyfuzji dla badanych

trójpochnych benzenu. Wartości czynników eksponencjalnych $\exp\left(-\xi \frac{V_k}{V_F}\right)$

odczytano z *Tablic Funkcji* [191]. Zarówno metoda szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej, jak również model Cohena i Turnbulla zostały wykorzystane do obliczenia współczynników dyfuzji dla tych związków. Umożliwiło to analizę ruchliwości badanych molekuł. Wcześniej takie podejście wykorzystał Drozdowski do badania dyfuzji molekuł dichloroalkanów [102–107]. W tabeli 21 zestawiono wartości współczynników dyfuzji molekuł trójpochnych benzenu. Okazało się, że zasadne jest wykorzystanie formuły (57) do obliczenia współczynników dyfuzji badanych związków, ponieważ to zmodyfikowane równanie w modelu Cohena i Turnbulla uwzględnia objętość pierwszej sfery koordynacyjnej i objętość wolną cieczy. Rentgenowska analiza strukturalna w połączeniu z modelem Cohena i Turnbulla dla cieczy umożliwiła zastosowanie podstawowych pojęć z termodynamiki statystycznej: objętości swobodnej i objętości krytycznej dziury do obliczenia dyfuzji. Objętość

maksymalna do dyspozycji może być zapisana w postaci wzoru $V_0^{\max} \cong \frac{V_I}{N_I}$.

Tabela 21
Współczynniki dyfuzji molekuł $D \cdot 10^{-9}$ [m² s⁻¹] dla trójpochnych benzenu obliczone z modelu Cohena–Turnbulla

Badane ciecze	$D \cdot 10^{-9}$ [m ² s ⁻¹]
1,3,5–trimetylobenzen	2.10
1,3,5–trichlorobenzen	1.62
1,3,5–tri- <i>tert</i> -butylo-benzen	1.31
1,3,5–trifenylobenzen	1.18

Z tabeli 21 widać, że ruch molekuł staje się wolniejszy wraz ze wzrostem ich ciężaru i objętości. Nie bez znaczenia są objętości podstawników (fenyłowe: 82.0 \AA^3 , butylowe: 74.7 \AA^3 , metylowe: 18.3 \AA^3 , chlorowe: 15.9 \AA^3), które utrudniają poruszanie się molekuł. Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji dla innych cieczy są następujące: $1.75 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla Ar, $1.62 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla Xe, $1.93 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla CH_4 [192]; $4.00 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla Na [193]; $2.1 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla Sn [194]; $2.55 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ dla ThB [195]. Współczynniki dyfuzji srebra, złota i platyny w ciekłym ołowiu w temperaturze $T = 773 \text{ K}$ wynoszą od $2 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$ do $3.5 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$. Doświadczalnie wyznaczone wartości współczynnika dyfuzji dla układu Na (w Pb) $D_{\text{Na (w Pb)}}$ wahają się w granicach od $1.4 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$ do $1.8 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$. Dla większości podobnych układów współczynniki dyfuzji w zakresie temperatur $T \in \langle 600 \div 1000 \text{ K} \rangle$ zawierają się w przedziałach $(1.5 \div 10.0) \cdot 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$ [196]. Dla wody w temperaturze $T = 293 \text{ K}$ współczynnik dyfuzji wynosi $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

12.5. Potencjały Lennarda-Jonesa (12–6) dla trójpochoodnych benzenu

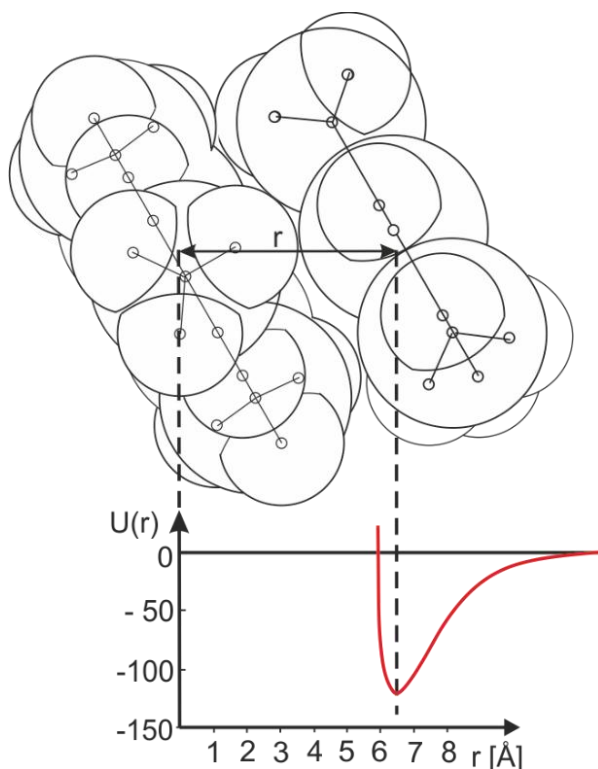
Rozprawa niniejsza dotyczy badań równowagowej struktury i korelacji molekularnych ciekłych trójpochoodnych benzenu przy zastosowaniu dyfrakcji rentgenowskiej. W związku z tym obliczono i wykreślono funkcje potencjałów Lennarda-Jonesa (12–6) dla badanych układów molekularnych.

Analiza uzyskanych danych doświadczalnych wskazuje, iż metoda dyfrakcji rentgenowskiej pozwala wnieść pożyteczny wkład w wyjaśnienie procesów oddziaływań międzymolekularnych w trójpochoodnych benzenu w fazie ciekłej. Badania rentgenowskie wszystkich analizowanych struktur molekularnych wykazały, że odległość równowagowa jest w przybliżeniu średnią najmniejszą odległością międzymolekularną, która jest promieniem pierwszej sfery koordynacyjnej. Ten ważki rezultat został wykorzystany do znalezienia związku między funkcjami radialnymi gęstości elektronowej a schematycznym przedstawieniem modeli oddziaływań międzymolekularnych (liczbą molekuł przypadającą na objętość pseudokomórki elementarnej). Wyznaczone potencjały Lennarda-Jonesa (12–6) dla badanych związków przedstawiono na rysunkach 95–98 z podaniem średnich wartości odległości równowagowych i parametrów zderzeń.

Oddziaływania bliskiego zasięgu odgrywają fundamentalną rolę w rozpatrywaniu właściwości cieczy złożonych. Struktura bliskiego uporządkowania w ciekłych trójpochoodnych benzenu zależy głównie od oddziaływań pomiędzy najbliższymi molekułami, które znajdują się w odległościach bardzo bliskich położeniu równowagi (rysunki 95–98). Położenie to odpowiada minimum na funkcji energii potencjalnej oddziaływań. Pierścienie aromatyczne dwóch sąsiednich molekuł układają się jedne nad drugimi.

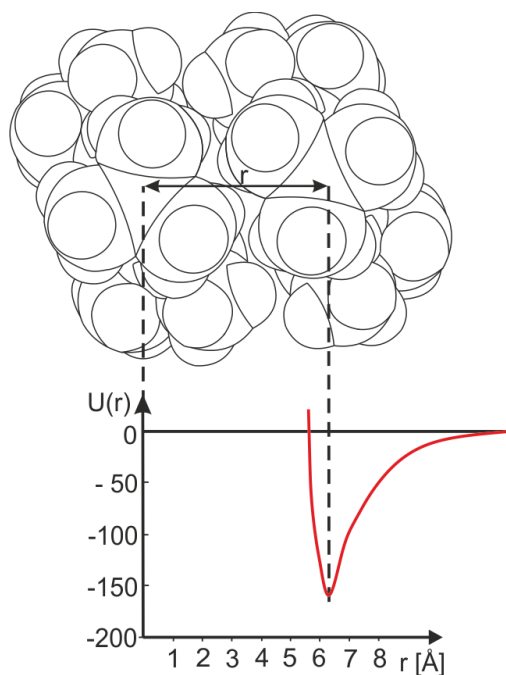
Idea wyznaczania potencjałów oddziaływania międzymolekularnego w niniejszej rozprawie sprowadzała się do wykorzystania danych empirycznych z dyfrakcji rentgenowskiej, które posłużyły z kolei do obliczeń binarnych funkcji korelacji, a one do opisu potencjałów oddziaływań; można więc zapisać następującą schematyczną relację:

$$I_{el}^{Exp}(S) \rightarrow \bar{\rho}_{el}(r) \rightarrow U(r). \quad (90)$$



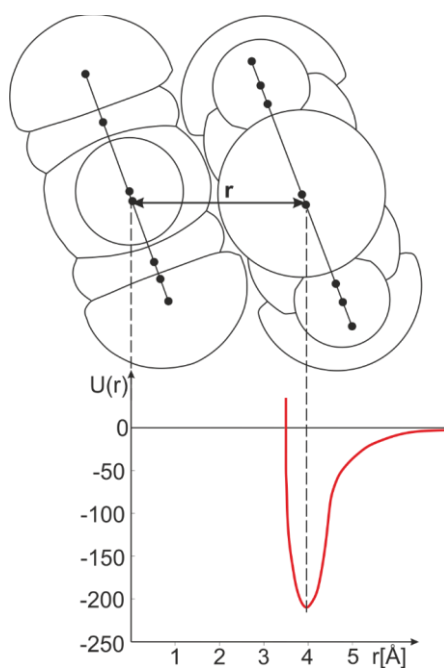
Rys. 95. Zależność energii potencjalnej dwóch molekuł od odległości między nimi dla 1,3,5-trimetylobenzenu: $r = 6.60 \text{ \AA}$, $\sigma = 5.89 \text{ \AA}$

Wartości średnich odległości równowagowych były wyznaczone bezpośrednio na podstawie eksperymentalnych krzywych rozkładu natężenia promieniowania rozpraszanego.



Rys. 96. Energia potencjalna dwóch molekuł w funkcji odległości między nimi dla 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu: $r = 6.27 \text{ \AA}$, $\sigma = 5.60 \text{ \AA}$

Rysunki 95–98 przedstawiają kompleksy międzymolekularne występujące w badanych trój pochodnych benzenu. Widać, że największe prawdopodobieństwo znalezienia molekuł istnieje na odległości, na której ujemna energia oddziaływania ma największą wartość bezwzględną.



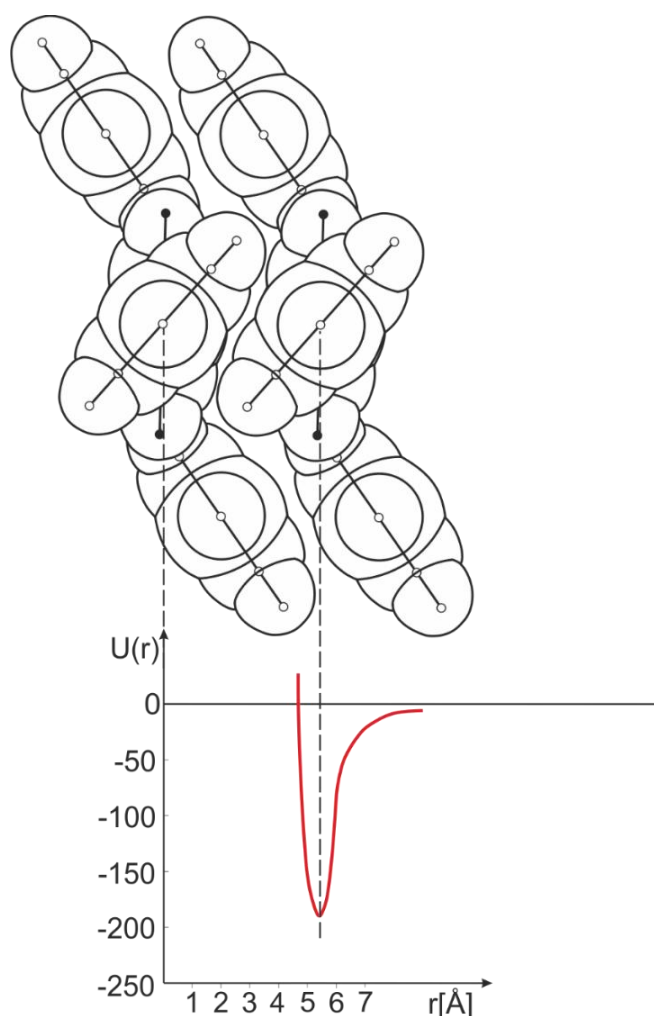
Rys. 97. Potencjał Lennarda-Jonesa dla 1,3,5-trichlorobenzenu: $r = 3.95 \text{ \AA}$, $\sigma = 3.53 \text{ \AA}$

Autor sugeruje postawienie hipotezy, iż wyznaczone płaskorównoległe koordynacje badanych układów powodować mogą wzrost efektywnej molekularnej anizotropii optycznej. Taką zależność zaobserwowano w benzenie [161, 197, 198] i jego jednopochodnych metylowych w konfiguracjach antyrównoległych [199].

Uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł w badanych trójpochoodnych benzenu sprowadza się do struktury nadmolekularnej, czyli do dwóch sfer koordynacyjnych (rysunki 50, 59, 75, 86). Przy czym średni parametr porządku wynosi $\bar{r}_p \approx 16.5 \text{ \AA}$.

W szczególności możliwa okazała się analiza ułożeń, orientacji i upakowania molekuł w obszarze pseudokomórek elementarnych. Istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu udowodniono we wszystkich badanych cieczach złożonych, a ostatnio również w roztworach dwuskładnikowych ciekłych [11, 46]. Z badań innych autorów niekryształicznych stopów Ni-P i amorficznych polimerów metodą dyfrakcji rentgenowskiej [200–201] wynika, że przebiegi funkcji radialnych w zakresie $1 < r \leq 20 \text{ \AA}$ są bardzo zbliżone do funkcji radialnych badanych związków. Świadczyć to może o istnieniu uporządkowania bliskiego zasięgu (ang. *intermolecular order* [202]) zarówno we wszystkich cieczach jak i ciałach amorficznych w obszarze do około 18–20 \AA .

Oddziaływania między dwiema skomplikowanymi molekułami prowadzą do powstania kompleksów poprzez określone fragmenty struktury obu molekuł. Wartości odległości między tymi dwiema molekułami oraz najbardziej prawdopodobnych potencjałów oddziaływań są parametrami charakterystycznymi dla danego kompleksu międzymolekularnego.



Rys. 98. Krzywa potencjału oddziaływania dwu molekuł dla 1,3,5-trifenylobenzenu: $r = 5.40 \text{ \AA}$, $\sigma = 4.80 \text{ \AA}$

Dokonując przeglądu literatury poświęconej badaniom struktury trójpoходnych benzenu [16–20] stwierdzić należy niewielką ilość prac w tej dziedzinie. Wydaje się, iż przyczyną tego są wciąż znaczne trudności eksperymentalne w metodyce badań rentgenowskich. Dotychczas nie ma bowiem jednoznacznej precyzyjnej metody rozszyfrowania struktur tak złożonych układów molekularnych w fazie ciekłej. Co więcej, wyniki eksperymentalne z różnych laboratoriów różnią się czasami dość znacznie [90]. Dlatego w niniejszej rozprawie tak ważne było szczegółowe opracowanie danych pomiarowych i zastosowanie testów oceniających poprawność zmierzonych przebiegów natężenia promieniowania rozpraszanego na badanych molekularnych układach. Spełnienie kryterium Nartena, czyli zgodność fitowania zredukowanych funkcji interferencyjnych z obrazami dyfrakcyjnymi w zakresie wektora falowego $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ było potwierdzeniem zarówno poprawności wykonania eksperymentów dyfrakcyjnych, jak również słuszności zakładanych struktur molekularnych. Analiza funkcji kątowych i radialnych umożliwiła ustalenie modeli realnych struktur badanych cieczy poprzez wyznaczenie średnich statystycznych położzeń, wokół których atomy i molekuly wykonują drgania. Rzeczywista struktura molekuly różni się od wyidealizowanej struktury izolowanej molekuly. Rozróżniać należy pojęcie czynnika temperaturowego i drgań termicznych w cieczach dla oddziaływań wewnątrz- i międzymolekularnych. Pozwoliło to uwzględnić drgania termiczne atomów wewnątrz molekuł oraz opisać wychylenia z położzeń równowagowych całych molekuł (ruchy oscylacyjne i libracyjne).

Natura oddziaływań międzymolekularnych jest bardzo skomplikowana. Wyniki badań tych oddziaływań uzyskane różnymi metodami są podstawą wnioskowania o naturze i potencjale oddziaływań, a także o strukturze i trwałości kompleksów międzymolekularnych. Wnioski te nie zawsze są jednak ze sobą zgodne. Różne cechy oddziaływań międzymolekularnych mogą w różnym stopniu wpływać na poszczególne zjawiska fizykochemiczne. Zatem w niniejszej rozprawie dokonano próby kompleksowej analizy oddziaływań międzymolekularnych, kierując się następującym postępowaniem: od rozszyfrowania struktur poprzez obliczenie dyfuzji molekuł do wyznaczenia potencjałów dwuparametrowych Lennarda-Jonesa.

13. WNIOSKI

- Zasadniczym osiągnięciem w niniejszej rozprawie jest rozwiązanie struktury najbliższego uporządkowania w badanych trójpochoodnych benzenu, czyli podanie sposobu aranżacji przestrzennej molekuł w cieczach, które dotychczas nie były analizowane metodami dyfrakcyjnymi. Stwierdzono istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w zakresie do około 2 nm. Najbardziej ważne rezultaty dotyczą struktury nadmolekularnej, do których należy stwierdzenie sfer uporządkowania międzymolekularnego.

Określono, przy założeniu addytywności oddziaływań par molekuł, najbardziej prawdopodobne modele wzajemnych ułożeń i orientacji oraz upakowania molekuł w lokalnych zespołach uporządkowania. Oznacza to potwierdzenie ilościowej eksplikacji tezy, że ciecze mają wewnętrzną strukturę. Uzyskane wyniki umożliwiły zaproponowanie spójnego modelu struktury lokalnej dla szeregu homologicznego trójpochoodnych badanych cieczy molekularnych. Stwierdzono występowanie układów bimolekularnych, gdzie sąsiadujące molekuły ułożone są tak, że ich pierścienie fenyłowe zorientowane są względem siebie równolegle. Ma to miejsce niezależnie od ich konformacji i rozmiarów grupy funkcyjnej. Szczegółowa analiza uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych z zastosowaniem transformacji Fouriera potwierdziła, że w badanych cieczach molekuły, pomimo oscylacji i libracji, wykazują duży stopień uporządkowania bliskiego zasięgu, w którym dominującą rolę odgrywa asymetria rozkładu ładunków elektrycznych.

Należy podkreślić, że przy dostatecznie dużej liczbie molekuł w obiekcie rozpraszającym, wszystkim możliwym konfiguracjom odpowiada tylko jedna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej określona kątowym rozkładem natężenia obrazu dyfrakcyjnego. Zatem rzeczywistą strukturę cieczy przedstawiono podając średnie statystyczne położenia, wokół których atomy i molekuły wykonują drgania.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego dała dowód na istnienie lokalnego uporządkowania kryształopodobnego w badanych ciekłych trójpochoodnych benzenu. Oznacza to, że różne odległości pomiędzy molekułami badanych cieczy nie są równie prawdopodobne. Kształty binarnych funkcji korelacji radialnych atomów i molekuł znalezione na podstawie obrazów dyfrakcji rentgenowskiej zgadzały się dobrze ze strukturami pierwszych sfer koordynacyjnych, które opisano jako zaburzoną sieć krystaliczną (rozmszczenie molekuł nie jest sztywne).

- Wyznaczone zostały ilościowe średnie parametry strukturalne dla badanych cieczy: odległości wewnątrzmoekularne, równowagowe odległości międzymolekularne, najmniejsze odległości międzymolekularne, promienie sfer koordynacyjnych, liczby koordynacyjne, współczynniki upakowania molekuł oraz parametry porządku.

Przedstawione w pracy pomiary i obliczenia numeryczne dostarczyły informacji, które umożliwiły określenie modeli struktur molekularnych i przedstawienie modeli oddziaływań w badanych cieczach. Te informacje i poznanie aranżacji przestrzennej molekuł miały fundamentalne znaczenie dla analizy dynamiki molekuł (obliczenia dyfuzji) i mechanizmu oddziaływań międzymolekularnych (wyznaczenie dwuparametrowych potencjałów Lennarda-Jonesa) w trójpodstawionych pochodnych benzenu.

- W rozprawie niniejszej uzyskano następujące najważniejsze rezultaty:

dotyczące badań struktury i korelacji ciekłych trójpo pochodnych benzenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej:

- 1/ Zaprezentowano kompleksy międzymolekularne dla szeregu homologicznego trójpo pochodnych benzenu, czyli spójne modele oddziaływań dwójkowych molekuł.
- 2/ Wykazano, że oddziaływania międzymolekularne w ciekłym 1,3,5-trichlorobenzenu wpływają na zmianę rozmieszczenia elektronów w molekułach. Przejawia się to w zmianie rozkładu gęstości elektronowej wywołanej przez trzy podstawniki chlorowe, które powodują zwiększenie udziału orbitali $2p$ w zhybrydizowanych orbitalach sp^2 wzdłuż wiązań $C-Cl$, czyli zmniejszenie udziału orbitali $2p$ w sp^2 w wiązaniach pierścienia fenyłowego. Długości wiązań chemicznych w molekułach 1,3,5-trichlorobenzenu przy endocyklicznych kątach walencyjnych poddane są wpływowi silnie elektroujemnych atomów chloru i ulegają skróceniu.
- 3/ Wykazano, że podstawniki butylowe w molekułach 1,3,5-tri-*tert*-butylobenzenu powodują deformacje pierścienia polegające na zróżnicowaniu zarówno kątów walencyjnych jak również długości wiązań.
- 4/ Zbadano deformację pierścienia aromatycznego w molekułach 1,3,5-trifenylobenzenu wywołaną przez substytucję trzech podstawników fenyłowych.
- 5/ Ustalono wpływ grup funkcyjnych na ułożenia, orientacje oraz upakowanie i ruchliwość badanych molekuł.
- 6/ Przeprowadzono trudną i pracochłonną analizę rentgenostrukturalną 1,3,5-trifenylobenzenu, którego temperatura topnienia wynosi 444 K.

dotyczące informacji charakteryzujących ruch badanych molekuł:

- 1/ Wyznaczono wartości współczynników dyfuzji badanych molekuł. Z modelu Cohena i Turnbulla obliczono poprawne ich wartości w przedziale $<1.18 \div 2.10 > \cdot 10^{-9} m^2/s$.
- 2/ Model Cohena i Turnbulla w połączeniu z danymi dyfrakcji rentgenowskiej umożliwił wyznaczenie objętości aktywacji ruchu dyfuzyjnego. Średnie objętości sferycznych pseudokomórek elementarnych (\bar{V}_f) z oddziałującymi molekułami (\bar{N}_f) uzyskane z funkcji radialnych, stanowiły podstawę obliczenia objętości swobodnej, co przy braku bezpośrednich metod jej pomiaru jest ważkim rezultatem. Objętość swobodna stanowi 0.6–0.9 objętości własnej molekuły, zaś objętość krytyczna dziury jest równa około 1.6 objętości dyfundującej molekuły.
- 4/ Stwierdzono, że ruch libracyjny staje się wolniejszy wraz ze wzrostem objętości i ciężaru molekularnego, zaś objętość aktywacji ruchu dyfuzyjnego zwiększa się wraz ze wzrostem obu tych parametrów. Kształt molekuł wpływa na ich ruch.

dotyczące oddziaływań międzymolekularnych:

- 1/ Wyznaczono potencjały oddziaływania międzymolekularnego Lennarda-Jonesa o wykładnikach równych 12 i 6 dla badanych molekuł.
- 2/ Wartościowym rezultatem okazało się spostrzeżenie, że średnia odległość równowagowa (\bar{r}_0) jest w przybliżeniu średnią najmniejszą odległością międzymolekularną, która jest średnim promieniem pierwszej sfery uporządkowania (\bar{R}_1) /promieniem sferycznej pseudokomórki elementarnej/.

- Należy podkreślić, że otrzymane modele ułożeń i orientacji molekuł w badanych ciekłych trójpochođnych benzenu są modelami przybliżonymi, określonymi z pewnym prawdopodobieństwem. Przy tym uściślenie korelacji różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej z modelami van der Waalsa struktur, orientacjami molekuł i wzajemnych odległości sprowadza się do opracowania metod geometrii statystycznej w przestrzeni trójwymiarowej dla niesferycznych molekuł. Uzyskane rezultaty z rentgenowskiej analizy ilościowej dwójkowych korelacji radialnych atomów i molekuł badanych związków w niniejszej rozprawie ważne dla szeregu homologicznego trójpochođnych benzenu. Próba kompleksowego ujęcia zagadnienia oddziaływań międzymolekularnych w tych złożonych układach molekularnych stanowi kolejny przyczynek do głębszego zrozumienia istoty uporządkowania bliskiego zasięgu w fazie ciekłej.

- Cele, które sformułowano w formie pytań (rozd. 1) zostały zrealizowane w toku przeprowadzonych eksperymentów dyfrakcyjnych i analiz numerycznych. Trzy związki chemiczne: trichlorobenzen, trifenylbenzen, trzeciorzędowy tributylbenzen występowały w fazie krystalicznej w temperaturze pokojowej. Opracowano technikę topienia kryształów w specjalnej kuwecie oraz technikę termostatowania w trakcie przebiegu eksperymentów dyfrakcyjnych. Niestety, nie powiodła się, pomimo licznych prób, technika topienia kryształów tych związków organicznych w kuwecie wysokotemperaturowej z grzaniem elektrycznym [203].

- Niniejsza praca stanowi uogólnienie i systematyczne ujęcie wyników autora z lat 2009–2014 z dziedziny rentgenowskich badań uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w trójpochođnych benzenu w fazie ciekłej. Zasadnicze rezultaty były także przedstawione na konferencjach naukowych w Krakowie (2009, 2012) [163, 181], Wrocławiu (2009, 2011) [172, 179], Poznaniu [182], Wilnie (2013) [203].

14. LITERATURA

- [1] N. Mott, *Electrons in Glass, Nobel Lecture, Rev. Mod. Phys.*, **50**, 203 (1978).
- [2] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, wyd. 2, Oxford University Press, New York 1995.
- [3] P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1974.
- [4] R. T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, tom 1, tłumaczenie zbiorowe z języka angielskiego, PWN, Warszawa 1990.
- [5] J.M. Sorenson, G. Hura, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **113** (20), 9149 (2000).
- [6] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K. Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland–Germany–UK–USA 1994.
- [7] J.D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, New York 1999.
- [8] I. Hargittai, M. Hargittai, *Molecular Structure and Energetics*, t. 2, J. Liebman, A. Greenberg (Ed.), Verlag Chemie 1989.
- [9] H.B. Burgi, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2924 (1987).
- [10] K. Nowakowski, *Badania korelacji molekularnych ciekłych pochodnych cykloheksanu metodą analizy rentgenowskiej*, rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2011.
- [11] A. Romaniuk, *Rentgenowska analiza strukturalna roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenie*, rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2012.
- [12] R. Hoffmann, L.V. Vilkov, V.S. Mastryukov, N.I. Sadova, *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, Mir Publishers, Moscow 1983.
- [13] I.F. Shishkov, L.V. Vilkov, A. Kovacs, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, **445**, 259 (1998).
- [14] J. Maurin, T.M. Krygowski, *J. Mol. Struct.*, **172**, 413 (1988).
- [15] J. Józwiak, *Historia rozwoju fizyki*, [w]: *Nauka w Wielkopolsce*, pod red. G. Labudy, 1098–1145, PTPN, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań 1973.
- [16] T. Sakai, *Acta Cryst.*, **B34**, 3649 (1978).
- [17] Y.C. Lin, D.E. Williams, *Acta Cryst.*, **B31**, 318 (1975).
- [18] А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий, Б. К. Бельский, *Строение органического вещества*, Издательство „Наука”, Москва 1980.
- [19] M.S. Farag, *Acta Cryst.*, **7**, 117 (1954).
- [20] H. J. Milledge, L.M. Pant, *Acta Cryst.*, **13**, 285 (1960).
- [21] P. Scharfenberg, *Z. Chem.*, **27**, 222 (1987).
- [22] T. Iijima, *Z. Naturforsch.*, **32a**, 1063 (1977).
- [23] A. Domenicano, E.F. Serantoni, L.R. Sanseverino, *Acta Cryst.*, **B33**, 1664 (1977).
- [24] A. Domenicano, A. Vaciago, Ch.A. Coulson, *Acta Cryst.*, **B31**, 221 (1975).
- [25] T.L. Chocjanowa, T.A. Babuszkin, S.J. Kuzniecowa, G.K. Semin, *Kristallografija*, **17**, 552 (1972).
- [26] H.D. Rudolph, K. Walzer, I. Krutzik, *J. Mol. Spectrosc.*, **47**, 314 (1973).
- [27] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- [28] J.I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publ., New York 1955;
J.I. Frenkel, *Kineticzeskaja teorija zhidkostiej*, Издательство „Наука”, Leningrad 1975.

- [29] T. Megyes, Sz. Bálint, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, L. Almásy, *J. Chem. Phys.*, **126**, 164507 (2007).
- [30] W. Ostwald, *Kolloid. Zeits.*, **13**, 121 (1913).
- [31] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *S.B. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.*, **6**, **VII**, 303 (1912).
- [32] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *S.B. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.*, **6**, **VII**, 363 (1912).
- [33] W. Friedrich, *Phys. Zeits.*, **14**, 317 (1913).
- [34] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.*, **41**, 971 (1913).
- [35] J. Stark, *Phys. Zeits.*, **14**, 319 (1913).
- [36] P. P. Ewald, *Phys. Zeits.*, **14**, 465 (1913).
- [37] J. Herweg, *Phys. Zeits.*, **14**, 417 (1913).
- [38] L. Mandelsztam, H. Rohmann, *Phys. Zeits.*, **14**, 220 (1913).
- [39] M. Laue, *Phys. Zeits.*, **14**, 421 (1913).
- [40] P. Debye, *Scattering of Radiation by Non-crystalline Media*, [w]: V.D. Fréchette, *Non-crystalline Solids*, strony 1–25, John Wiley, New York 1960.
- [41] P. Debye, *Ann. Phys.*, **46**, 809 (1915); M.H. Pirenne, *The Diffraction of X-Rays & Electrons by Free Molecules*, z przedmową P. Debye'a, Cambridge University Press 1946.
- [42] P. Debye, P. Scherrer, *Nachr. Gesell. Wiss.*, Göttingen, 1 (1916).
- [43] P. Debye, P. Scherrer, *Nachr. Gesell. Wiss.*, Göttingen, 16 (1916).
- [44] E. Hückel, *Phys. Zeits.*, **22**, 561 (1921).
- [45] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, *Radiat. Phys. Chem.*, **80**, 1058 (2011).
- [46] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Radiat. Phys. Chem.*, **93**, 47 (2013).
- [47] A.F. Joffe, *Proc. Int. Conf. Semicond. Phys.*, Prague, p. 9 (1960).
- [48] A.F. Joffe, A.R. Regel, *Progr. Semiconductors*, **4**, 237 (1960).
- [49] G.W. Urbańczyk, *Fizyka włókna – molekularna i nadmolekularna struktura włókna*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1970.
- [50] W. Zwetkoff, *Acta Physicochim. URSS*, **16**, 132 (1942).
- [51] M. Kakudo, N. Kasai, *X-Ray Diffraction by Polymers*, Kodansha Ltd. Elsevier Publishing Company, Tokyo–Amsterdam–London–New York 1972.
- [52] I.Z. Fiszler, *Staticzeskaja Teorija Żidkostiej*, Gosydarstwiennoe Izdatielstwo Fiziko-Matematiczeskoj Literatury, Moskwa 1961.
- [53] A. Mikusińska-Planner, *J. Mol. Liq.*, **31**, 203 (1986).
- [54] A. Mikusińska-Planner, *Pramāna – J. Phys.*, **34** (3), 193 (1990).
- [55] G. Voigtlaender-Tetzner, *Z. Phys.*, **150**, 215 (1958).
- [56] P.G. Mikolaj, C.J. Pings, *Phys. Chem. Liq.*, **1**, 93 (1968).
- [57] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **595**, 83 (2001).
- [58] H.N.V. Temperley, D.H. Trevena, *Liquids and their Properties*, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester 1978.
- [59] M. Van Meersché, J. Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et la chimie structurale*, Leuven: OYEZ 1986.
- [60] F. Zernike, J.A. Prins, *Zeits. Physik*, **41**, 184 (1927).
- [61] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **20**, 929 (1953).
- [62] P.W. Schmidt, C.W. Tompson, *X-Ray scattering studies of simple fluids* [w]: H.L. Frisch (Ed.), Z.W. Salsburg, *Simple dense fluids*, p. 31, Academic Press, New York–London 1968.
- [63] N.M. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge University Press, Cambridge 1990.

- [64] J. G. Kirkwood, I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics*, McGraw–Hill Book Company, Inc. New York–Toronto–London 1961.
- [65] H. Drozdowski, *Appl. Crystallogr., Proc. XIX Conf.*, 373, World Scientific, New Jersey–London 2004.
- [66] C. Giacobozzo, *Diffraction by liquids and amorphous bodies* [w]: C. Giacobozzo (Ed.), *Fundamentals of Crystallography*, p. 212, International Union Crystallography, Oxford Science Publications 1998.
- [67] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 202 (1936)
[w]: A.F. Skryszewski, *Strukturny Analiz Židkостей i Amorfných Tiel*, Wys. Szk., Moskwa 1980.
- [68] J.F. Karnicky, C.J. Pings, *Recent advances in the study of liquids by X-ray diffraction* [w]: I. Prigogine (Ed.), A. A. Rice, *Advances in CHEMICAL PHYSICS*, p. 157, John Wiley and Sons, New York–London–Sydney–Toronto 1976.
- [69] R. Caminiti, M. Magini, *Chem. Phys. Lett.*, **61(1)**, 40 (1979); R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna, *Chem. Phys. Lett.*, **61(1)**, 45 (1979).
- [70] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, p. 244, Clarendon Press 1971.
- [71] Z. Błaszczak, H. Drozdowski, *X-Ray study of blood plasma from patients with neoplastic disease* [w]: INTERNATIONAL SOFT MATTER CONFERENCE 2010, Ed. R. Hidalgo-Álvarez, F. Martínez-López; BIOPHYSICS, post. 43, p. **235**, 5th – 8th July 2010, Granada, Spain.
- [72] M. Śliwińska-Bartkowiak, H. Drozdowski, M. Kempieński, M. Jażdżewska, Y. Long, J. C. Palmer, K.E. Gubbins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7145 (2012).
- [73] Y. Long, M. Śliwińska-Bartkowiak, H. Drozdowski, M. Kempieński, K.A. Phillips, J. C. Palmer, K.E. Gubbins, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **437**, 33 (2013).
- [74] J.B. Newkirk, L. Bruce, *J. Appl. Phys.*, **29 (2)**, 151 (1958).
- [75] H. Melcher, *Transmission und Absorption Ein allgemeines Gesetz für ionisierende Strahlungen*, Veb Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- [76] D.M. North, C.N.J. Wagner: *J. Appl. Cryst.*, **2**, 149 (1969).
- [77] M. Ermrich, D. Opper, *X-Ray powder diffraction*, p. 28, PANalytical GmbH, Kassel 2011.
- [78] U.J. Frankfurt, A.M. Frenk, *Fizyka naszych dni*, PWN, Warszawa 1974.
- [79] Z. Bochyński, *Badanie struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w nieorganicznych szklach tlenkowych*, SERIA FIZYKA NR 38, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1980.
- [80] M.M. Umański, M.P. Szaskolska, *Ž. T. F.*, **16**, 1283 (1946).
- [81] M.J. Buerger, *X-Ray Crystallography. An introduction to the investigation of crystals by their diffraction of monochromatic X-radiation*, John Wiley and Sons, New York–London 1942.
- [82] A.W. Renninger, R. Kaplow, *Computer Programs for Radial Distribution Analysis of X-Rays*, MA: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 1987.
- [83] G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 73 (1975).
- [84] L.N.G. Filon, *Proc. Roy. Soc.*, **49**, 38 (1928).
- [85] C.J. Pings, J. Waser, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3016 (1968).
- [86] R.W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, G. Bell and Sons Ltd., London 1950.
- [87] F. Hajdu, T. Radnai, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 488 (1975).

- [88] M. Magini, A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 14 (1972).
- [89] P. Dziurla, *X-Ray structural study of soft matter*, program komputerowy w środowisku LabVIEW, praca magisterska wykonana w Zakładzie Optyki/promotor: prof. H. Drozdowski, opiekun: dr M. Pochylski/, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2010.
- [90] H. Drozdowski, *Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 75, ISBN 83-232-1110-8, Poznań, w maju 2001.
- [91] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958.
- [92] L.I. Mirkin, *Sprawocznik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalłow*, Moskwa 1961.
- [93] L.I. Mirkin, *Rientgienostrukturnyj analiz i indicjowanie rientgienogramm*, Izd. „Nauka”, Moskwa 1981.
- [94] D. Schwarzenbach, *Crystallography*, John Wiley & Sons Chichester, New York 1996.
- [95] N.S. Gingrich, *Revs. Modern Phys.*, **15**, 90, New York–London–Sydney 1943.
- [96] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York–London–Sydney 1966; 2nd ed., John Wiley, New York–London 1974.
- [97] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **526**, 391 (2000).
- [98] V.S. Mastryukov, S.J. Cyvin, *J. Mol. Struct.*, **29**, 15 (1975).
- [99] H. Drozdowski, *Acta Phys. Slov.*, **54** (5), 447 (2004).
- [100] G.T. Clayton, L. Heaton, *Phys. Rev.*, **121**, 649 (1961).
- [101] A.S. Eisenstein, N.S. Gingrich, *Phys. Rev.*, **62**, 261 (1942).
- [102] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM ISBN 83-232-1415-8, Poznań 2004.
- [103] H. Drozdowski, *Phys. Chem. Liq.*, **41** (6), 613 (2003).
- [104] H. Drozdowski, *Phys. Chem. Liq.*, **42** (6), 577 (2004).
- [105] H. Drozdowski, *J. Mol. Liq.*, **122**, 32 (2005).
- [106] H. Drozdowski, *Współczesne modele cieczy w fizyce doświadczalnej* [w]: XXXIX Zjazd Fizyków Polskich – Program i streszczenia, strony 78–79, Szczecin, 9-14 września 2007.
- [107] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *Models of liquids in investigation of low-molecular weight polymer diffusion* [w]: INTERNATIONAL SOFT MATTER CONFERENCE 2010, Ed. R. Hidalgo-Álvarez, F. Martínez-López; POLYMERS, post. 349, p. **576**, 5th – 8th July 2010, Granada, Spain.
- [108] H. Drozdowski, *Acta Phys. Pol. A*, **104** (5), 441 (2003).
- [109] A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
- [110] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [111] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31** (5), 1164 (1959).
- [112] A.J. Batschinski, *Z. Physik. Chem.*, **84**, 644 (1913).
- [113] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
- [114] T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950); *J. Phys. Chem.*, **55**, 221 (1951); *J. Polymer Sci.*, **14**, 315 (1954).
- [115] Williams, Landel, Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- [116] R. Simha, T. Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).

- [117] D. Turnbull, M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961); D. Turnbull, M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3038 (1970); M.H. Cohen, G.S. Grest, *Phys. Rev.*, **B20**, 1077 (1979).
- [118] T.S. Chow, *Adv. Polym. Sci.*, **103**, 149 (1922).
- [119] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 237 (1984).
- [120] M. Śliwińska-Bartkowiak, *J. Phys: Condens. Matt.*, **5**, 407 (1993).
- [121] M. Śliwińska-Bartkowiak, L. Radojewska, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 1187 (1990).
- [122] B. Coasne, J. Czwartos, K.E. Gubbins, F.R. Hung, M. Śliwińska-Bartkowiak, *Mol. Phys.*, **102**, 19 (2004).
- [123] W.G. Daszewski, *Konformacyjnyj Analiz Organiczeskich Moljekul*, Izdat. Acad. Nauk SSSR, Moskva 1982.
- [124] P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press, London 1967.
- [125] A. Munster, *Physics of High Pressures and The Condensed Phase*, ed. A. van Itterbeek, North-Holland 1995.
- [126] K.J. Laidler, J.H. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin Company, Boston–New York 1999.
- [127] R. Mierzecki, *Oddziaływania międzymolekularne*, PWN, Warszawa 1974.
- [128] J. G. Kirkwood, I. Oppenheim, *Chemical Thermodynamics*, McGraw–Hill Book Company, Inc. New York–Toronto–London 1961.
- [129] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, D.C 1982.
- [130] A.I. Kitajgorodzki, *Kryształy molekularne*, PWN Warszawa 1976.
- [131] A.J. Pertsin, A.I. Kitajgorodzki, *The Atom – Atom Potential Method*, Springer Verlag, Berlin 1997.
- [132] R.A. Scott, H. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2091 (1966).
- [133] A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, **68**, 441 (1964).
- [134] A.I. Kitajgorodzki, *J. Chem. Phys.*, **63**, 9 (1966).
- [135] J.O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss, R.B. Bird, Maria Goeppert Mayer, Advisory Editor, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc. New York London–Sydney 1967.
- [136] J.T. Randall, *The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids, and Gases*, Chapman & Hall, London 1934.
- [137] R. Wierl, *Ann. Phys.*, **8**, 521 (1931).
- [138] L. Pauling, L.O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **2**, 867 (1934).
- [139] L. Pauling, L.O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2684 (1935).
- [140] D.J. Evans, R.O. Watts, *Molec. Phys.*, **29**, 777 (1975).
- [141] K. Tomagawa, T. Iijima, M. Kimura, *J. Mol. Struct.*, **30**, 243 (1976).
- [142] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630 (1968).
- [143] Z. Bochyński, *Acta Phys. Pol. A*, **34**, 185 (1968).
- [144] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2102 (1977).
- [145] S. Ikawa, M. Ito, T. Fukuda, M. Kimura, *J. Mol. Liq.*, **32**, 219 (1986).
- [146] Z. Bochyński, H. Drozdowski, *Acta Phys. Slov.*, **49** (3), 409 (1999).
- [147] E.G. Cox, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A135**, 491 (1932).
- [148] E.G. Cox, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 159 (1958).
- [149] E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank, J.A.S. Smith, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A247**, 1 (1958).
- [150] D.J. Evans, R.O. Watts, *Molec. Phys.*, **31**, 83 (1976).
- [151] G. Vergoten, G. Fleury, *J. Mol. Struct.*, **30**, 347 (1976).

- [152] *Landolt–Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*, Band 4, Teil, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955.
- [153] G.J. Piermarini, A.D. Mighell, C.E. Weir, S. Block, *Science (Washington D)*, **165**, 1250 (1969).
- [154] R. Fourmé, D. André, M. Renaud, *Acta Cryst.*, **B27**, 1275 (1971).
- [155] S. Kielich, S. Woźniak, *Acta Phys. Pol. A*, **45**, 163 (1974).
- [156] S. Woźniak, *Acta Phys. Pol. A*, **47**, 633 (1975).
- [157] S. Kielich, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4090 (1967).
- [158] S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 112 (1968).
- [159] S. Kielich, M. Surma, *Fizyka Dielektryków*, **11**, 153, PTPN, Poznań 1962.
- [160] B. Fechner, *Acta Phys. Pol. A*, **36**, 297 (1969).
- [161] S. Kielich, J.R. Lalanne, F.B. Martin, *J. Physique (France)*, **33**, 191 (1972).
- [162] B.K. Wajnsztein, *Difrakcyjia röntgenowskich łuczey na cepnych molekulach*, Izd. AN CCCP, Moskwa 1963.
- [163] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, T. Hałas, *Molecular correlations in 1,3,5-trimethylbenzene C₆H₃-(CH₃)₃ at 293 K*, *XL ZJAZD FIZKÓW POLSKICH, Program i streszczenia*, str. 183–184, ISBN 978-83-924262-3-3, Kraków, 6–11 września 2009.
- [164] D. Senczyk, *Metody opracowania i analizy wyników pomiarów*, wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1984.
- [165] C.R. Wylie, *Advanced Engineering Mathematics*, New York, Toronto, London 1990.
- [166] N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 970 (1957).
- [167] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **9**, 951 (1956).
- [168] A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1339 (1959).
- [169] *Dreiding Stereomodels*, W. Buchi Glasapparatefabrik Flawil, Schweiz 1970.
- [170] I.L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Mc. Graw–Hill, New York 1962.
- [171] A.N. Nesmeyanov, N.A. Nesmeyanov, *Fundamentals of Organic Chemistry*, vol.1 , p. 451, MIR Publishers Moscow 1991; G. Briegleb, *Powinowactwo elektronowe cząsteczek organicznych [w]: Postępy Chemii – Zbiór artykułów*, PWN, Warszawa 1986.
- [172] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *X-Ray studies of 1,3,5-trimethylbenzene C₆H₃-(CH₃)₃ at 293 K*, 51 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting, *Program – Streszczenia komunikatów*, **B–65**, str. 266–267, INT i BS, Wrocław, 25 – 27 VI 2009.
- [173] R.L. Mozzi, B.E. Warren: *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
- [174] L. Blum, A.H. Narten, *Diffraction by molecular liquids [w]: Advances in CHEMICAL PHYSICS*, Ed. I. Prigogine, S. A. Rice, **34**, p. 203, John Wiley and Sons, New York–London–Sydney–Toronto 1976.
- [175] H. Drozdowski, *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 53 (2002).
- [176] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, **IV**, 73 (1974).
- [177] H. Landölt, L. Börnstein *Zahlenwerte und Funktionen*, **1**, (*Atom und Molekulphysik*), Springer, Berlin 1965.
- [178] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *Radiat. Phys. Chem.*, **93**, 150 (2013).
- [179] T. Hałas, H. Drozdowski, *Determination of local ordering in 1,3,5-trichlorbenzene C₆H₃Cl₃*, 53 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting, *Program – Streszczenia komunikatów*, **B–63**, str. 255, INT i BS, Wrocław, 30 VI – 2 VII 2011.

- [180] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *Molecular geometry of 1,3,5-trichlorobenzene from X-Ray diffraction study*, 54 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting, *Program – Streszczenia komunikatów*, **A-56**, str. 126–127, INT i BS, Wrocław, 5 VII – 7 VII 2012.
- [181] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *A molecular structure study of 1,3,5-trichlorobenzene*, *Synchr. Rad. Nat. Science*, **11 (1–2)**, 92, PTSP, Kraków 2012.
- [182] T. Hałas, H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *Dyfrakcyjne badania rentgenowskie trzeciorzędowego 1,3,5-tri-butylbenzenu $C_6H_3[C(CH_3)_3]_3$ w temperaturze 363 K*, *XLII ZJAZD FIZYKÓW POLSKICH, Program i streszczenia*, P 13, str. 185, ISBN 978-83-936586-0-2, Poznań, 8–13 września 2013.
- [183] J.A. Prins, Ed., *Physics of Non-Crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam 1965.
- [184] J. Morgan, B.E. Warren, *J. Chem. Phys.*, **6**, 666 (1938).
- [185] T. Hałas, H. Drozdowski, *X-Ray study of the molecular structure and of the internal ordering degree in 1,3,5-tri-tert-butylbenzene at 363 K*, *J. Mol. Struct.*, w druku.
- [186] J.D. Bernal, *Nature*, **183**, 141 (1959)
- [187] J.D. Bernal, *Nature*, **185**, 68 (1960).
- [188] J.D. Bernal, J. Mason, *Nature*, **188**, 910 (1960).
- [189] J.D. Bernal, *The Geometry of the Structure of Liquids* [w]: T. J. Hughel, *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, p. 25, Elsevier Publishing Company, Amsterdam–London–New York 1965.
- [190] J.D. Bernal, J. Mason, K.R. Knight, *Nature*, London, **194**, 958 (1962).
- [191] J. Antoniewicz, *Tablice funkcji dla inżynierów*, 244, PWN, Warszawa 1980; M. Warmus, *Tablice funkcji elementarnych*, PWN, Warszawa 1960.
- [192] Naghizadeh, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2710 (1962).
- [193] R.E. Meyer, N.H. Nachtrieb, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1851 (1955).
- [194] K.G. Davis, P. Fryzuk, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4848 (1968).
- [195] J. Groh, v. Hevesy, *Ann. der Physik*, **63**, 85 (1920).
- [196] A. G. Moraczewski, *Termodynamika ciekłych metali i stopionych soli*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
- [197] P.P. Ho, R.R. Alfano, *Phys. Rev.*, **A20**, 2170 (1979).
- [198] A.D. Buckingham, *Proc. Phys. Soc.*, **B69**, 344 (1956).
- [199] S. Kielich, *Acta Phys. Pol.*, **30**, 683 (1966); **34**, 1093 (1968).
- [200] G.S. Cargill III, *J. Appl. Phys.*, **41**, 12 (1970).
- [201] N. Kasai, *Structural Information on Polymers*, [w]: *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*, p. 665, I. Hargittai, W.J. Orville-Thomas / Ed./, Akadémiai Kiadó, Budapest 1981.
- [202] R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle, *Acta Cryst.*, **A35**, 598 (1979).
- [203] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *New cameras in high-temperature X-ray studies – controlled thermal analysis*, [w]: *Book of Abstracts*, Editors: A. Rotaru, D. Matulis, p. 82, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry 27–30 August 2013, METTLER-TOLEDO, CEEC–TAC2 Academica Greifswald ISBN 978-3-940237-33-0, Vilnius, Lithuania – wykład.

Oświadczenie autora pracy

Ja, niżej podpisany

Tomasz Hałas

Oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską napisałem samodzielnie.

Oznacza to, że przy pisaniu pracy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałem z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałem opracowania rozprawy lub jej istotnych części innym osobom, ani nie odpisywałem tej rozprawy lub jej istotnych części od innych osób.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data

23 XI 2015

A handwritten signature in blue ink that reads "Tomasz Hałas". The signature is written in a cursive style and is enclosed in a light blue rectangular box.

Podpis autora pracy