

Krzysztof Nowakowski

**BADANIA KORELACJI MOLEKULARNYCH
CIEKŁYCH POCHODNYCH CYKLOHEKSANU
METODĄ ANALIZY RENTGENOWSKIEJ**

**Rozprawa doktorska
z fizyki doświadczalnej**

**wykonana w Zakładzie Optyki
na Wydziale Fizyki UAM w Poznaniu**

**pod kierunkiem promotora
Profesora UAM dra hab. inż. Henryka Drozdowskiego**

Poznań 2011

**Wszystkie zasadnicze idee naukowe
zrodziły się z dramatycznego konfliktu
między rzeczywistością a naszymi próbami jej zrozumienia**

Albert Einstein, L. Infeld, *Ewolucja fizyki*

**Promotorowi rozprawy,
Panu Profesorowi Henrykowi Drozdowskiemu
za wybór i sformułowanie zagadnienia naukowego
i nauczanie mnie metod fizyki doświadczalnej
oraz za cenne uwagi i dyskusję
serdecznie dziękuję**

**Kierownikowi Zakładu Optyki Wydziału Fizyki UAM
Panu Profesorowi zwyczajnemu Zdzisławowi Błaszczakowi
za wielokrotnie okazaną życzliwość i dobre rady
bardzo dziękuję**

SPIS TREŚCI

1. Struktura cieczy a metoda dyfrakcji rentgenowskiej.....	7
1.1. Odrębność stanu ciekłego.....	8
1.2. Istota metody rozpraszania promieni rentgenowskich na elektronie i na atomie.....	12
1.3. Zalety i możliwości eksperymentalne metody dyfrakcji rentgenowskiej.....	13
1.4. Wpływ temperatury na strukturę cieczy.....	14
2. Rentgenowska dyfrakcyjna analiza strukturalna cieczy i ciał amorficznych atomowych.....	16
2.1. Podstawy i rozwój rentgenowskich metod analizy strukturalnej cieczy i ciał amorficznych atomowych.....	16
2.2. Teoria rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla układów atomowych....	24
2.3. Etapy analizy strukturalnej cieczy i ciał amorficznych atomowych.....	29
3. Dyfrakcyjne metody rentgenowskie wyznaczania korelacji molekularnych cieczy złożonych.....	31
3.1. Główne kierunki współczesnych rentgenowskich badań struktury cieczy molekularnych.....	31
3.2. Teoria rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla złożonych układów molekularnych.....	32
3.3. Zastosowanie rentgenowskiej analizy strukturalnej do badań korelacji molekularnych ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu.....	39
4. Cele i zakres pracy.....	41
4.1. Koncepcja rentgenostrukturalnych badań pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu.....	41
4.2. Uzasadnienie wyboru pochodnych cykloalkanów i cykloalkanonów do badań strukturalnych.....	45
5. Metodyka eksperymentalnych badań rentgenostrukturalnych złożonych cieczy molekularnych.....	48
5.1. Aparatura i technika pomiaru.....	48
5.2. Ustawienie wiązki pierwotnej równoległe do osi goniometru.....	57
5.3. Centrowanie uchwytu preparatu.....	58
5.4. Sprawdzenie optyki układu pomiarowego.....	59
6. Analiza natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w badanych cieczach molekularnych.....	61
6.1. Obliczanie czynników korekcyjnych zmierzonego natężenia promieniowania rozproszonego.....	61
6.2. Wyznaczanie natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w jednostkach elektronowych.....	63
6.3. Całkowanie numeryczne metodą Simpsona.....	64
6.4. Obliczanie średnich parametrów struktury cieczy z kątowych funkcji natężenia....	66

7.	Wyznaczanie struktur molekuł pochodnych cykloheksanu i pochodnych cykloheksanonu metodą Bluma i Nartena.....	68
7.1.	Istota metody redukcji Mozzi–Warrena.....	68
7.2.	Założenia do modeli struktur badanych molekuł.....	70
7.3.	Wpływ grup funkcyjnych na geometrię i korelacje molekularne analizowanych związków organicznych.....	76
8.	Rezultaty rentgenowskiej analizy strukturalnej ciekłych pochodnych cykloheksanu	77
8.1.	Funkcje kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.....	77
8.2.	Molekularne funkcje struktury pochodnych cykloheksanu.....	80
8.3.	Wyznaczone struktury molekularne.....	87
8.4.	Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej.....	89
9.	Analiza wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej pochodnych cykloheksanonu.....	92
9.1.	Kątowe rozkłady natężenia promieniowania rozproszonego dla badanych ciekłych pochodnych cykloheksanonu.....	92
9.2.	Wyznaczanie struktury molekuł pochodnych cykloheksanonu metodą Bluma i Nartena.....	95
9.3.	Interpretacje modelowe struktur ciekłych metylopo pochodnych cykloheksanonu.....	104
9.4.	Ilościowa analiza strukturalna cykloheksanonu i jego metylopo pochodnych. Wyznaczanie różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej...	106
10.	Dyskusja uzyskanych rezultatów. Korelacje molekularne pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu w fazie ciekłej.....	109
11.	Wnioski.....	123
12.	Literatura.....	125

1. Struktura cieczy a metoda dyfrakcji rentgenowskiej

Stan ciekły jest stanem pośrednim między gazem i kryształem. Analizując strukturę cieczy musimy rozpatrywać zarówno oddziaływania międzymolekularne, jak i dynamikę ruchu poszczególnych molekuł oraz ich asocjatyw powiązanych wiązaniami międzymolekularnymi. Dlatego struktura wewnętrzna cieczy jest bardziej złożona od struktury gazów i kryształów.

W przeciwieństwie do gazów, ciecze zachowują własną objętość i mają znaczną gęstość, wykazując tylko niewielką rozszerzalność termiczną. Różnice między właściwościami cieczy, a właściwościami gazów wynikają stąd, że odległości międzymolekularne w cieczach są bardzo małe i siły wzajemnego oddziaływania są większe niż w gazach. Każda molekuła cieczy znajduje się stale w sferze działania sił przyciągających otaczających je innych molekuł. Podstawowa różnica między gazem a cieczą jest więc taka, że cała objętość układu jest dostępna dla ruchów molekuł gazu, podczas gdy określona molekuła cieczy może przemieszczać się tylko w pewnej względnie małej objętości, którą jest rodzaj komórki utworzonej przez molekuły sąsiednie.

Zasadnicza różnica między cieczą a ciałem stałym polega na tym, że molekuły cieczy mają swobodę (aczkolwiek ograniczoną) translacji i swobodę rotacji. Od kryształów ciecze różnią się zasadniczo tym, że w cieczy molekuły nie znajdują się w stałych położeniach, lecz łatwo przemieszczają się z jednych położeń w inne. Analiza rentgenostrukturalna dała obrazy dyfrakcyjne, świadczące, że w cieczach, zwłaszcza w pobliżu temperatury krzepnięcia, występuje lokalnie trwałe pseudokrystaliczne uporządkowanie molekuł. Obrazy dyfrakcyjne fazy ciekłej są bardzo podobne do obrazów dyfrakcyjnych fazy stałej. Podobieństwo to pochodzi stąd, że siły międzymolekularne tworzące sieć krystaliczną ciała stałego zachowują swoje osobliwości również w cieczy. Istnieje więc uporządkowanie molekuł znajdujących się bardzo blisko siebie. W związku z tym powstała teoria zakładająca podobieństwo wewnętrznej struktury cieczy do struktury substancji krystalicznych [1].

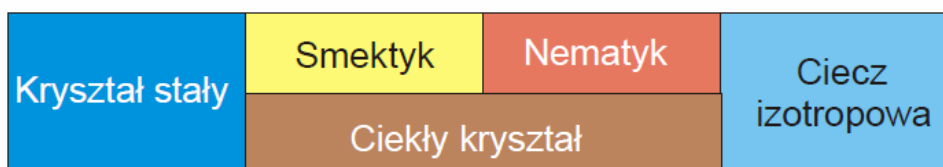
Ciecze, podobnie jak ciała stałe, mają małą ściśliwość. Jest to skutkiem tego, że przestrzeń „swobodna”, decydująca o możliwości ściśnięcia ciała, jest w obu przypadkach mała. Molekuły w cieczy mają do dyspozycji około 35% wolnej przestrzeni [2, 3].

Z energetycznego punktu widzenia stan ciekły jest bardziej podobny do stanu stałego. Wskazują na to znacznie większe wartości ciepła parowania w porównaniu z ciepłem topnienia (krzepnięcia) tych samych substancji. W pobliżu punktu potrójnego właściwości cieczy są zbliżone do niektórych właściwości kryształu.

Z powodu małych różnic energetycznych cieczy i ciał stałych odległość między atomami i wzajemne oddziaływanie tych atomów w ciekłych i stałych metalach są do siebie zbliżone. Z tego też powodu charakter cieplnych ruchów molekuł jest w obu stanach skupienia podobny. Potwierdzają to zbliżone wartości ciepła właściwego metali w stanie stałym i ciekłym [4].

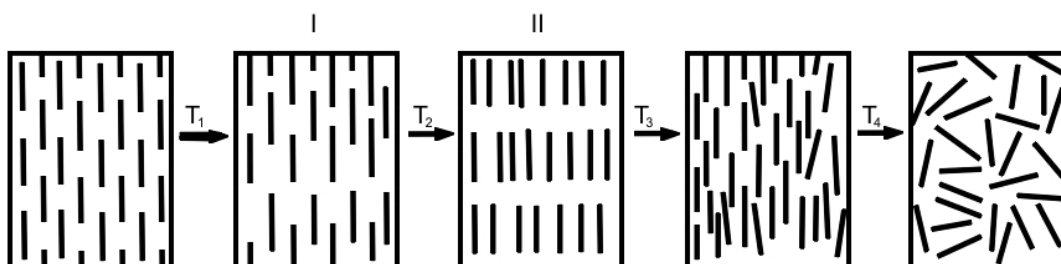
Konduktywność niewiele zmienia się podczas przejścia ze stanu stałego w ciekły. Dla żelaza, kobaltu i niklu stosunek $\frac{\kappa_s}{\kappa_c}$ wynosi odpowiednio 1.07, 1.11 i 1.14.

Pomiędzy krystalicznym ciałem stałym a izotropową cieczą może istnieć faza pośrednia, zwana mezofazą (gr. *mezos* – pośredni), fazą ciekłokrystaliczną lub mezomorficzną (rys. 1).



Rys. 1. Miejsce cieczy izotropowej jako stanu skupienia materii

Kryształy niektórych związków chemicznych mogą podczas ogrzewania przechodzić kolejno przez kilka takich faz mezomorficznych, zanim ulegną całkowitemu stopieniu i osiągną fazę cieczy izotropowej (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany stanu uporządkowania w procesie przechodzenia kryształu przez fazy mezomorficzne w ciecz izotropową: kryształ → fazy smektyczne (gr. *smecho* – smarować) I i II → faza nematyczna (gr. *nema* – przędza) → ciecz izotropowa

1.1. Odrębność stanu ciekłego

Molekuły cieczy uczestniczą w ruchu cieplnym o złożonym charakterze. Na ruch ten składają się:

- drgania cieplne tego samego typu, co w kryształach, lecz o większych amplitudach,
- skokowe zmiany położenia równowagi: po wykonaniu pewnej liczby drgań molekula cieczy przechodzi skokowo do nowego położenia równowagi. Czas τ przebywania molekuly w chwilowym położeniu równowagi wynosi [5]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \quad (1)$$

gdzie τ_0 – średni okres drgań molekuly wokół położenia równowagi ($\tau_0 \approx \langle 10^{-13} \div 10^{-14} s \rangle$), ΔU – wysokość bariery potencjału, oddzielająca dwa sąsiednie położenia równowagi, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej [K], – odbywające się w sposób ciągły translacyjne przemieszczenia molekuł wraz z ich najbliższym otoczeniem.

W cieczy molekula drga względem jednego i tego samego położenia równowagi około 10^{13} razy na sekundę, jedno drganie zachodzi więc w czasie $10^{-13} s$. W pobliżu temperatury topnienia: $\tau \gg \tau_0$. Dla wody czas $\tau \approx 10^{-11} s$ w temperaturze $0^\circ C$.

Częstotliwość drgań termicznych wyznaczamy ze wzoru:

$$\nu_{term} = \frac{k_B T}{h}. \quad (2)$$

We wzorze (2) h oznacza stałą Plancka.

Częstotliwość drgań fali promieniowania rentgenowskiego ($\nu_{rtg} = 10^{19} \text{ Hz}$) jest większa od częstotliwości drgań termicznych ($\nu_{term} = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$)

$$\nu_{rtg} > \nu_{term} \quad (3)$$

i dlatego możliwa jest rentgenowska rejestracja struktur krótko trwających.

Każda molekula cieczy, oprócz wykonywania bezładnych ruchów termicznych, stale oddziałuje z wieloma sąsiadami i dlatego istotna jest korelacja między jej położeniem a położeniem sąsiadów. Korelacja tego typu nosi nazwę uporządkowania bliskiego zasięgu: wokół dowolnej molekuly w cieczy można wyróżnić pewną liczbę położeń sąsiednich.

Dyfrakcja promieni rentgenowskich dostarczyła bezpośredniego dowodu na istnienie lokalnego uporządkowania kryształopodobnego w każdej cieczy. Brak uporządkowania dalekiego zasięgu nadaje cieczy charakterystyczną dla niej płynność. Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu w cieczach ułatwiło zrozumienie wielu strukturalnych właściwości stanu ciekłego, zapoczątkowując nowy etap badania cieczy i roztworów. Badania niektórych półprzewodników amorficznych mają istotne znaczenie dla wyjaśnienia tak fundamentalnego problemu dla fizyki ciała stałego, jakim jest rola bliskiego uporządkowania. Okazało się bowiem, że podstawowe cechy struktury pasmowej materiałów o wiązaniach kowalencyjnych (Ge, Si) są rezultatem bliskiego uporządkowania, lokalnej konfiguracji atomów, nie zaś periodyczności struktury.

Molekuly w cieczy są dość ściśle ułożone statystycznie, wykazując wyróżnienie pewnych odległości międzymolekularnych. W rezultacie statystycznego ułożenia molekul ciekły obiekt rozpraszający promieniowanie rentgenowskie wykazuje symetrię sferyczną. Wynikiem tego są obrazy dyfrakcyjne, charakteryzujące się bardziej lub mniej rozmytymi pierścieniami interferencyjnymi. Te obrazy dyfrakcyjne potwierdzają fakt, że atomy i molekuly cieczy są pogrupowane według określonego porządku istniejącego w czasie t_{str} równym co najmniej połowie okresu drgań fali promieniowania rentgenowskiego:

$$t_{str} = \frac{1}{2} T_{rtg} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{c}. \quad (4)$$

Stosowane promieniowanie rentgenowskie posiada długości fal w zakresie od 0.56 \AA ($K_{\alpha}Ag$) do 2.29 \AA ($K_{\alpha}Cr$). Czas życia struktur molekularnych w cieczy wynosi więc co najmniej $t_{str} = 10^{-19} \text{ s}$.

Obserwowany obraz dyfrakcyjny cieczy wynika z rozkładu gęstości elektronowej. Elektrony w rozpraszaniu promieni rentgenowskich można traktować jako swobodne, ponieważ częstotliwość promieniowania rentgenowskiego jest dużo większa od częstotliwości drgań własnych elektronów:

$$\nu_{rtg} \gg \nu_e. \quad (5)$$

Elektrony przemieszczają się z tak wielką prędkością w porównaniu z prędkością zmian pola elektrycznego promieni rentgenowskich, że obszar atomu stanowi dla tych promieni niezmienną w czasie „chmurę” elektronową. Chmurę tę charakteryzuje, w każdej jej elementarnej objętości, pewna wartość gęstości elektronowej.

W badaniach rentgenowskich czas obserwacji (zliczania impulsów) t_{obs} jest dużo większy od czasu przebywania molekuly w chwilowym położeniu równowagi:

$$t_{obs} \gg \tau. \quad (6)$$

Łączny czas obserwacji (ekspozycji próbki) jest bardzo długi w porównaniu z czasem t_{str} :

$$t_{obs} \gg t_{str}, \quad (7)$$

ale nakładające się obrazy dyfrakcyjne, podczas długiego naświetlania, nie różnią się w istotny sposób ze względu na uśrednienie po objętości badanej próbki.

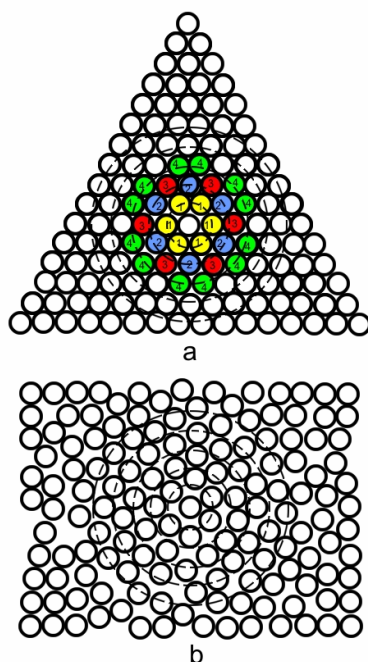
Odkrycie w ciekłych strukturach dwóch czynników czasowych (1) i (4) stało się postawą do stworzenia statystycznej teorii cieczy [6, 7]. W obiekcie rozpraszającym znajduje się bowiem duża liczba molekuł.

Należy podkreślić, po uwzględnieniu łącznie wszystkich zależności (1)–(7), że wszystkim możliwym konfiguracjom molekularnym odpowiada tylko jedna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej, określona średnim kątowym rozkładem natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.

Wspólne cechy cieczy i ciał stałych:

- niewielka różnica gęstości obu stanów skupienia,
- podobna wartość ciepła właściwego,
- mała wartość ciepła i entropii topnienia świadczą o podobnych odległościach między molekułami i zbliżonych wartościach sił międzymolekularnych.

Wszystkie współczesne badania strukturalne wskazują na podobieństwo między cieczami a kryształami. Rysunek 3 ilustruje idealne najściślejsze ułożenie: ład o bliskim zasięgu jest doskonały. Na rys. 3a widać, że środki kul układają się tylko na określonych okręgach. Najbliższych atomów sąsiednich jest 6, na drugim okręgu leżą środki również sześciu kul, na trzecim – 6 kul, na czwartym – 12. Na rys. 3b pokazana jest ilustracja ułożenia kul w cieczach. Jest to więc ułożenie analogiczne do ułożenia atomów w kryształach. Jednak wychodząc poza najbliższe otoczenie atomu, nieuporządkowanie jest coraz wyraźniejsze.



Rys. 3. Dwuwymiarowy model idealnego kryształu (a) i cieczy otrzymanej przez jego stopienie (b). Dla lepszej widoczności stopień rozluźnienia został powiększony w stosunku do rzeczywistego

Ten szczególny ład w odniesieniu do najbliższego otoczenia, zanikający w miarę oddalania się od rozpatrywanego atomu, nazywamy uporządkowaniem bliskiego zasięgu. Środki niektórych atomów w cieczy są przesunięte względem położenia, jakie zajmowały w strukturze uporządkowania dalekiego zasięgu w kryształach. Analogia w rozmieszczeniu atomów w cieczach i ciałach stałych dotyczy tylko ładów o bliskim zasięgu.

Odrębne cechy stanu ciekłego:

- duża gęstość (około 10^3 razy większa od gęstości gazów),
- silne oddziaływania molekularne (droga swobodna rzędu 10^{-10} m),
- istnienie struktury uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł,
- wpływ temperatury na strukturę (oddziaływania wewnątrz- i międzymolekularne oraz na sposoby wzajemnych ułożeń molekuł) nie pozwalają na stworzenie ogólnego modelu cieczy, który umożliwiłby zbudowanie jednolitej teorii fazy ciekłej. Teoria stanu ciekłego jest skomplikowana i nie została jeszcze opracowana w sposób zadowalający.

1.2. Istota metody rozpraszania promieni rentgenowskich na elektronie i na atomie

Podstawą metod rentgenowskich badań strukturalnych jest dyfrakcja promieni Roentgena na elektronach orbitalnych. Ugięcie promieni rentgenowskich jest wynikiem ich spójnego rozpraszania na elektronach atomów. Im większa jest liczba tych elektronów w atomie, tym większa jest zdolność rozpraszająca atomu. Klasyczna teoria promieniowania pozwala obliczyć amplitudę A_e fali rozproszonej na pojedynczym elektronie w odległości r od niego:

$$A_e = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{1}{r}, \quad (8)$$

gdzie A_0 – amplituda fali padającej, której składowa elektryczna jest spolaryzowana prostopadle do płaszczyzny przechodzącej przez promień padający i ugięty; e i m_e oznaczają odpowiednio ładunek i masę elektronu.

W atomie rozpraszanie zachodzi na wszystkich elektronach. Ze względu na to, że długość fali promieni rentgenowskich jest rzędu średnicy atomu, już przy rozpraszaniu na pojedynczym atomie występują zjawiska interferencyjne. Fale rozpraszane przez poszczególne elektrony atomu w kierunku wiązki padającej mają fazy zbliżone do siebie, a ich amplitudy wzmacniają się wzajemnie. Dla dużych kątów rozpraszania ze względu na znaczne różnice faz zachodzi częściowo wygaszenie interferencyjne. Rozpraszanie promieni rentgenowskich przez atom nie jest więc izotropowe. Amplituda fali rozproszonej na atomie A_a wyraża się następująco:

$$A_a = A_0 f \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{1}{r}, \quad (9)$$

gdzie $f = \frac{A_a}{A_e}$ jest atomowym czynnikiem strukturalnym.

Atomowy czynnik strukturalny określony jest następująco:

$$f = Z \int_{-R}^{+R} \rho(r) \cos\left(\frac{4\pi r}{\lambda} \sin \Theta\right) dr, \quad (10)$$

gdzie Z – liczba atomowa, Θ – kąt Bragga, R – promień atomu, $\rho(r) dr$ – prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w odległości od r do $(r + dr)$ od jądra atomu, λ – długość fali.

Z równań (9) i (10) widać, że amplituda fali rozproszonej na atomie jest w przybliżeniu proporcjonalna do liczby elektronów w atomie, a więc jest regularnie zmieniającą się funkcją liczby atomowej.

Przesunięcie fazy fali rozproszonej spójnie w stosunku do fazy fali nierozproszonej zawsze równa się 180° , amplituda zmienia więc znak na przeciwny.

1.3. Zalety i możliwości eksperymentalne metody dyfrakcji rentgenowskiej

Metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich jest najbardziej rozwinięta i znajduje najszerze wykorzystanie do badania atomowo-molekularnej struktury cieczy. Istnieją następujące istotne zalety tej metody:

- 1/ Możliwość badania cieczy nie rozcieńczonych. W metodzie rozpraszania elektronowego i neutronowego bada się ciecze zestalone. W metodzie absorpcji promieniowania podczerwonego i w metodzie magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest konieczne rozcieńczanie badanej cieczy obojętnymi rozpuszczalnikami. Dlatego struktury cieczy wyznaczone tymi metodami mogą różnić się od struktur cieczy nie poddanych wspomnianym zabiegom.
- 2/ Nie ma ścisłych ograniczeń związanych z wielkością i kształtem badanej próbki. W metodzie dyfrakcji neutronowej stosować trzeba duże próbki i źródła neutronów o dużym natężeniu.
- 3/ Nie ma ograniczeń związanych z wymiarami molekuł oraz ich elektrycznymi, magnetycznymi i mechanicznymi właściwościami. Przy stosowaniu metody absorpcyjnych widm podczerwieni i metody NMR wymaga się występowania elementarnych momentów dipolowych (magnetycznego i elektrycznego).
- 4/ Istnieje możliwość rejestracji struktur molekularnych krótko trwających ($v_{rtg} > v_{term}$) w przeciwieństwie do innych, długofalowych metod badawczych.
- 5/ Metoda dyfrakcji rentgenowskiej wraz z modelami teoretycznymi cieczy umożliwia wyznaczenie współczynników dyfuzji translacyjnej molekuł [8].

Do ograniczeń metody dyfrakcji promieni rentgenowskich zaliczyć trzeba:

- 1/ Dużą ilość czasu i trudu, jakich ona wymaga.
- 2/ Promienie rentgenowskie słabo rozpraszane są na atomach lekkich, a szczególnie na atomach wodoru.
- 3/ Metoda ta nie umożliwia wyznaczenia energii ani siły wiązania.

Przyczyny trudności w wyznaczaniu struktury cieczy tą metodą są następujące:

- 1/ Struktura cieczy podlega statystycznym fluktuacjom.
- 2/ W bliskim zasięgu występuje zagęszczenie odległości międzyatomowych biorących udział w dyfrakcji.
- 3/ Natężenia promieni ugiętych przez atomy różnego rodzaju nie są jednakowe.
- 4/ Istnieje znaczący wkład rozpraszania niekoherentnego Comptona.

1.4. Wpływ temperatury na strukturę cieczy

Według Stewarta [9] ciecze mają budowę pseudokrystaliczną polegającą na tym, że pewna liczba molekuł grupuje się na krótko w sieć krystaliczną, które następnie rozpada się i tworzy w innym miejscu. W zakresie temperatur bliskich temperaturze krzepnięcia struktura pseudokrystaliczna cieczy zbliża się do struktury sieciowej kryształu. Poznana jest struktura cieczy jednoatomowych: Li, Na, K, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Se, Sn, Pb, Bi, Ar, Xe. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że zarówno w przypadku stopionego sodu [10] jak i potasu [11] metale te zachowują swoją strukturę (sieć regularna typu I) nawet po ogrzaniu do temperatury wyższej o 300°C od temperatury topnienia. W temperaturach wyższych ciecze o molekułach jednoatomowych wykazują najczęściej ściśle ułożenie heksagonalne, zniekształcone przez ruchy Browna.

Istnieje wpływ temperatury na sposoby wzajemnego ułożenia molekuł. Ciekła siarka wykazuje w temperaturze około 220°C zmianę struktury. Woda istnieje w trzech odmianach w zależności od temperatury: w wysokich temperaturach ma strukturę odpowiadającą najgęstszemu ułożeniu kul, w średnich temperaturach – strukturę kwarcu, a w pobliżu temperatury topnienia ma strukturę typu lodu (trydymitu – β).

Wyniki rentgenowskich eksperymentów dyfrakcyjnych [12] świadczą o tym, że w temperaturach przekraczających temperaturę topnienia nawet o około 70 K struktura i właściwości cieczy są bliższe ciałom stałym niż gazom. Podczas topnienia nie ma ostrej zmiany podstawowych właściwości ciał, która by świadczyła o zasadniczej zmianie ich budowy.

Badania rentgenostrukturalne krystalicznego antracenu przeprowadzono w sześciu temperaturach: 94 K, 140 K, 181 K, 220 K, 259 K i 295 K [13]. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury następuje zmiana objętości komórki elementarnej od wartości rzędu $V = 456.5 \text{ \AA}^3$ (94 K) do wartości $V = 473.2 \text{ \AA}^3$ (295 K). Struktura ciekłego antracenu w temperaturze 513 K [14] jest bardzo podobna do struktury krystalicznego antracenu.

Ze wzrostem temperatury wzrasta udział ruchu translacyjnego, maleje natomiast czas przebywania molekuly w chwilowym położeniu równowagi. Wzrost temperatury powoduje z jednej strony skrócenie czasu przebywania molekuly w chwilowym położeniu równowagi (1), z drugiej strony zwiększa średnią odległość między molekułami cieczy, co zmniejsza wielkość sił przyciągania i obniża w konsekwencji lepkość cieczy [15].

Temperaturowa zależność funkcji rozkładu radialnego odzwierciedla wpływ temperatury na strukturę cieczy [16]. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie odległości maksimów na wykresie funkcji rozkładu radialnego. Zmniejsza się intensywność maksimów, ponieważ wzrost temperatury prowadzi do dynamicznej struktury cieczy. Termiczny ruch molekuł cieczy pozwala jedynie na istnienie dynamicznych stanów uporządkowania w obszarach o wielkości około 20 Å, jako uporządkowanie bliskiego zasięgu.

Problem określenia ogólnego pojęcia uporządkowania bliskiego zasięgu jest ściśle związany z zagadnieniem mechanizmu topnienia krystalicznych ciał stałych. Ze wzrostem temperatury ruchy termiczne zwiększają amplitudę oscylacji i libracji. Gdy amplituda oscylacji (drgań) A w sieciach kubicznych metali osiągnie pewną część międzypatomowej odległości ($\approx 0.2 a$):

$$A \approx 0.2 a \tag{11}$$

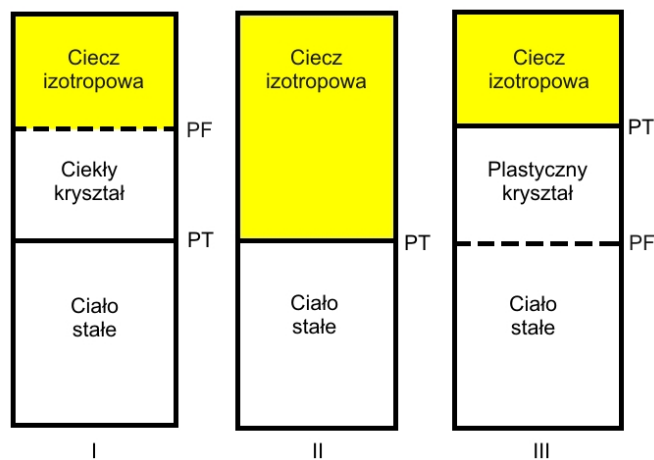
następuje topnienie.

Procesowi topnienia metali towarzyszy zwykle przyrost objętości ΔV , nie przekraczający 6% [17]. Metale w stanie stałym i ciekłym mają zbliżoną gęstość. Podczas topnienia odległość między atomami zmienia się nie więcej niż o 2%. Ta niewielka zmiana odległości między atomami powoduje, że energia wzajemnego oddziaływania atomów zmienia się także nieznacznie. Potwierdzają to także wartości ciepła topnienia, które są znacznie mniejsze od ciepła parowania. O podobieństwie struktur metali ciekłych i stałych świadczą także małe wartości entropii topnienia $\left(\approx 8.4 \frac{J}{mol \cdot K} \right)$. Gdy amplituda kątowa libracji molekuł dookoła osi lub punktu osiągnie pewną krytyczną wartość, molekuły stają się orientacyjnie nieuporządkowane lub rotują i kryształ doznaje przejścia fazowego. Topnienie następuje wtedy, gdy wszystkie molekuły uzyskają dostateczną energię termiczną do pokonania bariery energetycznej utrzymującej je w sieci krystalicznej.

Normalne topnienie wymaga więc spełnienia dwóch warunków: dostatecznej energii dla oswobodzenia translacyjnych stopni swobody oraz wystarczającej przestrzeni i energii pozwalającej molekułom rotować. Dla większości kryształów oba te procesy rozpoczynają się w tej samej temperaturze. Istnieją jednak związki organiczne (o wydłużonych i sztywnych molekułach), które muszą mieć dużo przestrzeni, aby mogły swobodnie rotować. Przestrzeń taką uzyskują dopiero w temperaturze znacznie wyższej niż bezpośrednio po stopieniu. Związki te tworzą fazę ciekłokrystaliczną między punktem topnienia i punktem klarowności, w którym ciecz staje się izotropowa (rys. 4).

Odwrotna sytuacja występuje dla związków organicznych złożonych z molekuł o kształcie zbliżonym do globularnego. Bariera hamująca rotację tych molekuł w kryształach jest znacznie mniejsza od bariery hamującej ruchy translacyjne. Uruchomienie swobody rotacji następuje w tych molekułach w temperaturach niekiedy znacznie niższych od temperatury normalnego topnienia. Fazę stałą pomiędzy temperaturą w której następuje uruchomienie rotacji molekuł (punkt przejścia fazowego) a temperaturą topnienia nazywamy fazą plastycznokrystaliczną [18] (rys. 4).

Rysunek 4 przedstawia diagram ilustrujący dualizm procesu topnienia. W niniejszej rozprawie badano ciekłe związki organiczne molekuł cyklicznych: cykloheksan, cykloheksanol i cykloheksanon, które w fazie stałej są plastycznymi kryształami.



Rys. 4. Istota dualizmu procesu topnienia. Przejścia fazowe dla związków organicznych: I – ciekło-krystalicznych, II – normalnych, III – plastycznokrystalicznych (PF – punkt przejścia fazowego, PT – punkt topnienia)

2. Rentgenowska dyfrakcyjna analiza strukturalna cieczy i ciał amorficznych atomowych

Podstawowym przedmiotem współczesnych badań strukturalnych w fizyce są coraz częściej ośrodki ciekłe. Inżynieria materiałowa wykorzystuje w procesach obróbki substancje ciekłe, płynne lub szkliste. Technologie związane z inżynierią materiałową wykorzystują w praktyce substancje w fazach stanów ekstremalnych [19], często dalekich od uporządkowania krystalicznego [20]. Otrzymuje się nowe materiały mikrokrystaliczne lub amorficzne w wyniku gwałtownego zestalania stopów z fazy ciekłej. Stwarza to możliwość modyfikacji struktury atomowej materiałów oraz uzyskania nie spotykanych dotąd ich właściwości. Dotyczy to głównie materiałów magnetycznych, tworzyw lutowniczych oraz mikrokrystalicznych materiałów konstrukcyjnych. Przemiany substancji w ważnych procesach technologicznych (hartowanie, obróbka mechaniczna) również polegają na zmianach w uporządkowaniu atomów.

Współczesna inżynieria materiałowa wykorzystuje substancje o częściowym wewnętrznym uporządkowaniu. Począwszy od układów atomowych i atomowo-molekularnych do poli- i biopolimerów, szkieł organicznych i nieorganicznych poprzez ciekłe kryształy i materiały zdolne do selektywnego przenoszenia jonów (półprzewodzące, fluorescencyjne, fotoprzewodzące) oraz tworzywa ceramiczne aż do różnorodnych warstw granicznych (złączy).

Większość badanych i przeprowadzanych procesów chemicznych przebiega w fazie ciekłej. Istnieje duże bogactwo i różnorodność związków występujących w fazach płynnych, a mających ogromne znaczenie poznawcze i aplikacyjne. Poznanie podstawowych parametrów strukturalnych charakteryzujących fazy ciekłe i płynne oraz opracowanie nowych metod pomiarowych, stanowią bardzo ważne podstawowe badania poznawcze.

2.1. Podstawy i rozwój rentgenowskich metod analizy strukturalnej cieczy i ciał amorficznych atomowych

Promienie rentgenowskie (X) zostały odkryte przez Wilhelma Konrada Roentgena w 1895 roku, w Instytucie Fizyki na uniwersytecie w Würzburgu [21]. Dopiero w 1912 roku Max von Laue [19] sformułował równania postaci:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) &= h \lambda \\ b(\cos \beta_1 - \cos \beta_0) &= k \lambda \\ c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_0) &= l \lambda \end{aligned} \tag{12}$$

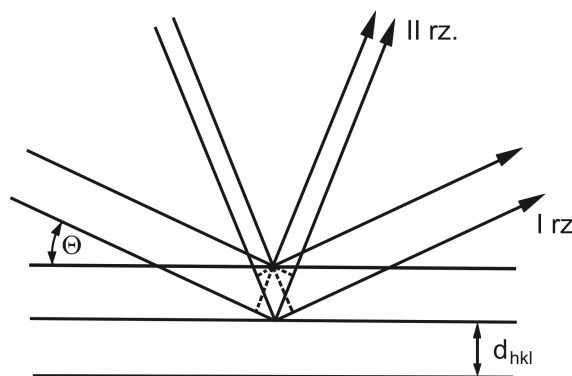
sprawdzone eksperymentalnie przez W. Friedricha i P. Knippinga (1912). Równania (12) dostarczyły bezpośrednich informacji o strukturze wewnętrznej kryształów. W równaniach tych, a, b, c , odpowiadają stałym sieciowym komórki elementarnej dla każdego typu analizowanego kryształu; kąty $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ oraz $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ oznaczają odpowiednie kąty między kierunkami wiązki padającej oraz odbitej, a stałymi sieciowymi; hkl są wskaźnikami Millera.

W 1913 roku William Lawrence Bragg i jego ojciec William Henry Bragg oraz niezależnie G.V. Wulf wyprowadzili następujące równanie dla kryształów:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \Theta_{(hkl)}, \quad (13)$$

które jest podstawą analizy dyfrakcyjnej i fundamentem całej spektroskopii rentgenowskiej.

Równanie Braggów (13) opisuje geometryczny warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach krystalicznych o odległościach międzypłaszczyznowych d_{hkl} (rys. 5). We wzorze tym, liczba n , która może przybierać wartości liczb całkowitych $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, nazywa się rzędem odbicia lub ugięcia. Wskazuje ona liczbę długości fal mieszczących się w różnicy dróg dwóch interferujących promieni. Natomiast $\Theta_{(hkl)}$ jest odpowiednim braggowskim kątem odbicia, hkl są wskaźnikami Millera (rys. 5). Przy danej długości fali λ kąt wiązki ugiętej Θ jest tym większy, im mniejszy odstęp międzypłaszczyznowy d_{hkl} . Można było jednoznacznie wyznaczyć więc stałe sieciowe (a, b, c) oraz kąty między nimi (α, β, γ) poszczególnych komórek Bravais'go, typ układu oraz klasy krystalograficzne monokryształów.

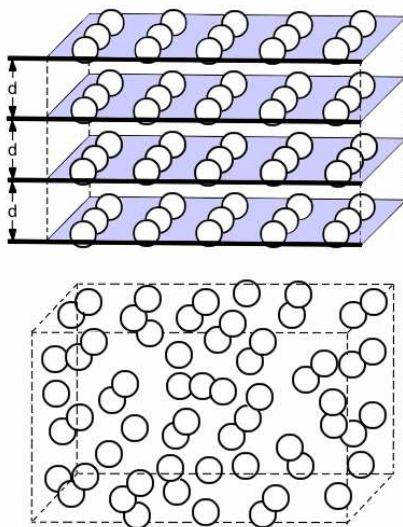


Rys. 5. Dyfrakcja I i II rzędu od rodziny płaszczyzn sieciowych

Pozycję atomów, jonów lub molekuł w komórce elementarnej umożliwiła synteza Fouriera zaproponowana przez W.H. Bragga (1915), a wprowadzona przez P.S. Epsteina i P. Ehrenfesta (1924) oraz W. Duane (1925) oraz bardzo użyteczna w praktyce synteza A.L. Pattersona.

Rentgenowska analiza strukturalna cieczy atomowych i ciał amorficznych wymagała opracowania nowej teorii – innej niż w przypadku materiałów mono- i mikrokryształicznych, oraz stworzenia odrębnych technik i metod pomiarowych.

Rysunek 6 ilustruje model uporządkowanej struktury atomowej oraz struktury atomowej w fazie niekryształicznej.



Rys. 6. Płaszczyzny atomowe i odległości między nimi (d) w uporządkowanej strukturze atomowej oraz struktura atomowa w fazie niekryształicznej (niżej)

Badania rentgenostrukturalne ciał niekryształicznych zapoczątkował w 1913 roku Wolfgang Ostwald [22], który przewidział i opisał charakter obrazów dyfrakcyjnych układów o częściowym wewnętrznym uporządkowaniu. Takie doświadczalnie obrazy otrzymał po raz pierwszy w tym samym roku W. Friedrich [23] w postaci dyfraktogramów balsamu kanadyjskiego, bursztynu oraz parafiny.

Historię odkrycia i badań promieni rentgenowskich możemy podzielić zasadniczo na trzy okresy [24]. Pierwszy to okres odkrywania (1895–1922), w którym zbadano wszystkie podstawowe zjawiska związane z naturą promieni rentgenowskich. Drugi okres (1922–1945) to rozwój teorii oraz eksperymentu w dziedzinie spektroskopii promieni rentgenowskich. Powstała krystalografia, natomiast analiza strukturalna stała się podstawą wielu dyscyplin naukowych. Trzeci okres (1945 – do dnia dzisiejszego) to okres rozkwitu rentgenografii strukturalnej i nowych odkryć. Fizyka promieni rentgenowskich ukazała się ponownie jako dziedzina o fundamentalnym znaczeniu (tab. 1).

P. Debye [25] oraz P. Ehrenfest [26], P. Debye i P. Scherrer [27], W.H. Keesom oraz J. de Smedt [28] otrzymali dyfraktogramy cieczy atomowych i molekularnych.

Tabela 1

Przełomowe wydarzenia i odkrycia w fizyce promieniowania rentgenowskiego

1895	Odkrycie promieni X – W.K. Roentgen (Würzburg)
1905	Zjawisko częściowej polaryzacji promieni X – Ch.G. Barkla (Liverpool)
1908	Odkrycie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego – – Ch.G. Barkla
1912	Odkrycie dyfrakcji promieni X w kryształach – M. von Laue, W. Friedrich i P. Knipping (Monachium)
1913	Warunek odbicia promieni X od kryształów – W.H. Bragg i W.L. Bragg
1913	Regularności w charakterystycznym promieniowaniu X – H. Moseley
1915	Dyfrakcja promieni X w gazach – P. Debye
1916	Rejestracja pierwszego dyfraktogramu cieczy – P. Debye, P. Scherrer
1923	Odkrycie niesprężystego rozpraszania promieni X – A. Compton
1924	Zjawisko załamania i odbicia promieni X – Walter, Siegbahn, Larsson
	Mutacje wywołane przez promienie X – H. Muller
1953	Struktura kwasów nukleinowych – F. Crick, J. Watson, M. Wilkins
1964	Oznaczanie struktur biologicznych z zastosowaniem rentgenografii

Ehrenfest analizując rozpraszanie promieni X przez dwa elektrony znajdujące się w odległości r otrzymał wyrażenie, które następnie W.H. Keesom i J. de Smedt zastosowali dla cieczy atomowych (na układ par atomów). Równanie to sprowadzili oni do następującej postaci:

$$\lambda = 2 \cdot 0,815 \cdot \Delta \cdot \sin \Theta, \quad (14)$$

w której Θ jest kątem Bragga, λ – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego, a Δ odpowiada pierwszemu maksimum na obrazie dyfrakcyjnym. Dla gęsto upakowanych cieczy atomowych, w których elementy struktury składają się wyłącznie ze sferycznych atomów, wyrażenie to przybiera postać zaproponowaną przez Ehrenfesta:

$$\lambda = 2 \cdot 0,817 \cdot \sigma \cdot \sin \Theta, \quad (15)$$

w której σ oznacza średnicę rozpatrywanych atomów.

Podstawy teorii rentgenowskiej analizy strukturalnej ciał niekryształicznych sformułował Debye [25] wprowadzając funkcję prawdopodobieństwa $W(r)$, którą zapisujemy w następujący sposób:

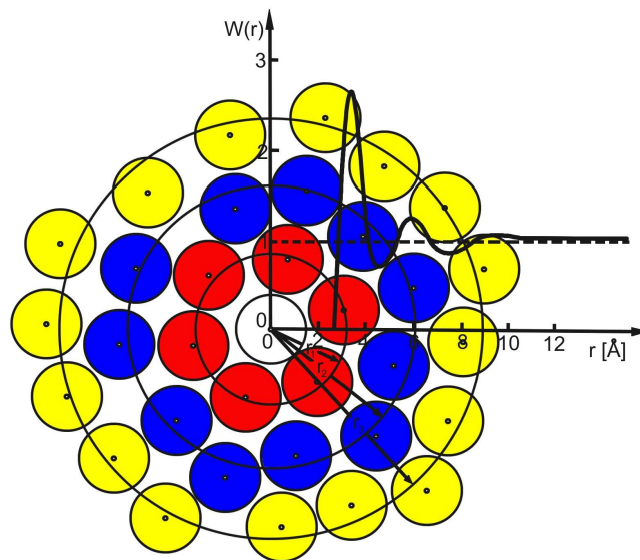
$$W(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (16)$$

gdzie $\rho(r) = \rho_0 \cdot W(r)$ jest funkcją gęstości atomowej, która określa liczbę atomów w jednostce objętości w odległości r od ustalonego atomu odniesienia,

natomiast ρ_0 oznacza średnią gęstość atomową analizowanego preparatu $\left(\rho_0 = \frac{N}{V}\right)$ wyrażaną w postaci:

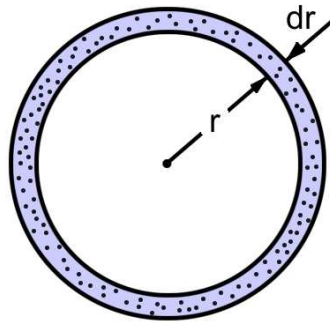
$$\rho_0 = \frac{L \cdot d \cdot 10^{-24}}{A}, \quad (17)$$

przy czym średnia gęstość atomowa równa jest liczbie atomów w jednostce objętości 1 \AA^3 , natomiast d odpowiada gęstości makroskopowej cieczy lub ciała amorficznego, L – liczba Loschmidta $\left(2.683 \cdot 10^{19} \frac{\text{at}}{\text{cm}^3}\right)$, A – ciężar atomowy. Równanie (16) ustala związek pomiędzy funkcją gęstości atomowej $\rho(r)$ oraz średnią gęstością atomową preparatu ρ_0 i funkcją prawdopodobieństwa $W(r)$. Równanie to spełnione jest w całym obszarze pomiarowym r (dla argumentu $0 < \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$). Typowy przebieg funkcji $W(r)$ dla układu atomowego ciekłego lub amorficznego jest przedstawiony na rys. 7. Zaznaczono na nim chwilową pozycję atomów oraz rozmiary sfer koordynacyjnych atomów. Funkcja $W(r)$ oscyluje wokół jedności i zbliża się do niej dla wartości $r \rightarrow \infty$.



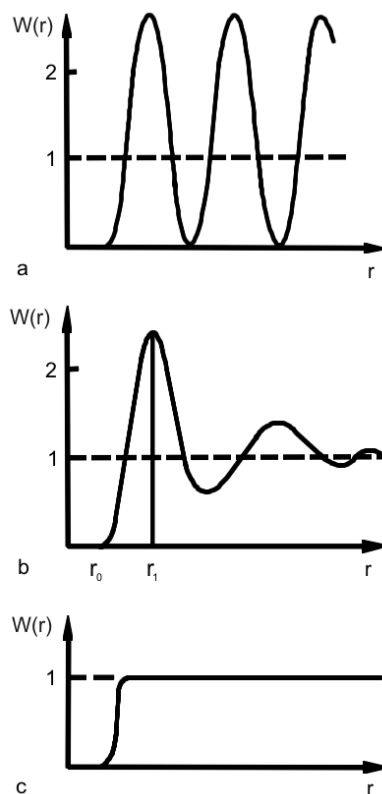
Rys. 7. Przebieg funkcji prawdopodobieństwa $W(r)$ dla układu atomowego ciekłego lub amorficznego o uporządkowaniu bliskiego zasięgu

Funkcja rozkładu $\rho(r)$ w postaci $\rho(r) dV$ lub $4\pi r^2 \rho(r) dr$ odpowiada liczbie atomów rozpraszających, zawartych w warstwie sferycznej o promieniu r i grubości dr (rys. 8). P. Debye i H. Menke [29] sprawdzili eksperymentalnie funkcję $\rho(r)$ dla ciekłej rtęci.



Rys. 8. Współśrodkowe kule o promieniach r i $r + dr$, czyli warstwa sferyczna obejmująca układ rozpraszających atomów w funkcji rozkładu radialnego

Rysunek 9a ilustruje przebieg funkcji $W(r)$ dla atomowego układu krystalicznego o wysokim stopniu uporządkowania dalekiego zasięgu. Rysunek 9b przedstawia funkcję rozkładu prawdopodobieństwa $W(r)$ dla cieczy jednoatomowej. Widać, że istnieje stosunkowo duże prawdopodobieństwo, że wszystkie najbliższe atomy są oddalone o odległość r_1 .



Rys. 9. Przebiegi funkcji rozkładu prawdopodobieństwa $W(r)$ dla (a) kryształu doskonałego, (b) cieczy i (c) gazu doskonałego (r – odległość od atomu odniesienia).

Prawdopodobieństwo znalezienia jakiegokolwiek atomu w odległości mniejszej od r_0 jest równe zero. Minimalna dopuszczalna odległość r_0 jest wynikiem gwałtownego wzrostu potencjału odpychającego, w przypadku, gdy atomy znajdują się zbyt blisko siebie. Zmiana położenia punktu równowagi r_1 wymaga dostarczenia energii (przez ogrzewanie).

Porównanie funkcji prawdopodobieństwa $W(r)$ dla kryształu doskonałego (rys. 9a) i dla gazu doskonałego (rys. 9c) wskazuje, że dla kryształu prawdopodobieństwo występowania atomu okresowo osiąga tę samą wartość w dużym zakresie odległości, podczas gdy dla gazu doskonałego od pewnej odległości, określonej przez średnicę atomu wszędzie ma tę samą wartość. Analiza rys. 9 prowadzi do wniosku, że wyróżnia się pozycja pośrednia cieczy odnośnie jej cech strukturalnych.

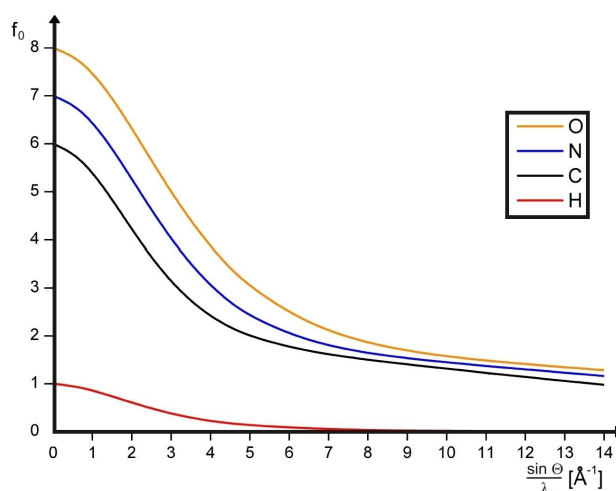
W 1927 roku F. Zernike i J.A. Prins [30] powiązali zjawisko rozpraszania promieniowania rentgenowskiego z radialną funkcją prawdopodobieństwa rozkładu atomów $\rho(r)$, umożliwiając ilościowe badania struktury cieczy i ciał bezpostaciowych. Kontynuacją tych prac była teoria rozwijana przez G.W. Stewarta [9], wprowadzająca pojęcie występowania w cieczy lokalnych zespołów o wyższej symetrii w postaci grup cybotaktycznych (ang. *cybotaxis*) oraz odpowiadający im stan cybotaktyczny (ang. *cybotactic state*). Umożliwiło to porównanie lokalnych struktur stanu płynnego ze stanem stałym.

N.S. Gingrich wprowadził poprawkę na absorpcję dla płasko-równoległej warstwy cieczy [31], zaś J. Krogh-Moe [32] oraz N. Norman [33] wprowadzili poprawki i normalizację wartości eksperymentalnych natężenia promieniowania rozproszonego i metodę sprowadzania ich do absolutnej skali.

Ważnym krokiem w zwiększeniu precyzji pomiarów rentgenowskich było wprowadzenie teoretycznego współczynnika temperaturowego, analogicznie jak w przypadku kryształów [34]. Zagadnienie czynników temperaturowych jest szczególnie istotne w badaniach faz skondensowanych o częściowym wewnętrznym uporządkowaniu. Zainteresowanie ruchem cieplnym atomów w dyfraktometrii rentgenowskiej [35] uzasadnione jest tym, iż ruch ten istotnie wpływa na położenia atomów w różnych układach molekularnych.

Atomowy czynnik rozpraszania dla poszczególnych pierwiastków jest funkcją $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$.

Na rys. 10 pokazano przebiegi czynników atomowego rozpraszania f_0 tylko dla tych pierwiastków, z których zbudowane były molekuly, badane metodą dyfrakcji rentgenowskiej, w niniejszej rozprawie.



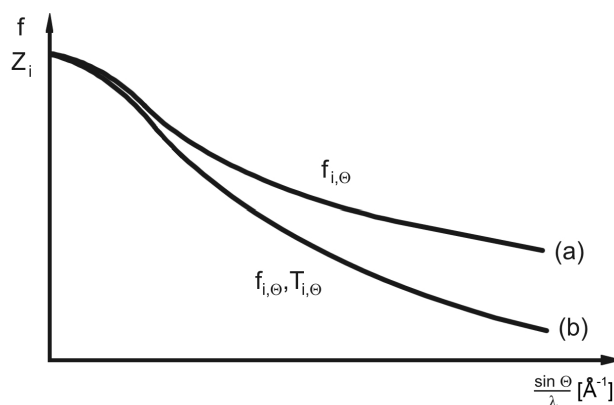
Rys. 10. Przebiegi czynników atomowego rozpraszania f_0 dla pierwiastków o liczbie porządkowej od 1 do 8 (dla $\Theta = 0^\circ$, $f_0 = Z$)

Wartości atomowych czynników rozpraszania f_0 dla atomów poszczególnych pierwiastków zostały obliczone na podstawie rozważań teoretycznych Pauliego i Fermiego [1], przy założeniu, że atomy znajdują się w temperaturze zera bezwzględnego.

Ruchy termiczne centrów rozpraszających promienie rentgenowskie powodują nieokreśloność pozycji atomów wokół średniego położenia równowagi. W obliczeniach atomowych czynników rozpraszania uwzględnia się więc wpływ temperatury. Funkcja atomowego rozpraszania zmniejsza się wraz ze wzrostem $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$ znacznie silniej niż dla nieruchomego atomu (rys. 11). W konsekwencji prowadzi to do osłabienia natężenia promieniowania rozproszonego. Natężenie rozproszonej wiązki I jest zmniejszone w stosunku do natężenia, które byłoby w przypadku nieruchomych atomów I_0 o czynnik Debye'a-Wallera [34]:

$$I = I_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right), \quad (18)$$

gdzie $B = 8 \pi^2 \bar{u}^2$, natomiast \bar{u}^2 jest średnim kwadratem amplitudy drgań. Stała B zmienia się więc wraz z amplitudą oscylacji cieplnych atomu. Wartość jej rośnie ze wzrostem temperatury.



Rys. 11. Funkcje atomowych czynników rozpraszania dla nieruchomego atomu $f_{j,\Theta}$ (a) i dla atomu z uwzględnieniem drgań cieplnych $f_{j,\Theta} T_{j,\Theta}$ (b)

Oznaczmy izotropowy czynnik temperaturowy $B \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2$ w równaniu (18) przez M .

Z równania (18) widać, że czynnik temperaturowy M ma charakter wykładniczy, zmniejszający amplitudę atomową f_0 do wartości f według zależności:

$$f = f_0 \exp(-M). \quad (19)$$

2.2. Teoria rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla układów atomowych

Do rentgenowskiej analizy strukturalnej cieczy atomowych Debye wprowadził podstawowe wyrażenie na natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego, monochromatycznego w cieczech i ciałach stałych niekryształicznych w zależności od kąta Bragga Θ , w postaci algebraicznej:

$$I(S) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(S) f_j(S) \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}}, \quad (20)$$

przy czym $S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$, 2Θ – kąt rozpraszania, λ – długość fali promieniowania, $f_i(S)$ oraz $f_j(S)$ odpowiadają czynnikom atomowego rozpraszania i -tego względnie j -tego atomu, r_{ij} – odległość między i -tym a j -tym atomem (wielkość wektora oddzielającego te dwa atomy). Zaznaczone podwójne sumowanie $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N$ obejmuje

wszystkie pary atomów rozpatrywanego układu. Wyrażenie Debye'a (20) umożliwia porównanie eksperymentalnych funkcji natężeń z funkcjami obliczonymi teoretycznie dla różnych przyjętych modeli strukturalnych.

Równanie (20) uczy, że przestrzenny rozkład natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego uwarunkowany jest zdolnością rozpraszającą $f_i(S)$ i $f_j(S)$ atomów i ich wzajemnym rozmieszczeniem r_{ij} . Dla cieczy jednoatomowych i ciekłych metali oraz ciał niekryształicznych złożonych z jednego rodzaju atomów, podobnie jak w gazach, czynniki rozpraszania atomowego są równe $f_i(S) = f_j(S) = f(S)$ i wtedy rozkład natężenia promieniowania rozproszonego zależy głównie od wzajemnych odległości atomów:

$$I(S) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f^2(S) \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}}. \quad (21)$$

Można więc podwójne sumowanie we wzorze (21) rozdzielić na dwa człony wyrażające sumowanie po wskaźnikach $i = j$ oraz $i \neq j$. W podwójnej sumie wyrażenia (21) występuje N^2 składników, w tym N wyrazów, dla których $i = j$, czyli N członów pochodzących od oddziaływania każdego atomu z samym sobą, ponieważ każdy atom staje się na przemian atomem odniesienia. Każdy z tych wyrazów będzie równy jedności, ponieważ w granicy jak $r_{ij} \rightarrow 0$, $\frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}} \rightarrow 1$. W podwójnej sumie

wyrażenia (21) występuje także $N(N-1)$ wyrazów dla $i \neq j$. Możemy więc to wyrażenie na natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (niezależnie od czasu) rozłożyć na dwa składniki (dla $i = j$ oraz $i \neq j$). Wówczas przyjmuje następującą postać:

$$I(S) = N f^2(S) + N(N-1) f^2(S) \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}}. \quad (22)$$

Znając liczbę par atomów $N(N-1)$ i zaniehbując jedność w porównaniu z N ($N \gg 1$) możemy zapisać, że dla dużych N spełniona jest relacja:

$$N(N-1) \rightarrow N^2. \quad (23)$$

Wówczas równanie (22) możemy zapisać w następujący sposób:

$$I(S) = N f^2(S) + N^2 f^2(S) \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}} \quad (24)$$

lub

$$I(S) = N f^2(S) \left[1 + N \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}} \right]. \quad (25)$$

Rozkład atomów wokół dowolnie wybranego atomu przyjętego za punkt odniesienia może być uważany za funkcję ciągłą. Uwzględniając więc ciągły rozkład atomów w cieczy Zernike i Prins [30] po raz pierwszy zamienili sumę występującą w równaniu (25) na całkę. Korzystamy z równania (25) oraz z faktu, że zachodzi związek:

$$\rho(r) = \frac{dN}{dV}, \quad (26)$$

gdzie $\rho(r)$ – liczba atomów w jednostce objętości (1\AA^3) w odległości r od atomu odniesienia.

Możemy dokonać więc przejścia od opisu skokowego rozkładu atomów do opisu ciągłego tego rozkładu w układach atomowych, czyli:

$$N \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}} \rightarrow \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(S r)}{S r} dV. \quad (27)$$

Wyrażenie (25) zapisać możemy więc w postaci całkowej:

$$I(S) = N f^2(S) \left[1 + \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(S r)}{S r} dV \right]. \quad (28)$$

Po podstawieniu:

$$dV = 4 \pi r^2 dr \quad (29)$$

uzyskujemy wyrażenie:

$$I(S) = N f^2(S) \left[1 + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(S r)}{S r} dr \right]. \quad (30)$$

Pierwszy wyraz $I(S) = f^2(S)$ jest natężeniem promieniowania rozproszonego przez N niezależnie rozpraszających atomów. Natomiast drugi człon równania (30)

$$I(S) = N f^2(S) \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad \text{określa natężenie promieniowania}$$

rozproszonego przy uwzględnieniu stosunków wzajemnych faz fal rozproszonych przez różne atomy jednakowego rodzaju.

Przy założeniu równomiernego rozkładu atomów w całej objętości badanej próbki, wielkość:

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (31)$$

jest średnią gęstością atomową.

Jeżeli do prawej strony równania (30) dodamy i odejmiemy wyrażenie

$$\int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad \text{i uwzględnimy zależność (31), to otrzymamy wzór na } I(S) \text{ w}$$

postaci:

$$I(S) = N f^2(S) \left[1 + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \right]. \quad (32)$$

Ponieważ wartość całki $\int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr$ jest bliska zeru dla wszystkich kątów

rozpraszania mających eksperymentalne znaczenie, równanie (32) można zredukować do następującej postaci:

$$\frac{I(S)}{N f^2(S)} - 1 = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad (33)$$

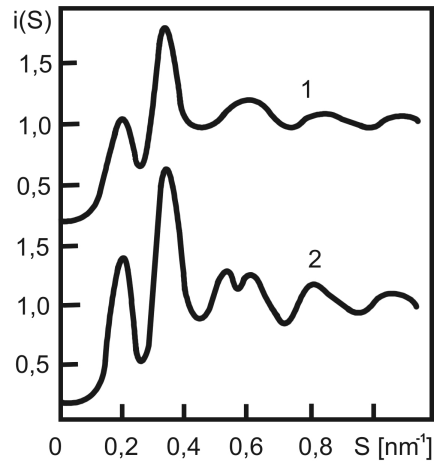
lub

$$\left(\frac{I(S)}{N f^2(S)} - 1 \right) S = 4 \pi \int_0^{\infty} r (\rho(r) - \rho_0) \sin(Sr) dr. \quad (34)$$

Wprowadzamy oznaczenie:

$$\frac{I(S)}{N f^2(S)} - 1 = i(S). \quad (35)$$

Funkcję $i(S)$ wyrażoną równaniem (35) nazywamy czynnikiem strukturalnym: zawiera on tylko interferencyjną (strukturalną) część natężenia rozproszonego promieniowania. Czynniki strukturalny $i(S)$ dla stopu $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ przedstawia rys. 12. Przy dużych wartościach S funkcja $i(S)$ oscyluje wokół jedności ze stopniowo malejącą amplitudą tych oscylacji [36].



Rys. 12. Czynniki strukturalny $i(S)$ dla stopu $\text{Cu}_{66}\text{Ti}_{34}$ w stanie ciekłym (1) i amorficznym (2)

Wyrażenie (34) po uwzględnieniu zależności (35) przyjmuje postać:

$$S \cdot i(S) = 4 \pi \int_0^{\infty} r (\rho(r) - \rho_0) \sin(S r) dr. \quad (36)$$

Równanie (36) ma postać całkowego równania Fouriera typu:

$$f(S) = \int_0^{\infty} \Phi(r) \sin(S r) dr, \quad (37)$$

które można transformować, korzystając z twierdzenia całkowego Fouriera [37], do wyznaczenia funkcji:

$$\Phi(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(S) \cdot \sin(S r) dS. \quad (38)$$

Dokonując przekształcenia Fouriera można więc równanie (36) zapisać w formie:

$$4 \pi r (\rho(r) - \rho_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin(S r) dS. \quad (39)$$

Mnożąc obustronnie równanie (39) przez r będzie:

$$4 \pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin(S r) dS. \quad (40)$$

Skąd można wyznaczyć rozkład atomów $\rho(r)$ w funkcji odległości r .

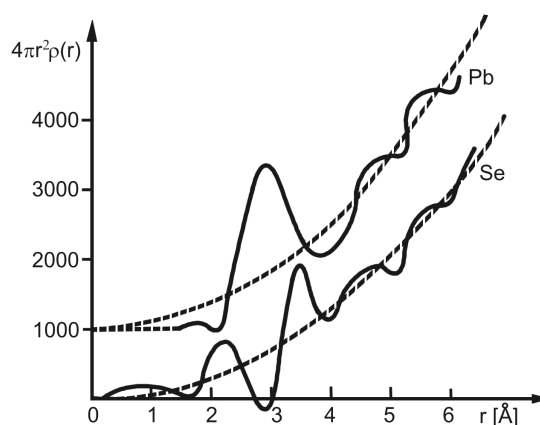
Szukana funkcja rozkładu radialnego gęstości atomowej wyraża się wzorem:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin(Sr) dS \quad (41)$$

lub

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \left(\frac{I(S)}{N f^2(S)} - 1 \right) \cdot \sin(Sr) dS. \quad (42)$$

Funkcja $4\pi r^2 \rho(r)$ oscyluje wokół paraboli $y = 4\pi r^2 \rho_0$. Z równania (42) uzyskujemy informacje o strukturze cieczy jednoatomowych lub ciał bezpostaciowych, korzystając z danych eksperymentalnych opisujących rozkład kątowy $I(S)$ natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego. Równanie (42) zostało po raz pierwszy wyprowadzone przez B.E. Warrena i N.S. Gingricha [38]. Typowy przebieg funkcji rozkładu radialnego gęstości atomowej $4\pi r^2 \rho(r)$ w zależności od r dla cieczy jednoatomowych przedstawia rys. 13 [39].



Rys. 13. Funkcje rozkładów radialnych $4\pi r^2 \rho(r)$ dla ciekłego ołowiu (Pb) i selenu (Se). Kreskami są zaznaczone funkcje $y = 4\pi r^2 \rho_0$

Na rysunku 13 widać, że funkcja $4\pi r^2 \rho(r)$ dla ołowiu po pierwszym maksimum nie dochodzi do osi odciętych, maksima nie są izolowane. Oznacza to, że w ciekłym ołowiu istnieje ruch translacyjny atomów z jednej sfery koordynacyjnej do innej. Natomiast funkcja $4\pi r^2 \rho(r)$ dla selenu ma jedno maksimum izolowane. Oznacza to istnienie trwałych połączeń atomów.

Pole powierzchni pod maksimum funkcji $4\pi r^2 \rho(r)$ jest miarą liczby atomów w danej odległości i służy do wyznaczania liczby koordynacyjnej. Z powierzchni pod pierwszym maksimum na funkcjach rozkładu radialnego (rys. 13) można wyznaczyć liczbę koordynacyjną N_1 , wyrażającą liczbę najbliższych atomów, znajdujących się w otoczeniu wybranego atomu [40]:

$$N_1 = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \rho(r) dr. \quad (43)$$

Szerokość maksimum jest miarą gęstości atomów w klasterach w odległości r .

2.3. Etapy analizy strukturalnej cieczy i ciał amorficznych atomowych

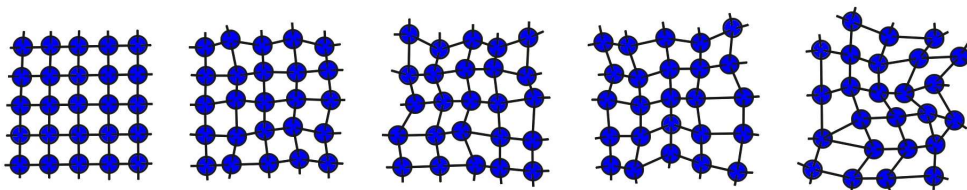
Otrzymane eksperymentalne funkcje średnich kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}(S)^{EXP}$ na układach atomowych koryguje się poprzez wprowadzanie kolejno odpowiednich czynników korekcyjnych [2, 3] oraz normowanie (sprowadzenie do bezwzględnych jednostek elektronowych) [32, 33].

Po uwzględnieniu czynników korekcyjnych i normalizacji obliczmy funkcje rozkładów radialnych gęstości atomowej $\rho_a(r)$, które umożliwiają wyznaczenie średnich ilościowych parametrów strukturalnych cieczy atomowych lub ciał amorficznych (niekryształicznych złożonych z jednego rodzaju atomów). Te podstawowe parametry obejmują:

- odległości międzyatomowe średnie $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n$ i ekstremalne $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$
- liczby najbliższych kolejnych sfer koordynacyjnych
- średnie liczby atomów $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \bar{N}_3, \dots, \bar{N}_n$ w tych sferach koordynacyjnych
- gęstość (stopień wypełnienia przestrzeni): $\bar{k} = \frac{V_a}{V_0}$
- rodzaje upakowania o wyższej symetrii.

Po uzyskaniu tych średnich parametrów strukturalnych przeprowadza się komputerową symulację badanych struktur zgodnie z przyjętym modelem lokalnych uporządkowań. W wyniku eksperymentu komputerowego otrzymujemy parametry strukturalne charakteryzujące badane układy atomowe, które niemożliwe są do uzyskania innymi nie dyfrakcyjnymi metodami.

Możemy więc wprowadzić pewną systematykę struktur modeli węzłowych opisujących ciekłe oraz stałe niekryształiczne układy atomowe przy pomocy średnich parametrów strukturalnych: odległości międzyatomowych, liczb i sfer koordynacyjnych oraz upakowania i lokalnego ułożenia zespołów atomowych. Można skonstruować model degradacji lokalnej symetrii przy przejściu dwuwymiarowej sieci przestrzennej kryształu (kwadratowa sieć regularna) w aperiodyczną sieć atomową modelu węzłowego (rys. 14) [41].



Rys. 14. Model degradacji lokalnej symetrii przy przejściu kwadratowej sieci regularnej w aperiodyczną sieć atomową modelu węzłowego

Wzrost zakłóceń powoduje wzrost lokalnych deformacji węzłowego modelu. Oznacza to, że stałe kolejnych odległości międzyatomowych $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$, w miarę rozmywania się struktury sieci przestrzennej, są wyznaczone z dokładnością $\Delta a_1 < \Delta a_2 < \Delta a_3 < \dots < \Delta a_n$.

Z rysunku 14 widać, że uporządkowanie dalekiego zasięgu (regularna sieć periodyczna) przechodzi w uporządkowanie bliskiego zasięgu (aperiodyczna węzłowa sieć przestrzenna). Radialne funkcje rozkładu atomowego $\rho_a(r)$ określają lokalny porządek w aperiodycznych sieciach atomowych: odległości międzyatomowe najbliższych sąsiadów należących do pierwszych kolejnych trzech sfer koordynacyjnych.

3. Dyfrakcyjne metody rentgenowskie wyznaczania korelacji molekularnych cieczy złożonych

Dyfrakcyjne badania strukturalne metodą szerokokątowego rozpraszania monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego obejmowały serie pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu w fazie ciekłej (rozd. 4.1). Podstawę do analizy stanowiły szerokokątowe funkcje rozkładów natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (rozd. 8.1 i rozdz. 9.1).

Rozkłady kątowe natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}(S)$ otrzymane przy użyciu goniometru licznikowego (rozd. 5.1) metodą Bragg–Brentano posłużyły do obliczenia różnicowych funkcji rozkładów radialnych badanych cieczy molekularnych (rozd. 8.4 i rozdz. 9.4).

Zastosowanie krótkofalowego promieniowania z anody lampy molibdenowej ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) w eksperymentach dyfrakcyjnych pozwoliło uzyskać funkcje kątowych rozkładów natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $I(S)$ w zakresie $6^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$ oraz różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej, które są wrażliwe na kształt molekuł i pozwalają wyznaczyć struktury molekularne badanych cieczy, a więc uzyskać informacje o oddziaływaniach wewnątrz- i międzymolekularnych.

3.1. Główne kierunki współczesnych rentgenowskich badań struktury cieczy molekularnych

W latach 1957–1962 A.H. Piekara i S. Kielich opracowali teorię zjawiska dwójłomności elektrycznej i magnetycznej dla cieczy dipolowych i niedipolowych [42-44], na podstawie których można wnioskować o wzajemnym ułożeniu molekuł w cieczach. Następnie Kielich [45, 46] i S. Woźniak [47] przedstawili statystyczno-molekularną teorię anizotropowego rozpraszania światła przez układ wieloskładnikowy. Anizotropowe rozpraszanie światła przez cieczy, których molekuły mają stałą anizotropową polaryzowalność, wywołane jest fluktuacjami związanymi z orientacyjnym oddziaływaniem międzymolekularnym. Fluktuacje anizotropii i orientacji molekuł w cieczy związane są statystyczną zależnością uwarunkowaną istnieniem obszarów chwilowego uporządkowania bliskiego zasięgu w położeniach i orientacji molekuł. Zespoły molekuł, zależnie od ich konfiguracji, mogą wzmacniać lub osłabiać anizotropowe rozpraszanie światła. W ten sposób badania anizotropowego rozpraszania światła mają duże znaczenie, gdyż odzwierciedlają nie tylko budowę molekuł, ale przede wszystkim mikroskopową strukturę ośrodka rozpraszającego [48].

M. Surma [49] i Z. Błaszczak [50] badali wpływ binarnych korelacji radialnych molekuł na przebieg zjawiska molekularnego rozpraszania światła na częstotliwościach wiązki rozpraszanej i jej częstotliwościach harmonicznym.

Benzen był pierwszą cieczą, którą badano metodami rentgenowskimi [51]. Wykazano, że struktura ciekłego benzenu jest podobna do struktury krystalicznego benzenu [52, 53]. Ustalono wpływ korelacji radialnych i kątowych molekuł benzenu na efektywną anizotropię optyczną [47]. Podstawę stanowiły rentgenowskie wyniki uwzględniające równoległe, prostopadłe i współpłaszczyznowe ułożenia molekuł. Znając wartości efektywnej anizotropii optycznej, wyznaczone z doświadczalnych pomiarów rozpraszania światła, zaproponowano procentowy udział poszczególnych konfiguracji molekuł w ciekłym benzenie.

Istnieje zadowalająca zgodność między pomiarami anizotropowego rozpraszania światła i wynikami S. Kielicha, J. Lalanne'a i F. Martina [54] z optycznego efektu Kerra.

Badaniami złożonych molekularnych substancji organicznych zajmują się aktualnie w świecie grupy badawcze w różnych laboratoriach, z których wymienić należy zespół z Oak Ridge National Laboratory w USA (A.H. Narten) [55]. Ponadto wyróżnić można następujące znane szkoły badań strukturalnych cieczy i ciał bezpostaciowych: rosyjska (W.I. Daniłow) [56], ukraińska (A.F. Skryszewski) [57], japońska (K. Furukawa, H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki) [58].

Poważne analizy dotyczące badań strukturalnych wykonano w Norwegii, przy czym należy wymienić prace takich autorów, jak Chr. Finbak i H. Viervoll, J. Krogh-Moe i N. Norman, a także S. Urnes zajmujący się przede wszystkim szklami tlenkowymi. Zawdzięczamy im bardzo precyzyjną, szeroko stosowaną metodę oceny i aproksymacji danych doświadczalnych oraz bardzo ważną w pomiarach – normalizację funkcji natężenia promieniowania rozproszonego na materiale ciekłym i sprowadzenie ich do ilościowych jednostek w skali bezwzględnej. Dokładne określenie bezwzględnego natężenia promieniowania rentgenowskiego, co pokazał W. Rump [59], jest bardzo trudne. Prace Krogh-Moe i Normana stanowią więc użyteczne uzupełnienie używanych metod interpretacyjnych.

Główne kierunki współczesnych badań cieczy molekularnych obejmują:

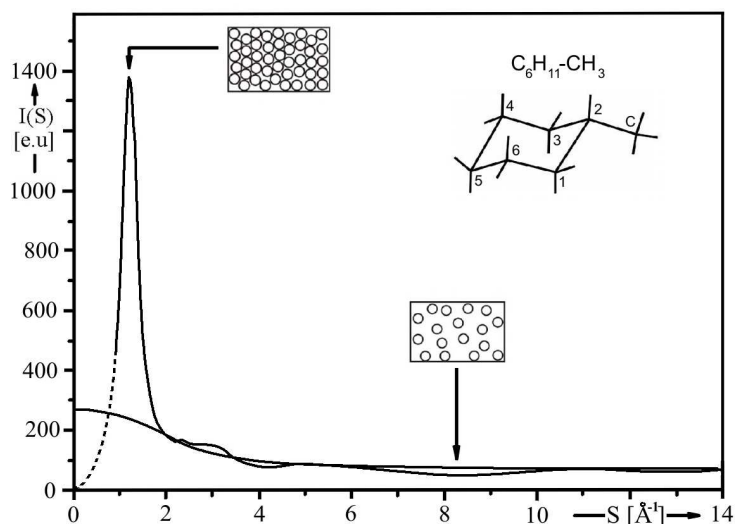
- 1/ Uzyskiwanie nowych informacji o parametrach strukturalnych złożonych układów molekularnych.
- 2/ Ustalenie wpływu struktury na właściwości fizykochemiczne cieczy.
- 3/ Wpływ temperatury na strukturę cieczy.
- 4/ Uogólnienie i usystematyzowanie wyników badań cieczy różnych szeregów homologicznych.

3.2. Teoria rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla złożonych układów molekularnych

Przebieg funkcji natężenia rozpraszania promieniowania rentgenowskiego dla molekularnych cieczy złożonych (rys. 15) uwarunkowany jest nie tylko interferencjami międzymolekularnymi, lecz również interferencjami wewnątrz-molekularnymi. Czynniki atomowe uwzględnia interferencję wewnątrzatomową (10). Kwadrat amplitudy f^2 jest proporcjonalny do natężenia promieniowania, czyli:

$$f^2 = \frac{A_a^2}{A_e^2} = \frac{I_a}{I_e}. \quad (44)$$

Wzór powyższy tłumaczy, że stosunek natężenia promieniowania rozproszonego przez atom I_a do natężenia promieniowania rozproszonego przez elektron I_e jest równy kwadratowi stosunku podanych amplitud.



Rys. 15. Funkcja natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $I(S)$ dla ciekłego metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$ ($S = 4\pi \sin \Theta / \lambda$)

Uogólnienie analizy Fouriera dla przypadku cieczy molekularnych zostało podane przez B.E. Warrena, H. Kruttera i O. Morningstara [60] oraz H. Jagodzińskiego [61]. Zmodyfikowali oni równanie (30) w celu umożliwienia analizy cieczy, których molekuly składają się z większej liczby różnych atomów.

Ilościowy opis struktury cieczy składającej się z kilku rodzajów atomów, podobnie jak w przypadku cieczy z jednym rodzajem atomów, można wykonać przy pomocy funkcji prawdopodobieństwa $W(r)$, którą zapisaliśmy za pomocą równania (16). Jednak w tym przypadku funkcję rozkładu radialnego gęstości atomowej $\rho_a(r)$ należy zastąpić przez funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronicznej $\rho_{el}(r)$.

Ta ostatnia składa się z sumy funkcji typu $\rho_{jk}(r)$

$$\rho_a(r) = \rho_{el}(r) = \sum_{j,k}^n \rho_{jk}(r), \quad (45)$$

gdzie pierwszy wskaźnik oznacza rodzaj atomu odniesienia. Funkcja rozkładu gęstości elektronicznej $\rho_{el}(r)$ opisuje przestrzenny rozkład elektronów w badanej cieczy.

Jeżeli ciecz zawiera N molekuł w objętości V i każda molekula posiada x_k atomów k -tego rodzaju ($k = 1, 2, 3, \dots, n$), to wówczas całkowita liczba atomów znajdujących się w tej objętości cieczy wynosi:

$$N^* = N \sum_k^n x_k. \quad (46)$$

Molekuly w cieczach złożonych są zbudowane z różnego rodzaju atomów. Zdolność rozpraszająca poszczególnych atomów jest inna i zależna od kąta rozpraszania.

Dla różnych rodzajów atomów mamy więc różne czynniki atomowe, dlatego nie można wyłączyć przed znak sumy w równaniu Debye'a (20) iloczynu czynników rozpraszania atomowego $f_i(S) f_j(S)$. Bezpośrednie więc znalezienie transformaty Fouriera funkcji $I(S)$, a tym samym wyznaczenie funkcji $\rho_{el}(r)$ nie jest możliwe.

Warren rozwiązał to zagadnienie [34] poprzez wprowadzenie funkcji $f_e(S)$ odpowiadającej czynnikiowi atomowemu przypadającemu na jeden elektron. Dlatego do opisu cieczy molekularnych stosujemy średnią wartość czynnika atomowego w odniesieniu do molekuly, przypadającą na jeden elektron:

$$f_e = \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2 + \dots + n_j f_j}{n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \dots + n_j Z_j} = \frac{\sum_k^j x_k f_k}{\sum_k^j x_k Z_k}, \quad (47)$$

gdzie f_e jest czynnikiem rozpraszania elektronu, x_k oznacza ilość atomów k -tego rodzaju w molekule, a Z_k – liczba elektronów w atomie k -tego rodzaju.

W celu wyznaczenia funkcji $\rho_{el}(r)$ wprowadza się pojęcie efektywnej liczby rozpraszających elektronów dla atomów każdego rodzaju:

$$K_j = \frac{f_j}{f_e}, \quad (48)$$

w której f_j oznacza czynnik atomowy j -tego atomu, a f_e jest średnim czynnikiem atomowym przypadającym na jeden elektron, zdefiniowanym równaniem (47).

Atomowy czynnik rozpraszania wyrażony poprzez funkcję $f_e(S)$ ma postać:

$$f_j(S) = K_j(S) f_e(S). \quad (49)$$

Współczynniki rozpraszania elektronowego dla różnych atomów są równe, więc korzystając z zależności (48) można sumowanie iloczynów czynników rozpraszania atomowego zastąpić teraz sumą iloczynów efektywnych liczb elektronowego rozpraszania [62]:

$$\sum_{j,k}^n f_j(S) f_k(S) = f_e^2(S) \sum_{j,k}^n K_j(S) K_k(S) \quad (50)$$

Ogólne równanie Debye'a (20) w postaci rozwiniętej można postać w postaci:

$$I(S) = N \sum_{i=1}^N f_i^2(S) + N^2 f_e^2(S) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N K_i(S) K_j(S) \frac{\sin(S r_{ij})}{S r_{ij}}, \quad (51)$$

gdzie f_i oraz f_j są czynniki rozpraszania atomowego i -tych i j -tych atomów.

Jeżeli w zbiorze atomów wprowadzimy pewną korelację, czyli funkcję określającą rozkład atomów $W(r)$, to wyrażenie na natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego można napisać:

$$I(S) = N^* f^2(S) \left\{ 1 + \frac{N^*}{V} \int_0^\infty 4 \pi r^2 [W(r) - 1] \frac{\sin(S r)}{S r} dr \right\}. \quad (52)$$

Równanie (52) jest równoważne równaniu (32).

Uwzględniając związki (45), (46) i (50) równanie (52) przyjmuje postać:

$$I(S) = N \sum_k^n x_k f_k^2(S) + N \sum_k^n x_k f_e^2(S) \sum_{j,k}^n K_j K_k \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_a(r)}{\rho_0} - 1 \right] \frac{N}{V} \cdot \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (53)$$

Wyrażenie:

$$\left[\frac{\rho_a(r)}{\rho_0} - 1 \right] \frac{N}{V}$$

po uwzględnieniu zależności (45) ma formę:

$$\left[\frac{\rho_a(r)}{\rho_0} - 1 \right] \frac{N}{V} = \sum_{j,k}^n \rho_{jk}(r) - \frac{N}{V}. \quad (54)$$

Wyrażenia pod znakiem sumy $\sum_k^n, \sum_{j,k}^n$ w równaniu (53) piszemy pod całką, korzystając z twierdzenia o sumach. Uwzględniając związek (54) otrzymujemy równanie:

$$I(S) = N \sum_k^n x_k f_k^2(S) + N f_e^2(S) \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_{j,k}^n K_j K_k x_k \left[\rho_{jk}(r) - \frac{N}{V} \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (55)$$

Rozpisujemy wyrażenie podcałkowe równania (55)

$$\sum_{j,k}^n K_j K_k x_k \left[\rho_{jk}(r) - \frac{N}{V} \right]$$

na sumy. Otrzymujemy:

$$\sum_{j,k}^n K_j K_k x_k \left[\rho_{jk}(r) - \frac{N}{V} \right] = \sum_j^n K_j \left[\sum_k^n K_k x_k \rho_{jk}(r) - \frac{N}{V} \sum_k^n K_k x_k \right]. \quad (56)$$

Wprowadzając oznaczenia:

$$\sum_k^n K_k x_k \rho_{jk}(r) = \sum_k^n \rho_k(r)$$

$$\frac{N}{V} \sum_k^n K_k x_k = \rho_{ok}$$

równanie (55) przybiera następującą formę:

$$I(S) = N \sum_k^n x_k f_k^2(S) + N f_e^2(S) \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_j^n K_j \left[\sum_k^n \rho_k(r) - \rho_{ok} \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (57)$$

Jest ona równoważna wyrażeniu:

$$I(S) = N \sum_k^n x_k f_k^2(S) + N f_e^2(S) \int_0^\infty 4\pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j [\rho_k(r) - \rho_{ok}] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (58)$$

Po podzieleniu równania (58) przez wyrażenie $N f_e^2$ i przeniesieniu na lewą stronę wyrażen nie zawierających r uzyskujemy:

$$\left[\frac{I(S) - N \sum_k^n x_k f_k^2}{N f_e^2} \right] \cdot S = \int_0^\infty 4\pi r \sum_j^n \sum_k^n K_j [\rho_k(r) - \rho_{ok}] \sin(Sr) dr. \quad (59)$$

Wyrażenie to ma postać równania całkowego Fouriera, a zatem można je przekształcić następująco:

$$4\pi r \sum_j^n \sum_k^n K_j [\rho_k(r) - \rho_{ok}] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[\frac{I(S) - N \sum_k^n x_k f_k^2}{N f_e^2} \right] \cdot S \cdot \sin(Sr) dS. \quad (60)$$

Mnożąc obustronnie równanie (60) przez r oraz dokonując mnożenie nawiasu po lewej stronie otrzymujemy następującą ostateczną postać:

$$4\pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j \rho_k(r) = 4\pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j \rho_{ok} + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty i(S) \cdot S \cdot \sin(Sr) dS. \quad (61)$$

Zredukowane natężenie $i(S)$ obliczono z wzoru [63]:

$$i(S) = \frac{\bar{I}_{j.el.}(S) - N \cdot \sum_k^n x_k f_k^2}{N g^2(S)}, \quad (62)$$

gdzie $\bar{I}_{j.el.}(S)$ jest całkowitym natężeniem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego wyznaczonego doświadczalnie, natomiast x_k jest liczbą atomów k -tego rodzaju w molekule, f_k – czynnikiem rozpraszania k -tego atomu, N oznacza liczbę molekuł, natomiast \sum_k^n – sumowanie po atomach molekuły. Wielkość $g(S)$ jest czynnikiem oberwania, dobranym w ten sposób, aby dla $S = 0$ był w przybliżeniu równy jednostce i malał wraz ze wzrostem wartości S .

Według Warrena [34] zachodzi związek:

$$g(S) = f_e(S), \quad (63)$$

gdzie $f_e(S)$ jest czynnikiem rozpraszania przypadającym na jeden elektron, zdefiniowanym równaniem (47).

Przy wyrażeniu wszystkich wielkości we wzorze (61) w jednostkach elektronowych, $\rho_k(r)$ jest funkcją rozkładu radialnego gęstości elektronowej.

Numeryczne obliczenia funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej przeprowadzono stosując do obliczenia całek analityczną metodę Simpsona (rozdz. 6.3) dla wartości parametrów począwszy od $r = 0 \text{ \AA}$ do $r = 20 \text{ \AA}$ zmieniającymi się w całym zakresie co 0.01 \AA . Jako rozwiązanie równania (61) na rozkład radialny gęstości elektronowej otrzymujemy funkcję oscylującą wokół średniej gęstości elektronowej. Funkcja ta posiada maksima i minima w miejscach odpowiadającym interferencjom wewnątrz-molekularnym i międzymolekularnym.

Jeżeli wielkość K_j (48) uśrednimy po wszystkich możliwych kątach rozpraszania 2Θ , to otrzymana wielkość będzie średnią efektywną liczbą rozpraszających elektronów \bar{K}_j w atomie j . Wyznaczamy ją ze średniej całkowitej [64]:

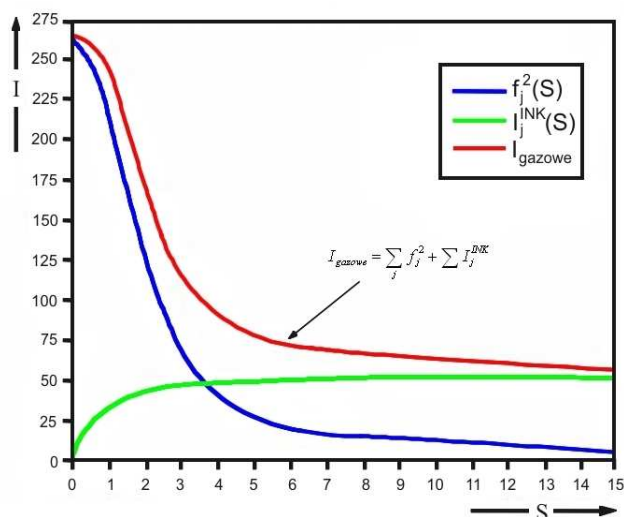
$$\bar{K}_j(S) = \frac{1}{S_2 - S_1} \int_{S_1}^{S_2} K_j dS, \quad (64)$$

przy czym $S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$, natomiast S_1 i S_2 są odpowiednio dolną i górną granicą zakresu wartości parametru S .

W warunkach przeprowadzanych doświadczeń dyfrakcyjnych, przy zastosowaniu promieniowania charakterystycznego z anody lampy molibdenowej, wartości S_1 i S_2 przyjmują następujące wartości:

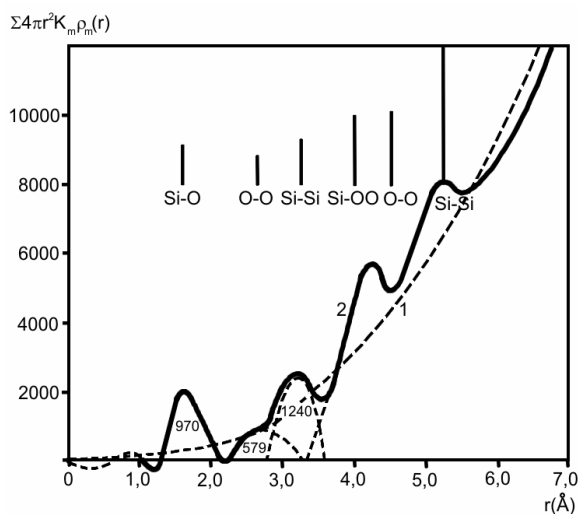
$$S_1 = 4\pi \frac{\sin \Theta_{\min}}{\lambda} = 0.925 \text{ \AA}^{-1}, \quad S_2 = 4\pi \frac{\sin \Theta_{\max}}{\lambda} = 14.311 \text{ \AA}^{-1}. \quad (65)$$

Funkcja teoretyczna rozpraszania gazowego jest sumą natężenia rozproszonego promieniowania koherentnego $I^{koh} = \sum_k f_k^2$ i niekoherentnego $I^{niekoh} = \sum_k I_k^{niekoh}$ (rys.16).



Rys. 16. Funkcja teoretyczna rozpraszania gazowego dla metylocykloheksanu $C_6H_{11} - CH_3$

Równanie (61) po raz pierwszy zastosowane było do zbadania struktury bezpostaciowego kwarcu (rys. 17) [60].



Rys. 17. Funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla kwarcu bezpostaciowego

Na rysunku 17 zaznaczono pary atomów, którym odpowiada każde poszczególne maksimum. Pod pierwszymi trzema maksimumami podane są wartości pól powierzchni w jednostkach elektronowych. Wznoszenie się funkcji 1 wywołane jest powiększaniem się liczby rozpraszających elektronów ze wzrostem wartości r . Krzywa 2 (wykres funkcji całkowitej) posiada maksima i minima odpowiadające określonym odległościom różnych atomów. Pole powierzchni ograniczone przez maksimum odpowiada liczbie par atomów pomnożonej przez efektywną liczbę rozpraszających elektronów.

Do wzoru (61) wprowadza się czynnik zbieżności $\exp(-\alpha^2 S^2)$ w celu usunięcia błędnych pofalowań na różnicowych funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej, związanych z oberwaniem doświadczalnej funkcji rozkładu natężenia $I(S)$.

Wówczas równanie (61), po uwzględnieniu zależności (64) przyjmuje następującą postać [64, 65]:

$$4 \pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \exp(-\alpha^2 S^2) \sin(S r) dS. \quad (66)$$

gdzie

$$\rho_0 = 10^{-24} N_A \frac{d}{M} \sum_j Z_j \quad [64], \quad (67)$$

przy czym N_A jest liczbą Avogadro, natomiast d jest makroskopową gęstością cieczy, M oznacza masę cząsteczkową, a Z_j jest liczbą elektronów w j -tym atomie.

3.3. Zastosowanie rentgenowskiej analizy strukturalnej do badań korelacji molekularnych ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu

Zgodnie z aktualnym kierunkiem badań korelacji molekularnych w cieczach o złożonych molekułach, podjęto zadanie wyznaczenia parametrów lokalnego uporządkowania w wybranych pochodnych cykloheksanu i metylowych pochodnych cykloheksanonu w fazie ciekłej.

Metodą analizy fourierowskiej rozkładów kątowych natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w badanych preparatach ciekłych, obliczono funkcje korelacji radialnych. Do bezpośredniej analizy strukturalnej ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu złożonych z różnych atomów (węgiel, wodór, tlen, azot) o atomowych czynnikach rozpraszania f_i, f_j, \dots, f_k oraz odpowiednio efektywnych czynnikach rozpraszania (48) i średnich efektywnych liczbach rozpraszania (64) zastosowano całkowite równanie Warrena–Kruttera–Morningstara w zmodyfikowanej formie w różnicowej postaci (66), umożliwiającej wyznaczenie funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej badanych cieczy molekularnych. Na tej podstawie wyznaczono podstawowe parametry strukturalne: odległości, upakowania, ułożenia, orientacji, gęstości oraz liczby i sfery koordynacyjne opisujące lokalne uporządkowania (bliskiego zasięgu) molekuł. Następnie określono przybliżone modelowe ułożenia molekuł w lokalnych uporządkowaniach wewnętrznych układów molekularnych.

Podstawowe parametry opisujące ciecz molekularną obejmują:

- średnie odległości międzyatomowe $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_n$ i międzymolekularne oraz odległości ekstremalne $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$
- liczby najbliższych kolejnych sfer koordynacyjnych
- średnie liczby molekuł $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \bar{N}_3, \dots, \bar{N}_n$ w najniższych sferach koordynacyjnych
- gęstość (stopień wypełnienia przestrzeni): $\bar{k} = \frac{V_a}{V_0}$
- rodzaj upakowania w lokalnych zespołach o wyższej symetrii
- ułożenia przestrzenne sąsiadujących ze sobą molekuł pojedynczych lub ich zespołów

- orientacje wzajemne molekuł i ich zespołów, związane z kształtem i oddziaływaniami molekuł, narzucające ograniczenia steryczne i rodzaje struktury w lokalnych zespołach o wyższej symetrii.

Dla molekularnych cieczy, podstawowe parametry strukturalne obejmują ponadto korelacje:

- ułożenia przestrzennego sąsiadujących ze sobą niezmiennych konfiguracyjnie molekuł
- orientacji wzajemnej molekuł i ich zespołów, związanych z ich realnym kształtem i oddziaływaniami molekuł.

Narzucają one ograniczenia sferyczne ułożeń i ruchów molekuł oraz rodzaje struktur, które mogą powstawać w zespołach o częściowym wewnętrznym uporządkowaniu molekularnym. W przypadku cieczy molekularnych uwzględniamy ograniczenia sferyczne wywołane kształtem samych molekuł tworzących lokalne zespoły. Znajomość struktury i ograniczeń sterycznych molekuł, tworzących rozpatrywany układ, umożliwia sprowadzenie wzajemnego ułożenia molekuł do niewielkiej liczby prostych kombinacji w lokalnym uporządkowaniu. Upraszcza to rentgenowską analizę strukturalną cieczy molekularnych.

Ostatnie prace, wykonane dla metylocykloheksanu [66] i cykloheksanolu [67] oraz pochodnych cykloheksanu [64] wykazały, że metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich na ośrodkach ciekłych prowadzi nie tylko do wyznaczenia odległości międzyatomowych w molekułach, ale umożliwia również określenie rodzaju oddziaływań pomiędzy molekułami i ocenę stopnia ich uporządkowania w różnych temperaturach [68] oraz badania korelacji molekularnych.

Zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich wykorzystane do badań ciekłych pochodnych cykloheksanu pozwoliło zaproponować przybliżone modele oddziaływań międzymolekularnych związane z wzajemnymi orientacjami grup metylowych, aminowych i hydroksylowych. Ustalono wpływ tych podstawników w pozycji ekwatorialnej pierścienia cykloheksylowego na ułożenia wzajemne i współczynnik upakowania molekuł.

Wprowadzenie do laboratoriów rentgenowskich złożonych układów pomiarowych, oraz komputeryzacja prac analitycznych umożliwiły zastosowanie nowych technik pomiarowych. Dzięki wykorzystaniu szybkich metod komputerowych [69, 70] mniej uciążliwa stała się analiza odległości atomowych, wewnątrz-molekularnych i odległości międzymolekularnych.

W szerokokątowej dyfrakcyjnej analizie rentgenostrukturalnej (WAXS – Wide Angle X-Ray Scattering) podstawą do poznania lokalnych struktur, o częściowym uporządkowaniu wewnętrznym, są funkcje radialne rozkładu gęstości elektronowej $\rho_e(r)$ [64] lub molekularnej $i_m(S)$ [64, 71] oraz całkowite funkcje struktury $i(S)$ [72] wraz z funkcjami normującymi dane eksperymentalne. Tą drogą otrzymano najbardziej prawdopodobne, przybliżone modele zespołów realnych struktur, które znalazły zastosowanie do opisu ważnych poznawczo, technologicznie i przemysłowo ciekłych układów molekularnych [73], ciekłych roztworów [74], nanoukładów węglowych [75, 76], niskocząsteczkowych polimerów [77], surowicy krwi pacjentów z chorobami nowotworowymi [78].

4. Cele i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest rentgenowska analiza strukturalna wybranych ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu. Na podstawie założonych modeli struktur tych związków organicznych obliczono teoretyczne funkcje rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Następnie funkcje te porównano z odpowiadającymi funkcjami, otrzymanymi na drodze eksperymentu dyfrakcyjnego. Na podstawie uzyskanych funkcji rozkładów oddziaływań międzymolekularnych wyznaczono najkrótsze i najbardziej prawdopodobne odległości między molekułami w badanych złożonych cieczach organicznych.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest zastosowaniom zjawiska dyfrakcji promieni rentgenowskich do badania oddziaływań wewnątrz- i międzymolekularnych oraz struktury bliskiego zasięgu w cieczach. Omówiono kolejno zastosowanie metody Bluma i Nartena (rozd. 7) do wyznaczania struktur molekuł pochodnych cykloheksanu (rozd. 8) i pochodnych cykloheksanonu (rozd. 9). Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rozd. 8.4 i 9.4) – otrzymane z analizy Fouriera funkcji natężeń – stanowiły podstawę badań struktury lokalnego uporządkowania i najbardziej prawdopodobnego ułożenia i orientacji molekuł w analizowanych cieczach. Ponadto określono rozmiary sfer koordynacyjnych oraz ilości sąsiadów zawartych w danym zespole molekularnym.

Szerokokątowa analiza rentgenowska (WAXS) daje informacje o odległościach międzyatomowych i międzymolekularnych w granicach od 0 Å do 20 Å.

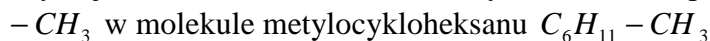
Praca niniejsza jest kontynuacją badań cieczy molekularnych zapoczątkowanych w 1960 roku w Katedrze Fizyki Doświadczalnej [79], a obecnie prowadzonych w Zakładzie Optyki Wydziału Fizyki UAM.

4.1. Koncepcja rentgenostrukturalnych badań pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu

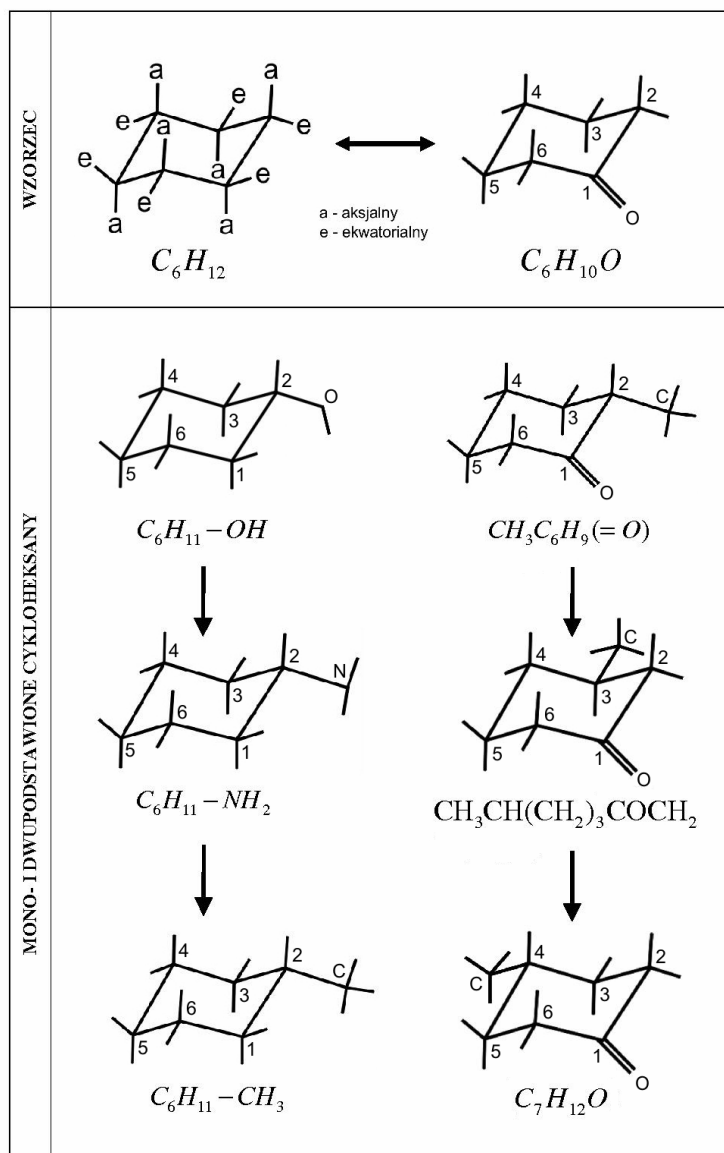
W pierwszym etapie badań korelacji molekularnych metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej zbadano izomery ekwatorialne pochodnych cykloheksanu (rys. 18) o wzorze ogólnym:



gdzie n – ilość atomów węgla, R – grupa funkcyjna. Związki te powstają w wyniku substytucji atomu wodoru w molekułę cykloheksanu odpowiednią grupą funkcyjną:

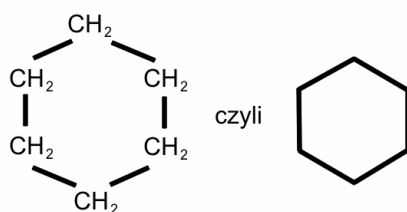


Analizowano, jaki wpływ na różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej, a tym samym na rozkłady przestrzenne molekuł, mają grupy funkcyjne: metylowa ($-CH_3$), aminowa ($-NH_2$), hydroksylowa ($-OH$). Celem tych badań było ustalenie wpływu tych podstawników na ułożenia, orientacje i upakowanie molekuł w zakresie odległości do 20 Å. Na rysunku 18 przedstawiona jest struktura pierścienia cykloheksanu w formie krzesłowej.



Rys. 18. Koncepcja rentgenostrukturalnych badań izomerów ekwatorialnych pochodnych cykloheksanu C_6H_{12} i cykloheksanonu $C_6H_{10}O$ [80]

W celu określenia wpływu na strukturę zarówno grup funkcyjnych, jak i pierścienia cykloheksylowego, poddano analizie porównawczej cykloheksan C_6H_{12} (rys. 19) jako typowy przedstawiciel jednopierścieniowych węglowodorów alifatycznych z grupy cykloalkanów. Cykloheksan był badany w fazie ciekłej metodą dyfrakcji rentgenowskiej [81].



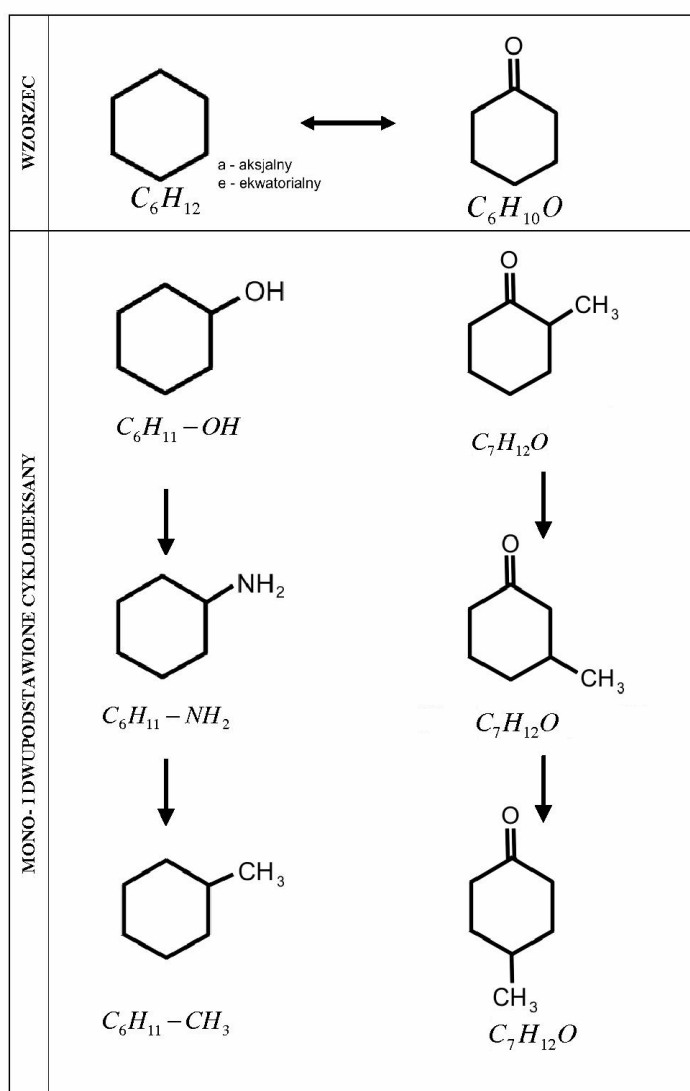
Rys. 19. Pierścień cykloheksanu C_6H_{12}

W niniejszej rozprawie analizowano, czym różni się struktura bliskiego uporządkowania czystego cykloheksanu od podobnych lokalnych uporządkowań w badanych pochodnych cykloheksanu (rys. 18). Ponadto, potraktowano cykloheksan jako ciecz wzorcową, potwierdzającą (lub ewentualnie dyskfirmującą) poprawność obranej metody doświadczalnej.

W drugim etapie analiz korelacji molekularnych przy zastosowaniu metody rozpraszania promieni rentgenowskich przeprowadzono badania izomerii położeniowej w następujących metylopo pochodnych cykloheksanonu $C_7H_{12}O$ (rys. 18 i 20):

- 2-metylocykloheksanon
- 3-metylocykloheksanon
- 4-metylocykloheksanon.

Rysunek 20 przedstawia koncepcję badań ciekłych cykloalkanów z wyszczególnieniem podstawników.



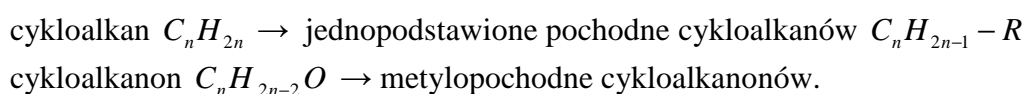
Rys. 20. Koncepcja badań pochodnych nasyconych jednopierścieniowych węglowodorów alifatycznych – cykloalkanów z podstawnikami [82]

Celem tych badań było ustalenie wpływu zmiany położenia grupy metylowej na korelacje międzymolekularne w ciekłych metylopo pochodnych cykloheksanonu. Dokonano tego ustalając, jaki wpływ na funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej ma grupa metylowa i jej rozmieszczenie w pierścieniu cykloheksanowym.

Cykloheksanon stanowi osnowę, do której dołączona jest jedna grupa metylowa w położeniu *orto*-, *meta*-, *para*- w metylocykloheksanonie (rys. 18 i 20). W cykloheksanonie (rys. 18) obecność trygonalnej grupy karbonylowej ma mały wpływ na kształt pierścienia.

Podjęto próbę ustalenia, czym różni się struktura uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł cykloheksanonu od podobnych struktur uporządkowań bliskiego zasięgu w metylopo pochodnych cykloheksanonu.

Koncepcja badań cieczy molekularnych sprowadzała się więc do rentgenostrukturalnej analizy porównawczej dwóch następujących szeregów homologicznych (rys. 18 i 20):



Badania wszystkich związków organicznych przeprowadzono w temperaturze 293 K. W temperaturze pokojowej cykloheksan zgodnie z wynikami badań termodynamicznych i optycznych (widma Ramana, widma w podczerwieni) oraz pomiarów dyfrakcji elektronowej występuje w postaci krzesłowej (fotelikowej). Ta postać w wyższych temperaturach przekształca się w postać wanienkową (łódeczkową), bogatszą energetycznie o około 5–6 kcal. Który z tych dwu izomerów przestrzennych występuje w pochodnych cykloheksanu, zależy od rodzaju podstawników.

D.H.R. Barton [83] na podstawie badań termodynamicznych [84] i wyników dyfrakcji elektronowej wskazał, że w licznych pochodnych cykloheksanu występuje postać krzesłowa. W cykloheksanie rozróżnił on dwa rodzaje wiązań $C-H$: aksjalne (azymutalne) i ekwatorialne (równoleżnikowe). Norweski chemik O. Hassel podkreślił znaczenie kierunkowości tych wiązań w krzesłowej postaci cykloheksanu [85]. Z obliczeń termodynamicznych wynika, że podstawnik ekwatorialny e w takim układzie fotelikowym cykloheksanu jest bardziej stabilny niż podstawnik aksjalny a (rys. 18). Na modelach czasowych Stuarta–Briegleba stwierdzono, że wiązania aksjalne są w większym stopniu pod wpływem przeszkód sterycznych niż ekwatorialne. Podstawnik większy od atomu wodoru w położeniu aksjalnym styka się w znacznym stopniu z dwoma innymi podstawnikami aksjalnymi (atomami H lub większymi). Ten sam podstawnik w położeniu ekwatorialnym jest znacznie mniej ściśnięty. Wskutek tego, na przykład metylocykloheksan, dąży do przyjęcia postaci krzesłowej z grupą $-CH_3$ w położeniu ekwatorialnym. Jest to postać o większej trwałości i mniejszej energii niż postać, w której ta grupa jest w położeniu aksjalnym. Zgodnie z tym poglądem jednopodstawione pochodne cykloheksanu częściej przyjmują konstelację ekwatorialną niż aksjalną. Progi energetyczne pomiędzy tymi konstelacjami są bardzo małe: około 1 kcal przy 293 K. Nie można ich wykryć zwykłymi metodami chemicznymi, lecz tylko metodami fizycznymi. Odmiany te nie mogą być rozdzielone.

W cykloheksanonie ekwatorialne atomy wodoru w pozycjach 2 i 6 (rys. 18) są w układzie prawie naprzeciwległym względem atomu tlenu grupy karbonylowej. Tak więc izomer 2-ekwatorialny metylocykloheksanonu jest zawsze izomerem trwalszym.

W badaniach rentgenowskich założono więc, że izomery 2-, 3- i 4-ekwatorialne metylocykloheksanonu są izomerami trwalszymi w porównaniu z odpowiednimi izomerami w konformacji aksjalnej.

Zestawienie wszystkich badanych związków organicznych z podaniem najważniejszych danych fizykochemicznych pokazane zostało w tabeli 2 [86].

Tabela 2
Dane fizykochemiczne badanych związków organicznych

Wzór sumaryczny związku	$d [g/cm^3]$	$M [g/mol]$	$T_i [^{\circ}C]$	$T_w [^{\circ}C]$
$C_6H_{11} - OH$	0.958	100.2	20-22	160-161
$C_6H_{11} - NH_2$	0.867	99.18	-17	133-134
$C_6H_{11} - CH_3$	0.770	98.19	-126,3	101
$C_6H_{10} O$	0.946	98.15		
2-metylocykloheksanon	0.925	112.2	-14	162-165
3-metylocykloheksanon	0.915	112.2		167-170
4-metylocykloheksanon	0.914	112.2		60-62

Badane ciecze (o czystości 99 %) były sprowadzone z firm: *Aldrich-Chemie* (Niemcy), *Janssen-Chimica* (Belgia) i *Fluka* (Szwajcaria).

Celem pracy było:

- 1/ Eksperymentalne wyznaczenie funkcji kątowych rozkładów natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego w omawianych cieczach.
- 2/ Numeryczne wyznaczenie funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej tych cieczy.
- 3/ Określenie średnich parametrów strukturalnych badanych cieczy: odległości międzyatomowych i międzymolekularnych, współczynników upakowania molekuł oraz liczb koordynacyjnych.
- 4/ Ustalenie najbardziej prawdopodobnego wzajemnego ułożenia i orientacji molekuł w lokalnych zespołach wewnętrznego uporządkowania.
- 5/ Zaproponowanie najbardziej prawdopodobnych geometrycznych modeli ułatwiających interpretację struktur.

4.2. Uzasadnienie wyboru pochodnych cykloalkanów i cykloalkanonów do badań strukturalnych

Znajomość atomowo-molekularnej struktury cykloalkanów i cykloalkanonów oraz mechanizmu strukturalnych procesów zachodzących w nich ma podstawowe znaczenie dla wytłumaczenia fizycznych i chemicznych właściwości tych cieczy. Właściwości fizyczne cieczy związane są nie tylko z rodzajem i sposobem rozmieszczenia molekuł, ale również z charakterem ruchu i wzajemnym oddziaływaniem atomów.

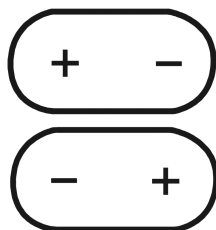
W analizie badanych cieczy, podjęto próby znalezienia korelacji między rozkładem molekuł w kryształach i jego właściwościami fizykochemicznymi a rozkładem molekuł w fazie ciekłej i odpowiednimi fizykochemicznymi parametrami. Wiele właściwości fizykochemicznych faz ciekłych w głównej mierze zależy w bardzo istotny sposób właśnie od wzajemnego ułożenia molekuł lub zespołów molekuł.

Analiza funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej stanowi bezpośrednią metodę znalezienia korelacji atomowo-strukturalnych w układzie stanu ciekłego oraz wyznaczania parametrów strukturalnych i ich ograniczeń sferycznych. Umożliwia to porównanie badanych struktur ciekłych ze strukturami krystalicznymi.

Badania rozkładu atomów, molekuł i zespołów atomów lub molekuł w fazie ciekłej poprzez wyznaczenie funkcji radialnych, pozwala na zaproponowanie uśrednionych modeli geometrycznych, które ułatwiają interpretację realnych struktur.

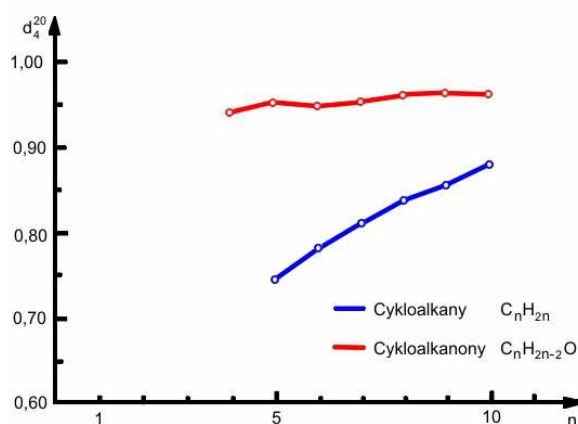
Metody współczesnych analiz rentgenowskich w połączeniu z automatyzacją pomiarów i komputerową obróbką danych eksperymentalnych stwarzają możliwości przewidywania struktur bardzo skomplikowanych.

W wyniku działania sił międzymolekularnych powstają większe zespoły molekuł – asocjaty. Stopień asocjacji jest różny i zmienny wskutek ciągłego rozpadu i ponownego łączenia się wywołanego zderzeniami międzymolekularnymi lub przyrostem energii kinetycznej w wyższej temperaturze. W badanych cieczach momenty molekuł prowadzą do asocjacji, pokazanej na rysunku 21.

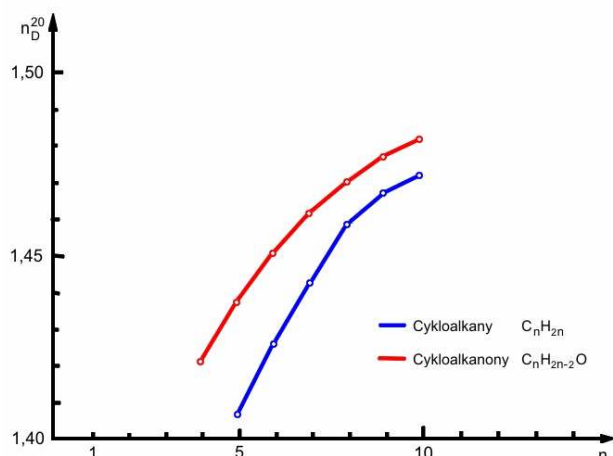


Rys. 21. Asocjacja dipoli w badanych pochodnych cykloalkanów i cykloalkanonów

Na rysunkach 22 i 23 pokazano porównawczo przebiegi funkcji gęstości d_4^{20} i współczynnika załamania światła n_D^{20} w zależności od liczby atomów węgla n w molekułach cykloalkanów i cykloalkanonów.



Rys. 22. Zależność d_4^{20} od n dla cykloalkanów i cykloalkanonów



Rys. 23. Zależność n_D^{20} od n dla cykloalkanów i cykloalkanonów

Pierścień cykloheksanowy występuje w budowie molekuł wielu związków naturalnych, na przykład: w terpentynie (jako karen i pinen), w olejku drzewa kamforowego (jako kamfora), a także u owadów w formie ekdysonu (hormon linienia owadów).

Cykloheksanol $C_6H_{11}-OH$ (alkohol cykloheksanu) to związek organiczny, który jest stosowany jako rozpuszczalnik, a ponadto zyskał na znaczeniu jako półprodukt do fabrykacji włókien syntetycznych: nylonu, stylonu, perlonu. Jest wykorzystywany jako półprodukt w syntezie jednego z najważniejszych tworzyw sztucznych, jakimi są poliamidy, które towarzyszą nam w życiu codziennym pod wieloma postaciami – to włókna, tkaniny, nici chirurgiczne, bardzo wytrzymałe materiały konstrukcyjne wykorzystywane w budowie silników. Trwają wciąż prace nad nową i tańszą metodą syntezy cykloheksanolu.

Metylocykloheksan badano metodą *NMR* [87] i metodą spektroskopii Ramana [88]. Natomiast cykloheksanol badano metodą widm w podczerwieni [89] i metodą *NMR* [87].

Pochodne cykloheksanu i metylo pochodne cykloheksanonu są związkami nie badanymi dotychczas w fazie ciekłej metodami dyfrakcyjnymi.

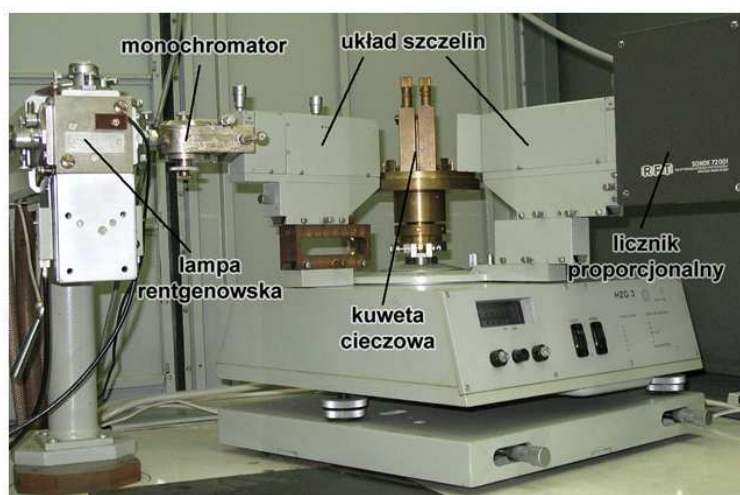
5. Metodyka eksperymentalnych badań rentgenostrukturalnych złożonych cieczy molekularnych

Metodyka rentgenowskiej analizy strukturalnej cieczy molekularnych praktycznie sprowadzała się do następujących czynności:

- 1/ Przygotowanie aparatury (centrowanie kuwety cieczowej względem wiązki pierwotnej, termostatowanie kuwety) i preparatów (o odpowiedniej grubości) do badań.
- 2/ Otrzymanie funkcji natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w zależności od kąta rozpraszania.
- 3/ Skorygowanie funkcji natężeń po uwzględnieniu czynnika absorpcji i polaryzacji promieniowania rozproszonego oraz czynnika temperaturowego.
- 4/ Unormowanie skorygowanych funkcji natężeń.
- 5/ Analiza przebiegu zmienności funkcji kątowych rozkładów natężeń, uzyskanych dla badanych ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanolu.
- 6/ Obliczanie (analiza Fouriera krzywych natężeń) i wykreślenie funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej.
- 7/ Analiza przebiegu zmienności funkcji rozkładów radialnych dla badanych cieczy.
- 8/ Obliczanie podstawowych parametrów strukturalnych modeli badanych układów ciekłych.

5.1. Aparatura i technika pomiaru

W szerokokątowej rentgenowskiej analizie strukturalnej cieczy stosowano w niniejszej pracy metodę Braggów i Brentano, posługując się goniometrem automatycznym HZG-3 (rys. 24). Horyzontalny goniometr licznikowy jest zasadniczo pomyślany jako dyfraktometr.



Rys. 24. Horyzontalny automatyczny goniometr licznikowy w metodzie Braggów i Brentano w laboratorium rentgenowskich badań strukturalnych Zakładu Optyki Wydziału Fizyki UAM

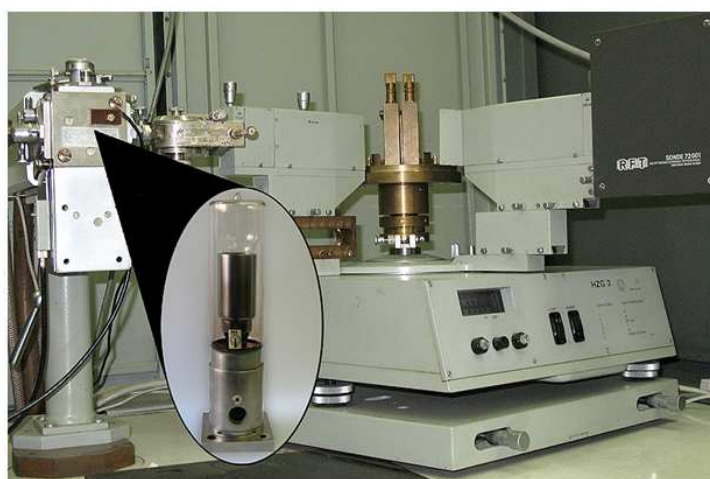
Jest to urządzenie, w którym na preparacie realizowana jest dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego. Goniometr rentgenowski składa się z pięciu zasadniczych części.

- Blok zasilania lampy rentgenowskiej pozwalający na dobór napięcia i natężenia prądu płynącego przez lampę, a tym samym na dobór odpowiednich warunków pracy lampy (rys. 25)



Rys. 25. Układ zasilania lampy rentgenowskiej

- Lampa rentgenowska dająca promieniowanie o różnych długościach fali w zależności od użytej anody (rys. 26). Do pomiarów stosowano promieniowanie charakterystyczne otrzymane z anody molibdenowej MoK_{α} ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Optymalne warunki pracy lampy rentgenowskiej dobrane zostały na drodze doświadczalnej [2, 3].



Rys. 26. Położenie lampy rentgenowskiej w zastosowanej metodzie pomiarowej

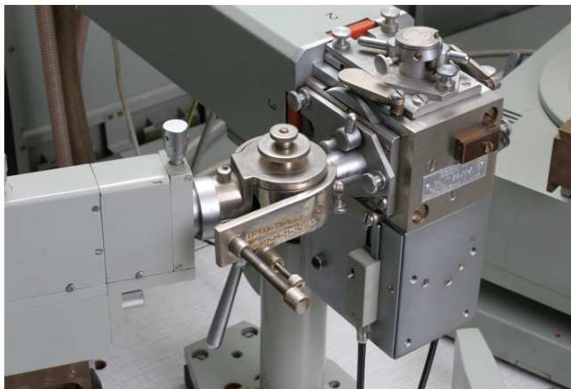
• Monochromator krystaliczny z płaskim kryształem grafitowym (rys. 27), pracujący w metodzie odbiciowej, zorientowany w płaszczyźnie odbicia /002/ [90]. Promieniowanie rentgenowskie było monochromatyzowane przez odbicie od kryształu grafitu. W monochromatorze stosowano kryształ monochromatyzujący grafitu o rozmiarach $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ (rys. 27 b).



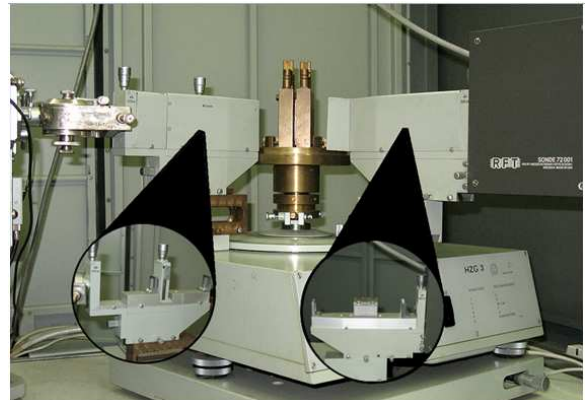
a)



b)



c)



d)

Rys. 27. Monochromator grafitowy: widok ogólny (a); kryształ grafitowy /kąt monochromatyzacji $\Theta_m = 6^\circ 00'$ / (b); umocowanie do lampy rentgenowskiej (c); na tle układu szczelin wejściowych (d)

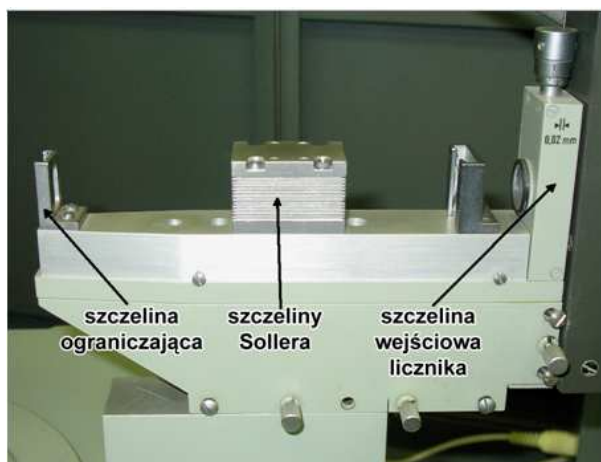
Monochromatyzacja bezpośrednia – monochromator za źródłem (rys. 27 c) i przed próbką (rys. 27 d) – umożliwiła łatwe i dokładne centrowanie oraz uzyskanie silnej wiązki promieniowania.

- Licznik proporcjonalny promieniowania (rys. 28) umocowany na ramieniu poruszającym się dookoła osi goniometru za pomocą silnika o stałej, regulowanej skokowo prędkości kątowej. Natężenie promieniowania rozproszonego mierzono licznikiem proporcjonalnym VA-G-120 sprzężonym z przelicznikiem impulsów.

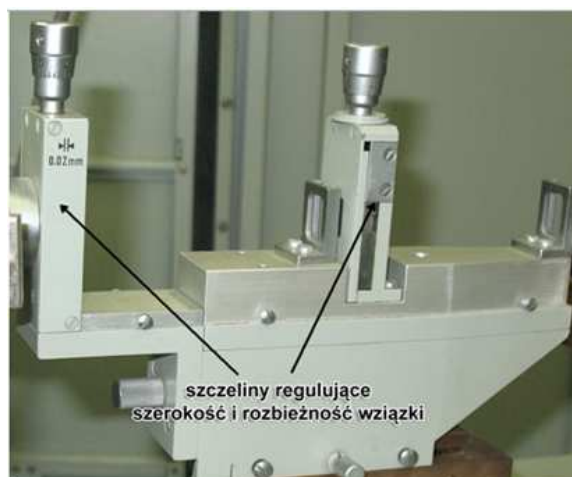


Rys. 28. Licznik proporcjonalny

Rozbieżność wiązki promieniowania rozproszonego eliminowano przy pomocy układu szczelin Sollera (rys. 29). Układ ten składa się z szeregu cienkich płytek metalowych płasko-równoległych, których wzajemna odległość decyduje o pionowej rozbieżności wiązek. W goniometrze HZG-3 stosuje się szczeliny Sollera tylko na drodze wiązki ugiętej, ponieważ rozbieżność wiązki pierwotnej w kierunku pionowym jest ograniczona układem szczelin kolimacyjnych (rys. 30).



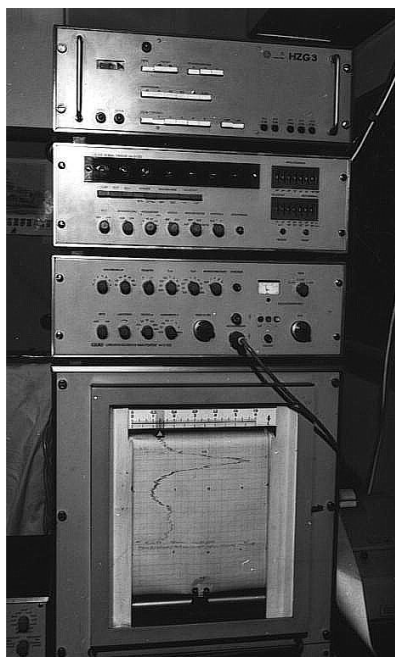
Rys. 29. Szczeliny Sollera



Rys. 30. Układ szczelin kolimacyjnych

- Układ rejestrujący wyniki pomiarów (rys. 31).

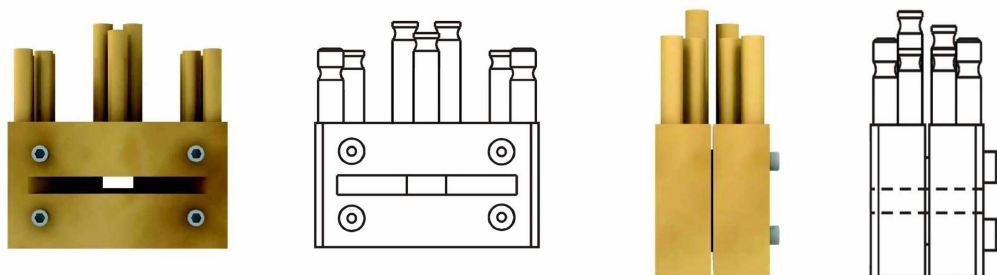
Dyfraktometr licznikowy HZG-3 składa się z właściwego mechanicznego goniometru do mierzenia interferencji promieni rentgenowskich i oddzielnej części sterującej połączonej z goniometrem za pomocą oddzielnego kabla. Część sterująca służy do realizacji różnych rodzajów pracy goniometru, w szczególności do przeprowadzenia automatycznego przebiegu pomiaru. Część ta zawiera istotne elementy włączenia i sterowania. Bez części sterującej pracą, działanie właściwego mechanicznego goniometru nie jest możliwe.



Rys. 31. Układ sterujący pracą goniometru HZG-3. Widoczny jest wykres natężenia promieniowania rozproszonego na ciekłym cykloheksanie uzyskany metodą rejestracji ciągłej

Na płycie czołowej nastawia się każdorazowy program za pomocą wyłączników przyciskowych. Przeszukiwanie pola interferencyjnego przez goniometr odbywało się w sposób skokowy. Start programu mógł nastąpić w dowolnej pozycji kątowej ramienia detektora. Również kierunek obrotu napędu wybierano każdorazowo przy pomocy pary przycisków.

Bardzo istotną część układu pomiarowego stanowiła termostatowana kuweta rentgenowska przedstawiona na rysunku 32.



Rys. 32. Rentgenowska makrokuweta zastosowana do pomiarów

Kuwetę (rys. 33) zaprojektowano w Zakładzie Fizyki Materiałów Niekryształicznych Instytutu Fizyki UAM [3] i wykonano w warsztatach tego Instytutu, a następnie udoskonalono (zmiana śrub łączących okładziny mosiężne) w Zakładzie Optyki Wydziału Fizyki.



Rys. 33. Widok z góry na dwa bloki z mosiądzu kuwety cieczowej

Rysunek 34 przedstawia termostatowaną kuwetę z zaznaczeniem komory cieczowej i folii oraz uszczeltek. Kuweta składa się z dwóch prostokątnych części wykonanych z mosiądzu z wyciętymi prostokątnymi okienkami. W tych elementach znajdują się wywiercone kanały, umożliwiające przepływ termostatującej wody. W jednym elemencie znajduje się kanał służący do napełniania badaną cieczą komory oraz kanał odpowietrzający. Między tymi elementami umieszcza się prostokątną wkładkę dystansową z wyciętym okienkiem, które po obustronnym zamknięciu folią stanowi komorę z badaną cieczą. Przygotowano wkładki o różnych grubościach, dobierane do badanej cieczy w zależności od jej współczynnika absorpcji. Wszystkie części po dokładnym oszlifowaniu, nałożeniu folii i skręceniu stanowią szczelny układ. Do uszczelnienia stosowano pojedynczą warstwę folii cienkiej i dodatkowo uszczelniającą maskę z grubszej folii.



Rys. 34. Bloki mosiężne kuwety cieczowej: z kanałami do napełniania komory badaną cieczą i odpowietrzającym (lewy) oraz kanałem do termopary (prawy). Między tymi blokami widać wkładkę dystansową z wyciętym okienkiem i rowkami do napełniania i odpowietrzania

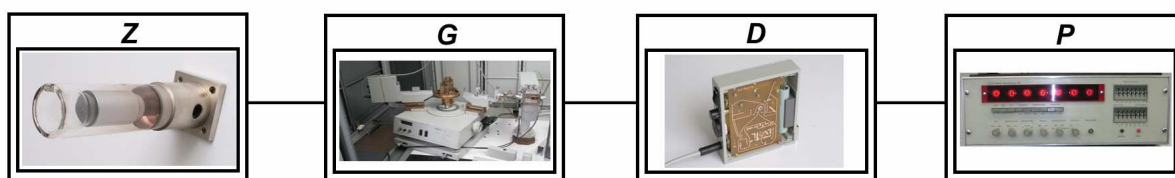
Kuweta była zamieszczona na specjalnym stoliku, umieszczonym w osi goniometru, który umożliwia w stosunku do wiązki promieniowania, ustawienie kuwety (rys. 24 i rys. 26).

Dodatkowe wyposażenie stanowiła suszarka próżniowa (rys. 35), w której umieszczano kuwetę, a następnie ogrzewano i obniżano ciśnienie, co znacznie skracało czas przygotowań kuwety do pomiarów.



Rys. 35. Suszarka próżniowa do osuszania kuwety cieczowej ($T = 250^{\circ}C$)

Schemat blokowy aparatury pomiarowej ilustruje rysunek 36. Aparatura ta umożliwiła całkowitą automatyzację procesu pomiaru i rejestracji natężenia.



Rys. 36. Układ blokowy rentgenowskiej aparatury pomiarowej do badań cieczy molekularnych: *Z* – źródło promieniowania; *G* – goniometr licznikowy; *D* – detektor promieniowania rozproszonego; *P* – przelicznik elektronowy

Wzmacniacz liniowy – analizator VA-V-100 (rys. 37) jest przyrządem do pomiarów promieniowania rentgenowskiego i kosmicznego. Podłączono do niego sondę licznikową. Wysokość impulsu powstającego na wejściu wzmacniacza zależy liniowo od energii padających kwantów promieniowania. Zależy ona jeszcze w rosnący sposób od przyłożonego do detektora wysokiego napięcia.



Rys. 37. Wzmacniacz liniowy

Impulsy podawane na wejście z podłączonego detektora promieniowania zostają wzmacniane we wzmacniaczu liniowym i następnie analizowane lub dyskryminowane (ograniczane, obcinane) w analizatorze. Współczynnik wzmocnienia oraz stałe czasowe T_1 i T_2 wzmacniacza linowego są ustawiane skokowo. Poziom analizatora zmieniano w sposób ciągły za pomocą wbudowanego potencjometru. Szerokość kanału zmieniano skokowo. Impulsy wyjściowe analizatora przez stopień czasu martwego docierają na wyjście urządzenia oraz na sygnalizator akustyczny. Generator wysokiego napięcia wytwarza napięcie pracy konieczne do zasilania detektora promieniowania. Wielkość napięcia nastawiano za pomocą przełącznika i płynnie za pomocą potencjometru.

Licznik 10 MHz VA-G-120 (rys. 38) służy do liczenia impulsów o rozkładzie okresowym lub statystycznym, jak również do pomiarów czasu w zakresie minut lub sekund. Jego główny zakres zastosowań to rejestracja impulsów o rozkładzie statystycznym, dostarczanych ze wzmacniacza impulsów lub z analizatora wysokości impulsów.



Rys. 38. Elektronowy przelicznik pojedynczych impulsów z urządzeniem do pomiarów czasowych

Urządzenie posiada różne możliwości sterowania jak również możliwości przyłączenia drukarki wyników. Są możliwe pomiary z wyborem impulsów bądź czasu, przy czym może zostać wybrana każda liczba w podanym zakresie wyboru. Automatyczne powtarzanie pomiarów jest możliwe bezpośrednio po wydrukowaniu wyniku lub po wybranym czasie. Urządzenie jest wyposażone w układ do automatycznego odejmowania efektu zerowego, który pozwala odejmować wybraną wartość od podawanej na wejście ilości impulsów. Wskazania wyników pomiarów następuje na lampach cyfrowych.

Z uwagi na badanie pola interferencyjnego w czasowym następstwie, koniecznym warunkiem prawidłowych i pewnych pomiarów z dyfraktometrem licznikowym była stabilizacja napięcia aparatury rentgenowskiej z wysoką stałą dozowania.

Pomiary wykonywano w zakresie kątów $3^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$ skokowo co $(0,2 \pm 0,01)^\circ$, metodą transmisyjną przy symetrycznym względem powierzchni płaskiego preparatu padaniu i ugięciu wiązki (rys. 39). Goniometr licznikowy działa w oparciu o zasadę ogniskowania Bragga–Brentano. Zgodnie z tą zasadą ognisko lampy rentgenowskiej, preparat, oraz szczelina wejściowa licznika leżą na wspólnym okręgu ogniskowania (rys. 39).

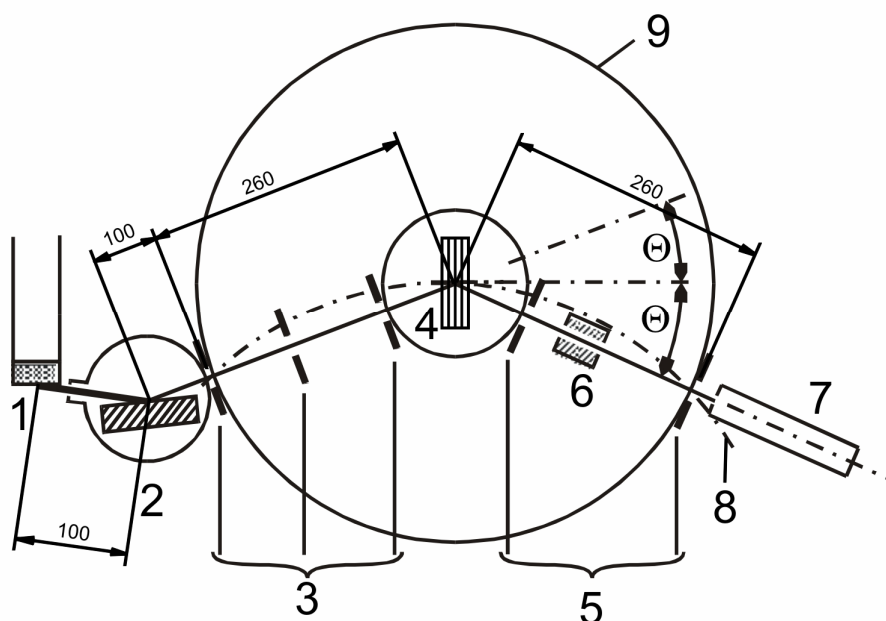
W celu zapewnienia właściwego ogniskowania promieniowania rentgenowskiego, ruch licznika po kole goniometrycznym jest sprzężony z obrotem stolika, wokół pionowej osi goniometru w stosunku 2:1. Płaski preparat cieczerw obraca się z prędkością dwa razy mniejszą od prędkości obrotu licznika, tak, aby w każdym położeniu normalna do powierzchni preparatu dzieliła na połowy kąt $180^\circ - 2\Theta$ (2Θ - kąt między promieniami padającym i ugiętym).

W ten sposób, jeżeli powierzchnia preparatu (stałe styczna do koła ogniskowania) ustawiona jest w stosunku do wiązki pierwotnej promieniowania pod kątem Θ , to licznik znajduje się w położeniu określonym przez kąt 2Θ . Na kole goniometru pomiar skupia się więc w punkcie 2Θ .

Sprzężenie tych dwóch ruchów powoduje, że szczelina wejściowa licznika znajduje się zawsze w punkcie, w którym ogniskowane są promienie ugięte na preparacie.

Goniometr służy do uzyskania warunków geometrycznych niezbędnych do powstania obrazu dyfrakcyjnego badanego preparatu, do obracania preparatu i licznika oraz do pomiaru kątów obrotu, które można wyznaczyć z dokładnością do $\Delta\Theta = \pm 0.01^\circ$.

Monochromatyczna wiązka promieniowania MoK_α po odbiciu od monochromatora przechodziła przez układ szczelin ustalający jej geometrię. Następnie wiązka wnikała w preparat ciekły i ulegała rozproszeniu. Rozproszone natężenie w zależności od kąta Θ rejestrował licznik proporcjonalny.



Rys. 39. Układ pomiarowy goniometru licznikowego w metodzie transmisyjnej przy symetrycznym względem powierzchni płaskiego preparatu padaniu i ugięciu wiązki: 1 – lampa rentgenowska, 2 – monochromator grafitowy, 3 – układ szczelin ograniczających wiązkę pierwotną, 4 – kuweta cieczowa, 5 – układ szczelin wejściowych licznika, 6 – szczeliny wielopłytkowe Sollera, 7 – licznik, 8 – koło Rowlanda; odległości wyrażone w *mm*, 9 – pomiarowe koło goniometru

W celu sprawdzenia prawidłowości geometrii układu, pomiary wykonano w zakresie kątowym $140^\circ \leq 2\Theta \leq 2^\circ$. Najpierw w kierunku wzrastających, a później malejących kątów. Oba dyfraktogramy były jednakowe. Podczas pomiarów prowadzonych przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego stosowano automatyczną rejestrację skokową rozkładu natężenia dyfrakcyjnego: w zadanym czasie licznik przesuwał się skokowo od punktu poprzedniego do następnego.

Pomiary dla pochodnych cykloheksanu i pochodnych cykloheksanolu przeprowadzono w temperaturze 293 K. Grubości próbek dla cykloheksanu i cykloheksanonu wynosiły odpowiednio 1.80 mm oraz 1.90 mm.

5.2. Ustawienie wiązki pierwotnej równoległe do osi goniometru

Ramię detektora i oś preparatu połączone są sprzężonym układem obrotowym. Detektor i oś preparatu są sprzężone w stosunku 2 : 1, czyli noniusz odpowiadający obrotowi ramienia detektora porusza się dwa razy szybciej niż koło goniometru. Zatem kąt Θ odczytany na matówce goniometru musiał być dobrany w zależności od strony pracy (lewej lub prawej strony zera). Aby przeprowadzić dokładne pomiary natężenia konieczne było optymalne ustawienie aparatury. Podstawowym zagadnieniem było ustawienie wiązki rentgenowskiej równoległe do osi goniometru. Justowanie osiągnięto w następujący sposób:

- linia zerowa goniometru – przy pracy ze szczeliną wejściową – zgodna była z kierunkiem intensywności wiązki wewnątrz stożka promieniowania lampy;
- pionowa wiązka liniowa lampy rentgenowskiej – przy pracy bez szczeliny wejściowej – umiejscowiona była dokładnie na kole pomiarowym w kierunku maksymalnej intensywności.

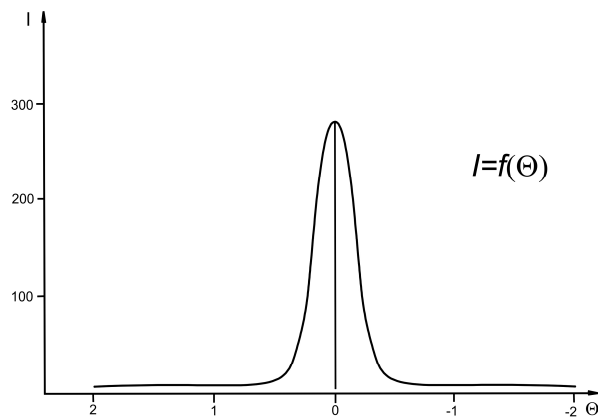
W celu wykluczenia dejustowania w następstwie wędrowania wiązki wywołanej efektami rozpraszania cieplnego wewnątrz lampy, aparatura i lampa były włączone przez jedną godzinę. Sprawdzony został profil wiązki pierwotnej. Prawdłowo otrzymany obraz wiązki pierwotnej był podstawą przeprowadzenia poprawnych pomiarów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Warunki pracy, w jakich dokonano pomiaru profilu wiązki pierwotnej, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Warunki pracy rentgenowskiej aparatury pomiarowej podczas rejestracji wiązki pierwotnej

Napięcie na lampie	40 kV
Natężenie prądu anodowego	35 mA
Napięcie na sondzie	1.85 kV
Szerokość szczelin S_1, S_2, S_3	0.1 mm
Folia aluminiowa /absorbent/	grubość: 2 mm

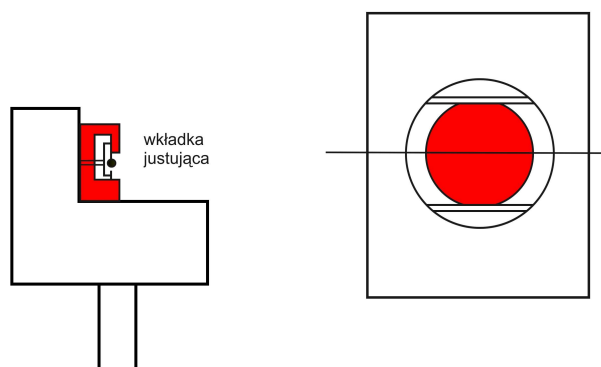
Szerokość szczelin, rodzaj i grubość użytego absorbentu zostały tak dobrane, aby podczas rejestracji wiązki, nie uległa uszkodzeniu sonda pomiarowa, narażona na bezpośrednie działanie wiązki pierwotnej. Rejestracja wiązki dokonana została prawostronnie i lewostronnie względem zera na goniometrze w przedziale 10° . O prawidłowym profilu wiązki świadczyło pokrycie się maksimum profilu wiązki z zerem na podziałce goniometru, oraz symetria zarejestrowanego obrazu, po jednej i po drugiej stronie zera na goniometrze. Odchylenie od maksimum (zera na goniometrze) nie powinno być większe niż 0.02° . Rejestrację profilu wiązki dokonano zarówno przy przesuwie ciągłym, jak i skokowym. Pozwoliło to uzyskać więcej informacji o wiązce, a więc dokładniejszego jej sprofilowania. Otrzymany eksperymentalnie obraz wiązki pierwotnej przedstawia rys. 40. Symetryczny kształt wiązki pierwotnej wskazuje na właściwe wyjustowanie goniometru.



Rys. 40. Profil wiązki pierwotnej promieniowania rentgenowskiego dla rejestracji skokowej

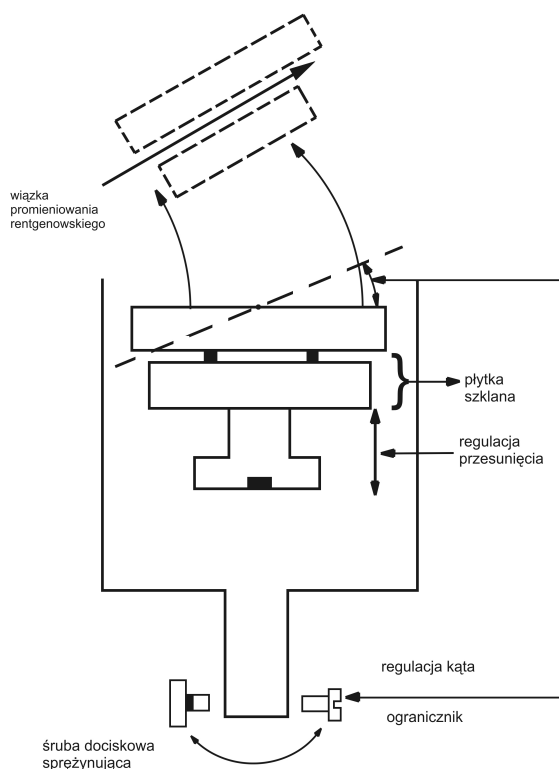
5.3. Centrowanie uchwytu preparatu

Przed przystąpieniem do pomiarów, wyjustowano uchwyt preparatu, na którym umocowana została próbka. W tym celu wykorzystano wkładkę justującą (rys. 41). Sprawdzone obecność wiązki pierwotnej za pomocą ekranu fluorescencyjnego. Otrzymany obraz wiązki pozwolił na wizualną ocenę i naniesienie poprawek (wyrównanie i ustawienie wiązki pierwotnej) za pomocą pokręteł sterujących położeniem goniometru, w kierunkach poziomym i pionowym. Skalę ustawiono na 0° . Wykorzystując ekran fluorescencyjny, który zamocowany został w kątowniku, obserwowano, czy wiązka pierwotna przechodzi przez szczelinę justującą. Po otrzymaniu obrazu miałem pewność, że wiązka przechodzi przez środek wkładki justującej, a w przypadku preparatu zamocowanego zamiast wkładki – przez jego środek. Po sprawdzeniu, że wiązka pierwotna była dobrze sprofilowana, a uchwyt preparatu wyjustowany, przystąpiono do pomiarów natężenia promieniowania.



Rys. 41. Schemat wkładki justującej

Rysunek 42 przedstawia ideę centrowania uchwyty preparatu.



Rys. 42. Centrowanie uchwyty preparatu

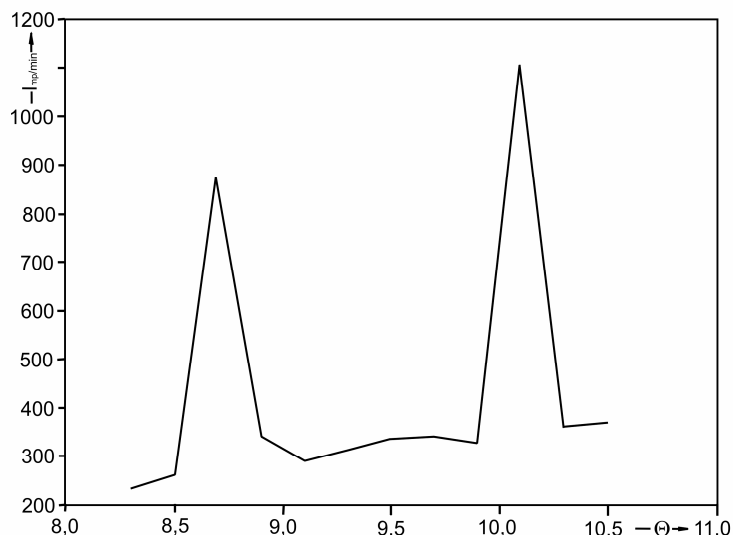
5.4. Sprawdzenie optyki układu pomiarowego

W wyposażeniu goniometru znajduje się preparat z aluminium (Al), dla którego podano charakterystyczne położenia refleksów (wartości kątów Bragga wraz z odchyleniami):

$$(111) = (8.724 \pm 0.048)^\circ$$

$$(200) = (10.087 \pm 0.058)^\circ,$$

dla promieniowania MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Przy pomocy tej płytki sprawdzono prawidłowe wyjustowanie goniometru metodą optyczną. Poprawne ustawienie optyki układu pomiarowego polegało na sprawdzeniu charakterystycznych refleksów dla płytki aluminiowej. Wyznaczanie położenia refleksów przeprowadzono przesuwem skokowym, zliczając pojedyncze impulsy. Profil wiązki promieni ugiętych na płytce aluminiowej przedstawia rys. 43.



Rys. 43. Profil wiązki promieni rentgenowskich ugiętych na płycie aluminiowej metodą rejestracji skokowej

Potwierdzeniem dobrego wycentrowania uchwytu preparatu jest zgodność teoretycznych i doświadczalnych wyników, czyli umiejscowienie refleksów (111) i (200) dla kątów odpowiednio: $\Theta = 8.724^\circ$ i $\Theta = 10.087^\circ$. Tak przygotowana i sprawdzona aparatura dała pewność przeprowadzenia prawidłowych pomiarów. Wszystkie pomiary natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego zostały przeprowadzone dla ustalonych warunków pracy dyfraktometru, przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4

Eksperymentalnie ustalone warunki pracy dyfraktometru rentgenowskiego podczas pomiarów natężenia rozproszonego promieniowania

Lampa	MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
Napięcie na lampie	40 kV
Napięcie na sondzie	1.85 kV
Natężenie prądu anodowego	35 mA
Moc	1300 W
Zakres pomiaru kąta Θ	$3^\circ \div 60^\circ$
Zakres pomiaru w $S = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda}$	$(0.925 \div 14.311) \text{ \AA}^{-1}$
Odległości między punktami pomiarowymi	0.2°
Czas zliczania impulsów	15 s
Szybkość zliczeń impulsów	do $3 \cdot 10^5 / s$
Szczeliny (dywergencyjna, licznikowa)	$2^\circ; 2^\circ$
Monochromator grafitowy	
Kąt monochromatyzacji Θ_m	$6^\circ 00'$ ($\Delta \Theta_m = 2'$)

6. Analiza natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w badanych cieczach molekularnych

Celem eksperymentu dyfrakcyjnego było uzyskanie maksymalnej ilości informacji o badanych układach molekularnych, a zatem przeprowadzenie pomiarów natężenia w jak najobszerniejszym zakresie wartości wektora falowego od $S_1 = 0$ do $S_2 = 4 \pi \sin \Theta / \lambda$. W praktyce zrealizowano to, mierząc natężenie dla wszystkich pośrednich wartości kąta braggowskiego Θ w zakresie $3^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$, przy jednoczesnym zastosowaniu promieniowania rentgenowskiego o jak najkrótszej długości fali λ .

6.1. Obliczanie czynników korekcyjnych zmierzonego natężenia promieniowania rozproszonego

Mierzone eksperymentalnie, promieniowanie rozproszone na badanych cieczach, jest sumą efektów zależnych zarówno od struktury cieczy, jak również od takich czynników, jak tło aparaturowe i szумы układu pomiarowego, geometria układu pomiarowego, zjawisko polaryzacji, absorpcji, rozpraszania Comptona.

Wykorzystany w pracy program komputerowy [69, 70] dokonał korekty doświadczalnego natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego na badanych cieczach molekularnych, według następującego schematu:

$$I = (I_{\text{eksp}} - I_{\text{Compt}} - I_{\text{mult}} - I_{\text{ap}}) P A, \quad (69)$$

gdzie: I_{eksp} – natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego otrzymanego eksperymentalnie, I_{Compt} – natężenie rozpraszania Comptona (niekoherentnego), I_{mult} – natężenie rozpraszania wielokrotnego, I_{ap} – tło aparaturowe i szum układu analizującego, P – czynnik polaryzacyjny, A – czynnik absorpcyjny.

Teoretyczne poprawki na wielkości rozpraszania comptonowskiego, zależne od wartości atomowego czynnika rozpraszania, i ich analityczną postać zamieszczono w tabelach [91, 92].

Korekcję na rozpraszanie wielokrotne promieniowania rozproszonego w badanych cieczy ograniczono do rozpraszania podwójnego [93].

Tło aparaturowe oraz szумы układu analizującego (I_{ap}) są niezależne od kąta rozpraszania 2Θ i były odejmowane od mierzonego natężenia promieniowania, jako wartość stała w całym zakresie wektora falowego S .

Poprawne przebiegi średnich rozkładów kątowych natężeń monochromatycznego promieniowania rozproszonego w badanych cieczach, otrzymano po uwzględnieniu poprawek na polaryzację $P(\Theta)$ i absorpcję $A(\Theta)$.

Przy rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego zachodzi jego częściowa polaryzacja, co powoduje osłabienie natężenia promieniowania wraz ze wzrostem kąta rozpraszania. Poprawka na polaryzację zależy od sposobu monochromatyzacji wiązki pierwotnej i od kąta rozpraszania. W przeprowadzonych eksperymentach pierwotna wiązka promieni rentgenowskich monochromatyzowana była przez odbicie od płaskiego kryształu (grafitu).

Dla monochromatora odbiciowego z płaskim kryształem obliczono poprawki na polaryzację [91, 94] z wyrażenia w postaci:

$$P(2\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta_m \cdot \cos^2 2\Theta}{1 + \cos^2 2\Theta_m}, \quad (70)$$

w którym 2Θ oznacza kąt rozpraszania, a $2\Theta_m$ jest kątem odbicia promieni od powierzchni monochromatora. W stosowanym monochromatorze grafitowym przy odbiciu od płaszczyzn (002) promieniowania MoK_α , kąt $\Theta_m = 6^\circ 00'$ ($\Delta\Theta_m = 2'$) [95].

Absorpcja promieniowania rentgenowskiego zależy od kształtu i rozmiarów preparatu oraz kąta rozpraszania. Droga promieniowania zmienia się wraz z kątem rozpraszania. Większym kątom 2Θ odpowiada dłuższa droga, czyli większe osłabienie natężenia promieniowania w wyniku absorpcji. Wzór na czynnik absorpcji wyprowadził Gingrich [31], a wykorzystany był przez Wakelina, Virginia i Crystala [96] oraz Samuela [97] i Drozdowskiego [2, 98] w metodzie transmisyjnej.

W przypadku płaskorównoległej warstwy cieczy ustawionej prostopadle do kierunku padania pierwotnej wiązki promieni, absorpcję wyznacza się ze wzoru [91, 99]:

$$A(2\Theta) = \frac{\mu \cdot l (\sec 2\Theta - 1)}{1 - \exp[-\mu \cdot l (\sec 2\Theta - 1)]}, \quad (71)$$

w którym μ jest liniowym współczynnikiem absorpcji, l – grubością warstwy prześwietlanej cieczy, 2Θ – kątem rozpraszania.

Ze wzoru (71) wynika, że absorpcja promieniowania rentgenowskiego jest również funkcją liniowego współczynnika pochłaniania. Współczynnik ten oblicza się dla złożonych molekuł z wyrażenia na masowy współczynnik pochłaniania. Liniowy współczynnik absorpcji badanych cieczy określa wzór [91, 95]:

$$\mu = \frac{d}{M} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i n_i A_i, \quad (72)$$

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

Sens fizyczny liniowego współczynnika pochłaniania promieniowania wynika z zależności:

$$\mu = \frac{-dI}{I \cdot dx}. \quad (73)$$

Oznacza on względne osłabienie natężenia wąskiej wiązki promieniowania na jednostkowej drodze.

Zastosowanie czynnika temperaturowego wynika stąd, że drgania cieplne atomów powodują zmniejszanie się wartości atomowych czynników rozpraszania [35], a w konsekwencji osłabienie natężenia promieniowania rozproszonego. Zainteresowanie ruchem cieplnym atomów w rentgenografii [100, 101] wynika stąd, że ruch ten, istotnie wpływa na położenia atomów. Wartości średniego wychylenia z położenia równowagowego stanowią 5–10% odległości najbliższych atomów w temperaturze otoczenia. Rentgenowska analiza strukturalna cieczy molekularnych pokazała, że możliwe jest stosowanie następującej zależności [1]:

$$T(2\Theta) = \exp \left[-B \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (74)$$

gdzie $B \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2$ – czynnik temperaturowy, B – stała zależna od oscylacji cieplnych atomów; wartość tej stałej rośnie ze wzrostem temperatury.

Drozdowski po raz pierwszy wprowadził w badaniach rentgenostrukturalnych cieczy [102] czynnik temperaturowy o postaci:

$$T(2\Theta) = \exp \left(-\frac{\bar{u}_{ij}}{2} S^2 \right), \quad (75)$$

gdzie \bar{u}_{ij} oznacza średnie amplitudy drgań różnych par atomów badanej molekuly [103], natomiast S jest wartością wektora falowego.

6.2. Wyznaczanie natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w jednostkach elektronowych

Eksperymentalne wartości natężenia promieniowania rozproszonego wyrażone były w jednostkach względnych. W celu przeprowadzenia porównania otrzymanych wyników eksperymetalnych, a także obliczenia funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej, doświadczalne kątowe rozkłady natężenia musiały być unormowane do jednostek elektronowych $\bar{I}(S)/\bar{I}_{el}(S)$. W celu unormowania funkcji natężenia, czyli zamiany jednostek względnych $\bar{I}_{wzgl}(S)$ (liczby zliczanych impulsów w czasie) na jednostki elektronowe natężenia $\bar{I}_{el}(S)$, należało wyznaczyć współczynnik normujący C_n , spełniający zależność:

$$\bar{I}(S) = \bar{I}_{el}(S) = C_n \cdot \bar{I}_{wzgl}(S). \quad (76)$$

Normowanie funkcji rozkładu natężenia oparte jest na wykorzystaniu prawa zachowania ilości intensywności [104]. Zgodnie z tym prawem interferencja promieniowania rozproszonego nie wpływa na całkowitą wartość jego natężenia. Nie zależy ono bowiem od stanu skupienia materii rozpraszającej, czyli od rozkładu atomów (molekuł) w przestrzeni.

Prawo zachowania ilości intensywności w matematycznej postaci, przedstawia się następująco:

$$\int_0^{\infty} \bar{I}_{el}(S) S^2 dS = \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^n f_i^2(S) S^2 dS. \quad (77)$$

Jednak interferencja fal rozproszonych przez atomy powoduje nierównomierny rozkład natężenia promieniowania rozproszonego, co wywołuje oscylacje doświadczalnie wyznaczonej funkcji $\bar{I}_{el}(S) S^2$ wokół funkcji $\sum_{i=1}^n f_i^2(S) S^2$, obliczonej teoretycznie.

Warunek wyrażony wzorem (77) będzie spełniony, gdy pola powierzchni P_1 i P_2 pod obydwoma funkcjami i osią współrzędnych, w dostatecznie szerokim przedziale $\langle S_1, S_2 \rangle$ będą równe, a także ograniczone nimi pola powierzchni nad i pod funkcją $\sum_{i=1}^n f_i^2(S) S^2$ będą równe. Przy prawidłowym normowaniu obie powierzchnie powinny być dokładnie takie same, z uwagi na to, że interferencja nie może zmienić całkowitego natężenia rozproszonego promieniowania, a tylko może je w ściśle określony sposób rozłożyć kąto.

Współczynnik normujący C_n oblicza się na podstawie następującego wzoru:

$$C_n = \frac{P_1}{P_2}, \quad (78)$$

gdzie P_1 jest polem powierzchni pod funkcją teoretyczną rozpraszania gazowego, wyrażoną w jednostkach elektronowych, natomiast P_2 jest polem powierzchni pod doświadczalną funkcją rozkładu natężenia $\bar{I}_{wzgl}(S)$ w całkowitym przedziale rozpraszania $\langle S_1, S_2 \rangle$. Praktycznie współczynnik normujący C_n wyznaczono na podstawie porównania natężeń doświadczalnej funkcji z odpowiednią funkcją gazowego rozpraszania obliczoną teoretycznie. Funkcja doświadczalna dla dużych kątów rozpraszania przestaje oscylować wokół funkcji gazowego rozpraszania. Z równania (55) wynika, że jeżeli $S \rightarrow \infty$, to $\frac{\sin(S\bar{r})}{S\bar{r}} \rightarrow 0$, a $\bar{I}(S) \rightarrow N \sum_{i=1}^n f_i^2$.

Pola powierzchni P_1 i P_2 wyznaczono poprzez scałkowanie numeryczne obu funkcji metodą Simpsona w całym przedziale wartości argumentu S .

6.3. Całkowanie numeryczne metodą Simpsona

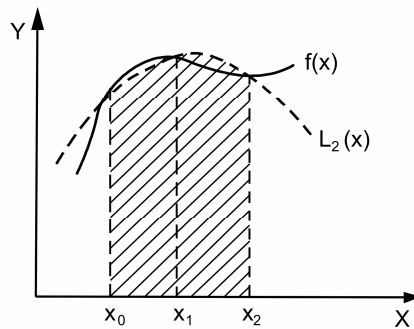
Całkowanie numeryczne sprowadzało się do przedstawienia całki oznaczonej

$$s = \int_a^b f(x) dx \quad (79)$$

w postaci przybliżonej jako sumy wartości funkcji w punktach węzłowych $f_i = f(x_i)$, pomnożonych przez pewne liczby zwane wagami:

$$s \equiv \sum_{i=0}^n C_i^{(n)} f_i. \quad (80)$$

Aby powyższy wzór umożliwiał uzyskanie możliwie najdokładniejszej wartości całki należało odpowiednio dobrać węzły i wagi. Metoda postępowania [105] polegała na zastąpieniu funkcji $f(x)$ przez wielomian interpolacyjny stopnia drugiego (rys. 44) i założeniu, że punkty węzłowe są równoodległe (metoda Simpsona).



Rys. 44. Graficzna ilustracja metody Simpsona

W celu obliczenia całki o postaci ogólnej (79) metodą Simpsona muszą być spełnione następujące trzy warunki:

- 1/ Funkcja $f(x)$ posiada w przedziale $[a, b]$ pochodne do czwartego rzędu włącznie.
- 2/ Przedział $[a, b]$ jest podzielony na n równych części.
- 3/ Liczba punktów podziału musi być nieparzysta.

Założmy, że przedział $[a, b]$ został podzielony na n równych części punktami: x_1, x_2, \dots, x_{n-1} ($a < x_1 < x_2 < \dots < x_{n-1} < b$). Zatem każda z tych części ma długość:

$$h = \frac{b-a}{n}. \text{ Możemy wprowadzić następujące oznaczenia:}$$

$$y_0 = f(a), y_1 = f(x_1), \dots, y_{n-1} = f(x_{n-1}), y_n = f(b). \quad (81)$$

Wzór Simpsona, określający przybliżoną wartość całki s , będzie miał następującą postać:

$$s = \frac{h}{3} (y_0 + 4 y_1 + 2 y_2 + \dots + 2 y_{n-2} + 4 y_{n-1} + y_n). \quad (82)$$

Wzór (82) można zapisać również w postaci:

$$s = \frac{h}{3} \left[(y_0 + y_n) + 4 \sum_{i=1}^{n-1} y_{(2i-1)} + 2 \sum_{i=2}^{n-2} y_{(2i-2)} \right]. \quad (83)$$

6.4. Obliczanie średnich parametrów struktury cieczy z kątowych funkcji natężenia

Znając przebiegi kątowych funkcji rozkładów rozproszonego natężenia promieniowania rentgenowskiego obliczono następujące parametry struktury cieczy:

- średnią najmniejszą odległość międzymolekularną \bar{R}
- średnie odległości międzyatomowe \bar{d}
- średnią liczbę koordynacyjną sąsiednich molekuł \bar{N} .

Ze względu na to, że dalsze maksima funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej są wynikiem interferencji promieniowania rozproszonego na określonych kombinacjach par atomów należących do sąsiednich molekuł, istotne było wyznaczenie maksimum odpowiadającego średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej, a tym samym określenia pierwszej sfery koordynacyjnej. Możliwość taką dała analiza eksperymentalnej funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego. Teoretycznie, funkcję rozkładu natężenia, z uwzględnieniem wewnątrz- i międzymolekularnych efektów interferencyjnych, można zapisać następująco [106]:

$$I^{teor.}(S) = F_w^2 + F_z^2 \bar{N} \frac{\sin(S \bar{r})}{S \bar{r}}, \quad (84)$$

gdzie F_w jest wewnętrznym czynnikiem rozpraszania molekularnego, pochodzącym od interferencji na atomach wewnątrz molekuly, F_z – zewnętrznym czynnikiem rozpraszania, zależnym od interferencji między atomami sąsiednich molekuł, zaś \bar{N} określa średnią liczbę najbliższych sąsiadów wokół jednej molekuly, natomiast \bar{r} jest średnią odległością między środkami sąsiadujących molekuł. Wzór (84) uczy, że kątowny rozkład natężenia promieniowania rozproszonego $I^{teor.}$ uwarunkowany jest funkcją $\frac{\sin(S \bar{r})}{S \bar{r}}$. Pierwsze maksimum tej funkcji odpowiada pierwszemu maksimum

eksperymentalnej funkcji rozkładu natężenia $\bar{I}(S)$ promieniowania rozproszonego.

Kolejne maksima funkcji $\frac{\sin(S \bar{r})}{S \bar{r}}$ przypadają dla wartości:

$S \bar{r} = 7.73; 14.06; 20.46; \dots$. Otrzymujemy więc formułę pozwalającą określić w przybliżeniu najmniejszą średnią odległość międzymolekularną [64, 107]:

$$\bar{R}_1 = \frac{7.73}{S_{\max}} - c. \quad (85)$$

Czynnik korygujący c jest uwarunkowany zewnętrznym czynnikiem rozpraszania molekularnego F_z , który nieznacznie przesunął maksimum funkcji $\frac{\sin(S \bar{r})}{S \bar{r}}$. Dla

cieczy molekularnych oszacowana wartość czynnika wynosi $c = 0.3$. Wartość \bar{R}_1 obliczona z funkcji rozkładu natężenia umożliwiła określenie maksimum funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej, którego położenie odpowiadało średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej.

Kątowe rozkłady natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego na badanych układach molekularnych $\bar{I}(S)$ zawierają również informacje o rozmiarach molekuł [108].

Pierwsze przybliżenie określające średnie najmniejsze odległości międzyatomowe \bar{d} dla badanych cieczy otrzymano z równania Braggów [1, 109]:

$$\lambda = 2 \bar{d} \sin \bar{\Theta}, \quad (86)$$

gdzie \bar{d} jest średnią odległością między centrami rozpraszającymi, a $\bar{\Theta}$ jest średnim kątem Bragga.

Analizując przebieg zmienności funkcji $\frac{\sin(S \bar{r})}{S \bar{r}}$ widać, że jej amplituda zmniejsza się zgodnie z wyrażeniem: $S \bar{r} = (1 + 4n) \frac{\pi}{2}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$). W rezultacie, dla dużych wartości n , amplituda dąży do zera. Przy zaniedbaniu wyższych harmonicznych dla $n = 1$ otrzymujemy wyrażenie: $S \bar{r} = \frac{5}{2} \pi = \frac{4 \pi \sin \bar{\Theta}}{\lambda} \cdot \bar{r}$, czyli $\bar{r} = \frac{5}{8} \cdot \frac{\lambda}{\sin \bar{\Theta}}$. Ostatecznie więc $\bar{r} = \frac{5}{4} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \bar{\Theta}} = 1.25 \bar{d}_{Bragga}$. Średnia wartość \bar{r} jest w przybliżeniu średnią odległością międzyatomową \bar{d} :

$$\bar{d} = 1.25 \bar{d}_{Bragga}. \quad (87)$$

Znając wartość \bar{R}_1 ze wzoru (85) oraz gęstość makroskopową badanych cieczy, przeprowadzono obliczenia średnich liczb najbliższych sąsiadów w pierwszej sferze koordynacyjnej, korzystając ze wzoru [2, 110]:

$$\bar{N}_1 = 6.2 \bar{R}_1^3 \frac{d}{M} - 2.5, \quad (88)$$

w którym d oznacza gęstość makroskopową cieczy wyrażoną w $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$, M jest masą cząsteczkową.

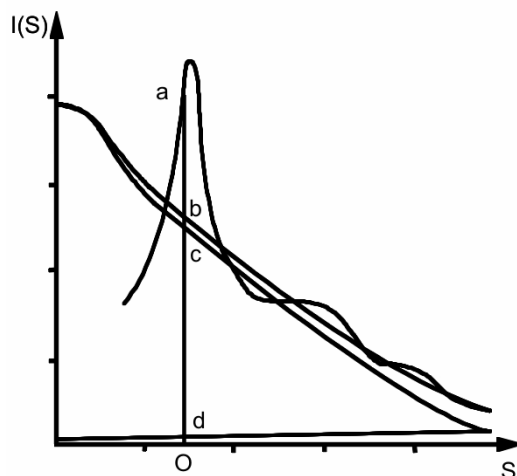
J.D. Bernal [111] do pierwszej sfery koordynacyjnej zaliczył obszar obejmujący liczbę równoważnych, najbliższych sąsiadów, tak zwaną liczbę koordynacyjną molekuly centralnej.

7. Wyznaczanie struktur molekuł pochodnych cykloheksanu i pochodnych cykloheksanonu metodą Bluma i Nartena

Badania uporządkowania molekularnego w ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz zastosowania zmodyfikowanej metody redukcji Bluma–Nartena [112]. Metoda ta była zastosowana do analizy rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego badanych cieczy i pozwoliła ustalić poprawne modele molekuł. Z jej pomocą określono średnie parametry strukturalne: oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe między parami atomów \bar{r}_{ij} oraz średnie amplitudy drgań \bar{u}_{ij} . Metoda Bluma–Nartena dostarczyła też informacji o oddziaływaniach międzymolekularnych bezpośrednio z eksperymentów dyfrakcyjnych.

7.1. Istota metody redukcji Mozzi–Warrena

Rentgenowskie badania strukturalne cieczy molekularnych oparte były na analizie Fouriera funkcji zredukowanego natężenia $i(S)$ (rys. 45), określonej równaniem (a). Podstawowym więc warunkiem otrzymania poprawnych informacji o strukturze badanych cieczy była znajomość przebiegów eksperymentalnych funkcji $\bar{I}_{j.el.}(S)$ w szerokim zakresie wartości argumentu S . Końcowa część funkcji całkowitego natężenia $\bar{I}_{j.el.}(S)$ zawiera informacje o międzyatomowych odległościach w molekułach.



Rys. 45. Obliczanie funkcji zredukowanego natężenia $i(S) = \frac{Oa - Ob}{Oc}$ z danych

eksperymentalnych: (a) Doświadczalna funkcja $\bar{I}_{j.el.}(S)$; (b) Całkowite (koherentne i niekoherentne) natężenie promieniowania rozproszonego przez molekułę; (c) Koherentne natężenie rozproszone przez molekułę; (d) Natężenie niekoherentne (Comptona) rozproszone przez molekułę

Metoda redukcji Mozzi–Warrena [113], rozwinięta przez Bluma i Nartena [112], umożliwiła wyizolowanie funkcji $i(S)$ od całkowitej wartości natężenia $\bar{I}_{j.el.}(S)$.

Zastosowanie metody redukcji wymagało wprowadzenia nowej definicji funkcji $i(S)$, która w metodzie tej nosi nazwę całkowitej funkcji struktury i którą zgodnie za Blumem i Nartenem [112] zapisuje się w postaci sumy dwóch wyrażeń:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S), \quad (89)$$

gdzie: $i_m(S)$ jest molekularną funkcją struktury, opisującą rozpraszanie pojedynczej molekuly, a $i_d(S)$ stanowi wyraźną funkcję struktury, która informuje o międzymolekularnych korelacjach na podstawie danych eksperymentalnych.

Funkcja $i_d(S)$ z równania (89) dąży do wartości zerowej szybciej niż funkcja $i_m(S)$. Spełniona jest zatem zależność:

$$i(S) \approx i_m(S), \quad (90)$$

dla wartości $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Wyraźne funkcje struktury $i_d(S)$ [112] otrzymane z równania (89):

$$i_d(S) = i(S) - i_m(S), \quad (91)$$

zawierają informacje dotyczące tylko oddziaływań międzymolekularnych w cieczech.

Przebiegi funkcji natężeń promieniowania rozproszonego dla cieczy molekularnych uwarunkowane są nie tylko interferencjami wewnątrz-molekularnymi, lecz również interferencjami międzymolekularnymi. Zaistniała więc potrzeba obliczenia funkcji interferencyjnych $i(S)$ dla badanych molekuł i porównanie ich z funkcjami doświadczalnymi.

Okazało się, że funkcje te począwszy od $S \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ do końca przedziału pomiarowego, bardzo dobrze pokrywały się, co odpowiada zanikowi korelacji międzymolekularnych z odległością. Fakt ten wykorzystano do sprawdzenia poprawności przyjętych założeń o strukturze molekuł oraz do rozdzielania korelacji wewnątrz- i międzymolekularnych.

Molekularną funkcję struktury $i_m(S)$ obliczono na podstawie zmodyfikowanego przez Drozdowskiego [63] wzoru Debye'a:

$$i_m(S) = \left[\sum_{i=1}^n f_i(S) \right]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j} f_i f_j \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right], \quad (92)$$

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 $f_H, f_{CH}, f_{CH_3}, f_{NH_2}, f_{OH}$ były obliczane według formuły:

$$f (\lambda^{-1} \sin \Theta) = \sum_{i=1}^5 a_i \exp(-b_i \lambda^{-2} \sin^2 \Theta) + C, \quad (93)$$

gdzie wartości a_i, b_i oraz C są stabelaryzowane [92].

W równaniu (92) współczynnik \bar{u}_{ij} jest średnim pierwiastkiem kwadratowym odchylenia w odległości \bar{r}_{ij} między parami atomów $\bar{u}_{ij} = \left\langle (\Delta \bar{r}_{ij})^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}}$, obliczonym z wzoru:

$$\bar{u}_{ij} = a + br + cr^2, \quad (94)$$

gdzie r jest międzyjądrową odległością w molekułe, natomiast a, b, c są stałymi, które wynoszą odpowiednio: $a = 0.0013837$; $b = 0.023398$; $c = -0.000147$. Zależność (94) została wyprowadzona przez Mastryukova i Cyvina na podstawie dużej liczby danych z dyfrakcji elektronowej [103] i po raz pierwszy zastosowana przez Drozdowskiego [102] do analizy kątowych rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego na układach ciekłych.

Wykładnicza funkcja tłumienia o postaci: $\exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right)$ jest czynnikiem temperaturowym [2]. Funkcja ta uwzględnia fakt, że w obrębie n -atomowej molekuly atomy drgają względem siebie. Dla odpowiednio dobranych wartości parametrów molekularnych \bar{r}_{ij} oraz czynnika tłumienia $\exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right)$ dopasowywano funkcje molekularne $i_m(S)$ do eksperymentalnych funkcji $i(S)$ dla wartości $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Porównywano mierzone obrazy dyfrakcyjne z obliczonymi dla założonych modeli molekuł. Sprawdzano więc, czy uzyskano pełną zgodność funkcji interferencyjnych: doświadczalnej i teoretycznej (modelowej) w zakresie wartości wektora falowego od $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ do końca zakresu pomiarowego. Nałożenie się przebiegów tych funkcji świadczyło o poprawnych odległościach międzyatomowych w analizowanych molekułach, a tym samym o prawidłowo wyznaczonych strukturach molekularnych.

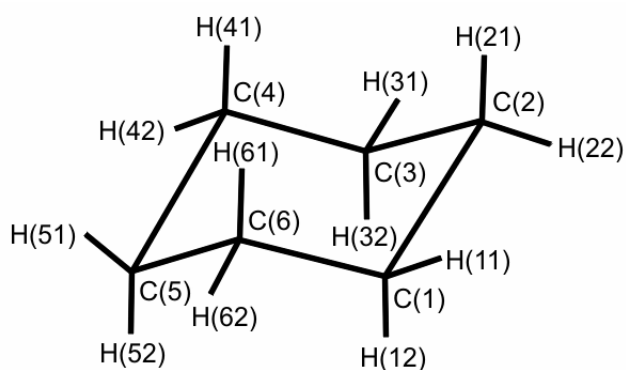
7.2. Założenia do modeli struktur badanych molekuł

Stereochemia cykloheksanu i jego pochodnych ma szczególnie duże znaczenie. Przy rozpatrywaniu symetrii badanych molekuł, izomerii analizowanych związków organicznych i ich analizy konformacyjnej przydatne okazały się modele prętowe Dreidinga [114]. Modele te zwracają uwagę wyłącznie na wiązania chemiczne (nie uwzględniają rozmiarów atomów). Ich zaletą jest możliwość badania różnych konformacji molekuly dzięki łatwemu obrotowi atomów połączonych wiązaniem pojedynczym. W modelach Dreidinga długości wiązań odpowiadają odległościom między jądrami w skali $1 : 2,5 \cdot 10^8$. Przezrzyste płytki w kształcie ściętego krążka zakreślają przy obrocie sferę oddziaływania atomów wodoru. Służyły one do wykazywania przeszkód sferycznych.

Modele Dreidinga odwzorowują molekułę jako układ wiązań, zachowując przy tym możliwie dokładnie proporcje ich długości oraz wartości kątów między nimi. Atomy w modelach Dreidinga są wykonane w postaci kul lub tetraedrów z tworzywa sztucznego, a wiązania w postaci sztywnych lub giętkich prętów ze stali lub tworzywa sztucznego. Modele te były bardzo pomocne przy analizie zagadnień stereochemicznych badanych molekuł pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu.

Na modelach Dreidinga były dokonywane wstępne pomiary odległości między środkami atomów (kulek) z dokładnością do 0.5 mm, co odpowiada odległościom między jądrami atomów molekuly z dokładnością do 0.02 Å. Były to wystarczająco dokładne obrazy zależności geometrycznych między atomami, których pomiary przeprowadzono bezpośrednio i wstępnie za pomocą linijki i kątomierza. Określone w ten sposób odległości między atomami niezwiązanymi pozwoliły na ocenę wzajemnego oddziaływania tych atomów w badanych molekułach, a wartości kątów torsyjnych wiązań na oznaczenie konformacji i symetrii molekuł. Przez konformację rozumie się sposoby ułożenia atomów w obrębie molekuly powstające wskutek obrotu lub skręcenia wokół pojedynczego wiązania.

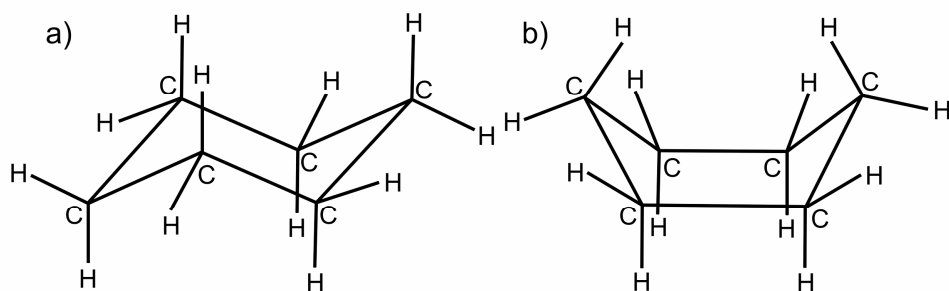
Rysunek 46 przedstawia model Dreidinga pierścienia cykloheksanu C_6H_{12} , który stanowi osnowę wszystkich badanych mono- i dwupodstawionych cykloheksanu.



Rys. 46. Model Dreidinga pierścienia cykloheksanu C_6H_{12}

Cykloheksan jest związkiem chemicznym należącym do pierścieniowych węglowodorów nasyconych – cykloalkanów (temperatura topnienia $6.5^{\circ}C$, temperatura wrzenia $81.0^{\circ}C$, gęstość makroskopowa 0.78 g/cm^3). Otrzymuje się go w wyniku destylacji ropy naftowej. Ma znaczenie jako rozpuszczalnik.

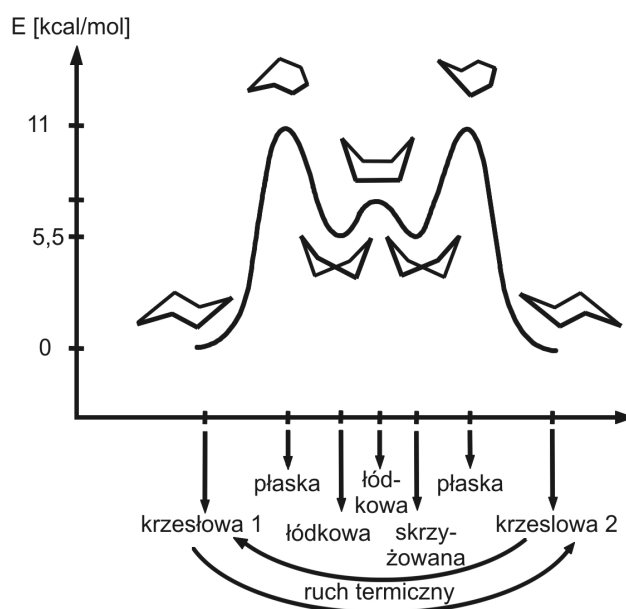
Zakłada się [83–85], że pierścień cykloheksanowy jest sześciocłonowy i ma strukturę przestrzenną (zachowane są normalne tetraedryczne kąty między wartościowościami atomów węgla). W pierścieniu cykloheksanu atomy węgla nie mogą być rozłożone w jednej płaszczyźnie, gdyż wtedy istniałyby w nim wielkie napięcia. Atomy węgla w molekule cykloheksanu są ułożone zygzakowato i wskutek tego pierścień nie wykazuje żadnych naprężeń; może on występować w postaci dwóch różnych (wolnych od napięć) konformacji: „krzesła” i „wanny” (rys. 47).



Rys. 47. Dwa rodzaje konformacji cykloheksanu: a) „krzesła” (fotelikowa) b) „wanny” (siodełkowa)

Hipoteza beznapięciowej kilkupłaszczyznowej budowy cykloheksanu została potwierdzona przy pomocy różnych badań. Po raz pierwszy przez K.W.F. Kohlrauscha [115], który badał widmo Ramana cykloheksanu. O. Hassel za pomocą dyfrakcji elektronowej oraz V. Rasmussen na podstawie widm Ramana i w poczerwieni stwierdzili [116], że molekuły cykloheksanu znajdują się w temperaturze pokojowej wyłącznie w odmianie typu „krzesła”.

Odmiana krzesłowa cykloheksanu jest konformacją uprzywilejowaną. Odmiana typu „krzesła” jest znacznie trwalsza od odmiany typu „wanna”, ze względu na to, że odległość między atomami wodorów umieszczonymi przy skrajnych atomach węgla jest większa niż w odmianie typu „wann” i siły odpychające między tymi atomami są mniejsze [117, 118]. Niemniej jednak tych dwóch izomerów przestrzennych (geometrycznych) cykloheksanu nie udało się wyodrębnić. Cykloheksan jest substancją zupełnie jednolitą. Prawdopodobnie na skutek małej różnicy w ułożeniu przestrzennym i związanej z tym małą różnicą energetyczną między obu postaciami, stan równowagi między nimi ustala się bardzo szybko i nie pozwala na oddzielenie jednej postaci od drugiej. Obliczenia wzajemnych oddziaływań atomów niezwiązanych i eksperymentalne pomiary ciepła spalania oraz badania stanu równowagi molekuł, dla różnych konformacji, wskazują, że różnica entalpii między odmianą krzesłową a odmianą wanny wynosi około 5–6 kcal/mol [119]. Wielkość ta świadczy o tym, że w temperaturze pokojowej większość molekuł cykloheksanu przybiera konformację krzesłową. Obliczenia termodynamiczne wskazują, że przeciętnie w temperaturze 25°C tylko jedna molekula na tysiąc ma konformację giętką. Próg energetyczny wzajemnego przejścia krzesło – wanna wynosi 10–11 kcal/mol (rys. 48). Zbyt mała wartość progu energetycznego między odmianą krzesłową i wannową uniemożliwia wyodrębnienie dwu konformerów ze względu na ich szybkie wzajemne przejścia w temperaturze pokojowej.



Rys. 48. Konformacje cykloheksanu uwzględniające temperaturę [119]

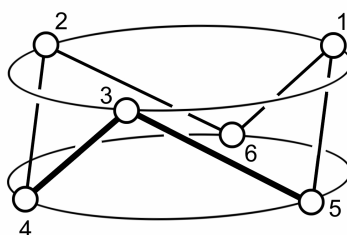
W odmianie typu „krzesła” cykloheksanu istnieją dwa rodzaje wiązań C – H. Każdy atom węgla ma jedno wiązanie aksjalne i jedno wiązanie ekwatorialne. Istnieje sześć wiązań aksjalnych (rys. 49a), równoległych do trzykrotnej osi symetrii molekuly, oraz sześć wiązań ekwatorialnych (rys. 49b), które tworzą kąt 109°28' z osią pierścienia, a kąt +19°28' z płaszczyzną pierścienia.



Rys. 49. Wiązania aksjalne (a) i ekwatorialne (b) w molekułe cykloheksanu

Atomy węgla są położone w dwóch płaszczyznach, po trzy atomy w każdej. Odległość między tymi płaszczyznami wynosi około 0.5 \AA . Płaszczyzny mogą zmieniać się miejscami i molekula przechodzi w drugą odmianę typu „krzesła”, w której wszystkie wiązania, będące aksjalnymi staną się ekwatorialnymi i na odwrót. Proces ten nazywa się inwersją pierścienia i odbywa się z szybkością 10^6 s^{-1} [118].

Molekuła cykloheksanu ma zarówno symetrię δ_3 , jak i σ_3 . Atom węgla 1 może być przeprowadzony w atomy węgla 2 i 3 przez obrót, zaś w atom 4 przez inwersję, w atomy węgla 5 i 6 przez obroty inwersyjne (rys. 50).



Rys. 50. Układ atomów węgla molekuly cykloheksanu C_6H_{12}

W komórce elementarnej krystalicznego cykloheksanu należącej do układu kubicznego ($a = 11.23 \text{ \AA}$, $b = 6.44 \text{ \AA}$, $c = 8.20 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.83^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) znajdują się cztery molekuly $Z = 4(\bar{1})$ [120].

Znajomość wartości promieni kowalencyjnych pozwalała wyznaczyć odległości międzyatomowe w molekułach. Wartości promieni van der Waalsa dla atomu wodoru określone są w przedziale od 1.00 \AA do 1.40 \AA , natomiast dla atomu węgla średnio od 1.70 \AA do 1.85 \AA [121, 122]. W tabeli 5 zawarte są średnie parametry strukturalne (\bar{r}_{ij} oraz \bar{u}_{ij}) dla pierścienia cykloheksanu (rys. 46).

Tabela 5

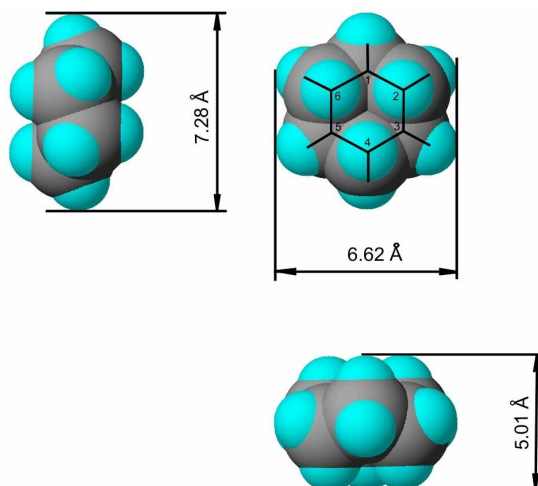
Średnie odległości \bar{r}_{ij} ($C-H$, $C-C$, $C\cdots H$, $C\cdots C$; $\Delta\bar{r}_{ij} = \pm/0.01 \div 0.05 / \text{Å}$) i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} wewnątrz pierścienia cykloheksanu /forma krzesłowa w metylocykloheksanie, cykloheksyloaminie i cykloheksanolu/

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
$C(1) - H(11)$	1.09	0.02 ₇
$C(1) - C(2)$	1.54	0.03 ₇
$C(1)\cdots H(21)$	2.16	0.05 ₁
$C(1)\cdots H(62)$	2.16	0.05 ₁
$C(2)\cdots C(4)$	2.51	0.05 ₉
$C(4)\cdots H(21)$	2.74	0.06 ₄
$C(1)\cdots H(32)$	2.74	0.06 ₄
$C(2)\cdots H(41)$	2.74	0.06 ₄
$C(2)\cdots C(5)$	2.95	0.06 ₉
$C(5)\cdots H(21)$	3.32	0.07 ₇
$C(1)\cdots H(31)$	3.46	0.08 ₁
$C(4)\cdots H(11)$	3.93	0.09 ₁
$C(3)\cdots H(62)$	3.93	0.09 ₁
$C(1)\cdots H(42)$	3.94	0.09 ₁

Modele Dreidinga pozwalały na przedstawienie długości wiązań i kątów między wiązaniami, ale nie dały obrazu wypełnienia przestrzeni (upakowania) przez atomy wchodzące w skład molekuly. W odtwarzaniu kształtu i wymiarów atomowych stosowano modele czasowe Stuarta-Briegleba [117]. Służyły one do uwidocznienia odległości między jądrami oraz wypełnienia przestrzeni powłokami elektronowymi. W modelach tych, atomy są przedstawione w postaci brył, które wyrażają w sposób proporcjonalny do rzeczywistości zarówno kształt jak i wielkość atomów. Modele takie umożliwiły obserwację przeszkód przestrzennych podczas obrotu atomów dokoła łączących je wiązań. W przypadku wiązań σ można prześledzić swobodę obrotu. Skala przyjęta dla tych modeli to 1 : $1,5 \cdot 10^8$.

Promienie van der Waalsa określają zasięg sfery działania van der Waalsa sił odpychania chmur elektronowych związanych kowalencyjnie atomów. Mają one szczególne znaczenie w charakteryzowaniu faz ciekłych i stałych, gdzie molekuly znajdują się blisko siebie. Przyjmując w przybliżeniu niezmiennie wartości promieni van der Waalsa dla tych samych atomów, związanych jednak z różnymi molekułami, można konstruować przestrzenne modele molekuł z kul o wymiarach proporcjonalnych do tych promieni (zachowując jednocześnie proporcje w długościach wiązań oraz kątach między nimi).

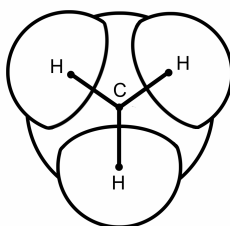
Na rysunku 51 przedstawiony jest model czasowy molekuly cykloheksanu. Z modelu tego wynika przestrzenna struktura tej molekuly. Atomy węgla nie tworzą regularnego płaskiego sześciokąta, ale są po trzy umieszczone na dwóch równoległych płaszczyznach.



Rys. 51. Model struktury molekuly cykloheksanu z uwzględnieniem promieni van der Waalsa

W niniejszej pracy poczyniono następujące założenia odnośnie modeli struktur badanych pochodnych cykloheksanu i metylopo pochodnych cykloheksanonu:

- Istnieje forma krzesłowa pierścienia cykloheksanowego.
- Grupy funkcyjne (metylowa, aminowa, hydroksylowa) występują w płaszczyźnie ekwatorialnej.
- Zasadniczy wpływ na strukturę ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu wywiera obecność pierścienia cykloheksanowego, który w granicach niepewności pomiarowych (od $\pm 0.01 \text{ \AA}$ w zakresie $1 \leq \bar{r} \leq 2 \text{ \AA}$ do $\pm 0.15 \text{ \AA}$ w przedziale $\bar{r} > 5 \text{ \AA}$) nie jest zdeformowany przez dołączone grupy funkcyjne (podstawniki).
- W metylopo pochodnych cykloheksanonu grupa metylowa $-\text{CH}_3$ ma symetrię przestrzenną trójkrotną C_{3V} (rys. 52).



Rys. 52. Grupa metylowa w jednym z rzutów ortogonalnych z uwzględnieniem promieni van der Waalsa ($\infty HCH \approx 109^\circ$)

Na podstawie założonych modeli struktur tych związków obliczono teoretyczne krzywe rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego (funkcje Debye'a). Następnie krzywe te porównano z odpowiadającymi krzywymi, otrzymanymi z doświadczenia dyfrakcyjnego (rozdz. 8.2). Na podstawie uzyskanych funkcji rozkładu oddziaływań międzymolekularnych wyznaczono najkrótsze i najbardziej prawdopodobne odległości międzymolekularne w tych cieczach.

7.3. Wpływ grup funkcyjnych na geometrię i korelacje molekularne analizowanych związków organicznych

Zagadnieniem o podstawowym znaczeniu w krystalochemii oraz chemii organicznej jest znajomość i rozumienie wpływu grup funkcyjnych na właściwości związków organicznych. Brak jest zwartego opracowania na ten temat. Monografie naukowe traktują zagadnienie grup funkcyjnych wrywkowo, w sposób niepełny, omawiając je przy interpretacji poszczególnych procesów i właściwości poszczególnych związków chemicznych. Podjąłem więc, próbę głębszej analizy tego problemu w kontekście badanych cieczy organicznych.

Atom lub grupę atomów, które zastępują atom wodoru przy atomie węgla w molekule związku organicznego nazywamy podstawnikiem lub grupą funkcyjną.

Rodzaj grupy funkcyjnej decyduje o charakterze chemicznym związku; w zasadniczy sposób zmienia jego właściwości w stosunku do właściwości odpowiedniego węglowodoru.

Na reaktywność danej grupy funkcyjnej ma wpływ wielkość i struktura molekuly, z którą jest połączona.

Oddziaływanie grup funkcyjnych jest oddziaływaniem elektronowym, a więc efekt tego oddziaływania zależy od ich charakteru elektronowego i wyrażać się może efektem indukcyjnym i mezomerycznym.

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

Ze względu na działanie indukcyjne, grupy funkcyjne ($-CH_3, -NH_2, -OH$) dołączone do pierścienia cykloheksanowego, są grupami przyciągającymi elektrony, a więc wykazujące ujemny efekt indukcyjny $-I$.

Wielkość efektu indukcyjnego zależy od rodzaju grup funkcyjnych. Działanie indukcyjne niektórych grup przyciągających elektrony maleje w następującym szeregu: $-CN > -F > -Cl > -Br > -J > -OCH_3 > -OH > -C_6H_5 > -CH = CH_2 > -H$ [123].

Badania rentgenostrukturalne potwierdziły, że grupy funkcyjne (metylowa, aminowa, hydroksylowa) pełnią podstawową rolę w upakowaniu i orientacjach sąsiednich molekuł metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$ [66], cykloheksyloaminy $C_6H_{11}-NH_2$ [64, 124] i cykloheksanolu $C_6H_{11}-OH$ [64, 67] w fazie ciekłej.

W niniejszej pracy przeprowadzono również badania izomerii położenia podstawników metylopo pochodnych cykloheksanonu. Celem tych badań było ustalenie wpływu zmiany położenia grupy metylowej $-CH_3$ w metylopo pochodnych cykloheksanonu (rys. 18 i rys. 20) na strukturę i korelacje molekularne.

Izomerią nazywa się fakt istnienia związków chemicznych o tym samym wzorze sumarycznym, ale różnej budowie molekuł, czego przejawem są ich różne właściwości fizyczne i chemiczne. W niniejszej pracy analizowano izomerię położenia podstawników (izomeria podstawienia). Izomery podstawienia różnią się tylko położeniem podstawników (metylowych) związanych z takim samym szkieletem węglowym (izomeria konstytucyjna podstawienia).

8. Rezultaty rentgenowskiej analizy strukturalnej ciekłych pochodnych cykloheksanu

Dyfrakcyjne badania przebiegów rozkładu natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego przeprowadzono w temperaturze $T = 293\text{ K}$ dla trzech pochodnych cykloalkanów:

- metylocykloheksanu,
- cykloheksyloaminy,
- cykloheksanolu.

We wszystkich otrzymanych rozkładach natężenia (rozdz. 8.1) zostały uwzględnione poprawki na polaryzację, absorpcję, temperaturę oraz tło licznika goniometru pomiarowego, omówione w rozdziale 6.1. Eksperymentalne wartości natężenia promieniowania rozproszonego wyrażano w jednostkach elektronowych (rozdz. 6.2), a następnie obliczono molekularne funkcje struktury (rozdz. 8.2) oraz różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowych badanych cieczy (rozdz. 8.4).

8.1. Funkcje kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego

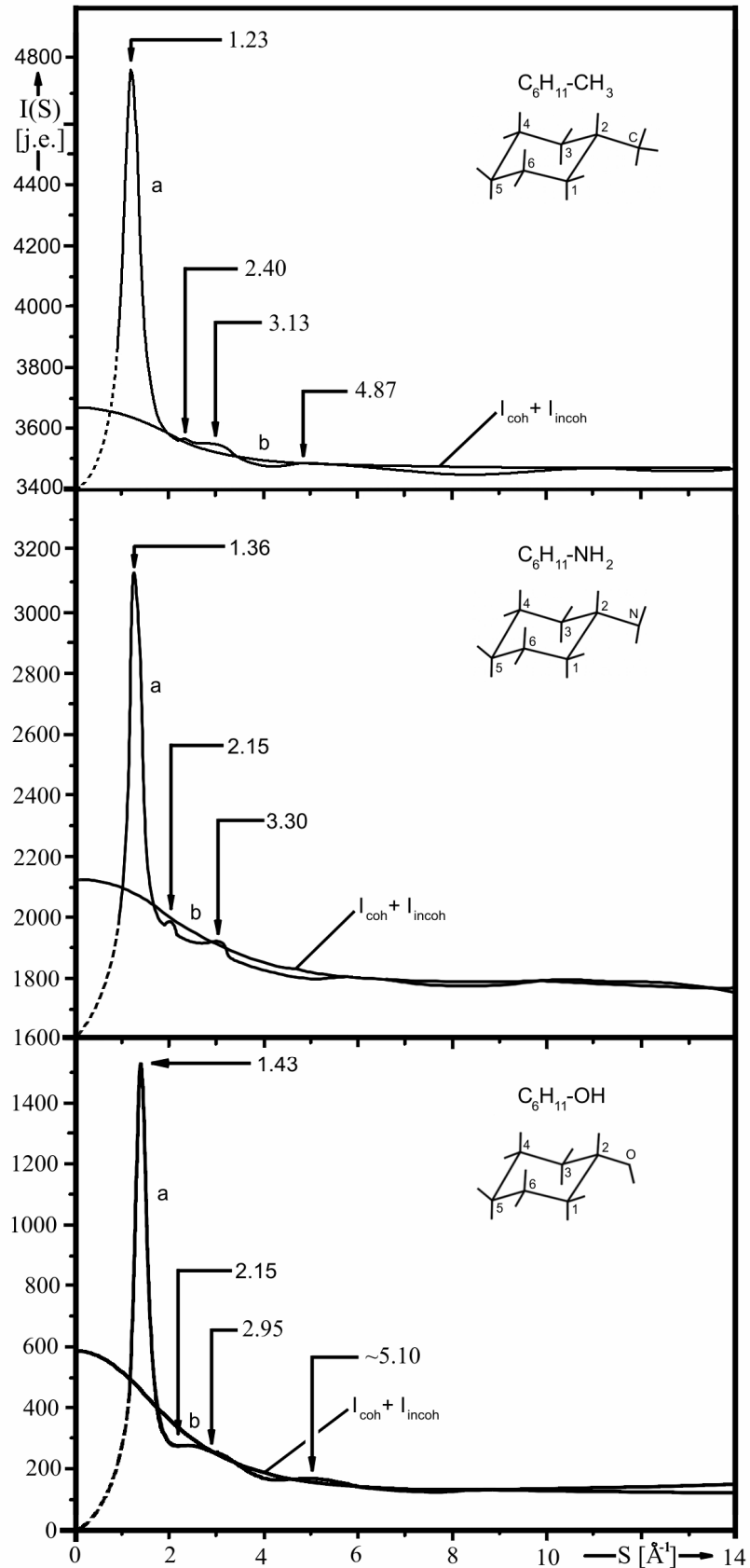
Wszystkie doświadczone i unormowane funkcje rozkładu kąтового natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}_{j.el.}(S)$ dla serii badanych ciekłych pochodnych cykloheksanu (rys. 53, krzywe – *a*) posiadają jedno główne maksimum.

Położenia głównego maksimum wyznaczono z dokładnością $\Delta S = \pm 0.01\text{ \AA}^{-1}$, dwiema metodami: drogą bezpośredniego odczytu z wykresów wykonanych w odpowiednio dobranej skali oraz za pomocą wielomianu interpolacyjnego Lagrange'a [1, 105]. Obie metody dały wyniki całkowicie ze sobą zgodne. Z wyznaczonych położenia i kształtu głównego maksimum rozkładu kąтового natężenia obliczono najczęściej występujące i najbardziej prawdopodobne średnie odległości \bar{d} między centrami rozpraszania w badanych cieczach, średnie promienie \bar{R}_1 pierwszej sfery koordynacyjnej oraz średnie liczby najbliższych sąsiadów w pierwszej sferze koordynacyjnej \bar{N}_1 dla badanych cieczy (tab.6).

Wszystkie unormowane funkcje rozkładu kąтового natężenia promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}_{j.el.}(S)$ rozproszonego w analizowanych cieczach posiadają również trzy (metylocykloheksan i cykloheksanol) oraz dwa (cykloheksyloamina) mniejsze, rozmyte maksima. Położenia tych maksimów odczytywano z dokładnością $\Delta S = \pm (0.02 \div 0.03)\text{ \AA}^{-1}$.

Krzywe *b* na rysunku 53 przedstawiają teoretyczne funkcje rozpraszania gazowego, czyli wielkość $\sum_j^n (f_j^2 + I_j^{niekoh})$ będącą sumą natężenia promieniowania koherentnego i niekoherentnego.

Pomiary rozkładu natężenia rozproszonego w danej cieczy wykonywano kilkakrotnie, uśredniano je i nanoszono dla porównania na jeden wykres. Odchylenia od wartości średniej nie przekraczały 3%.



Rys. 53. Doświadczalne i unormowane funkcje rozkładów kątowych natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego dla ciekłych pochodnych cykloheksanu – na podstawie [64, 66]

Tabela 6

Średnie promienie pierwszej sfery koordynacyjnej \bar{R}_1 ($\Delta\bar{R}_1 = \pm 0.15$ Å) i średnie odległości międzyatomowe \bar{d} oraz wartości średnich pierwszych liczb koordynacyjnych \bar{N}_1 , wyznaczone dla ciekłych pochodnych cykloheksanu

Ciecze	$\sin \Theta / \lambda$ [Å ⁻¹]	\bar{R}_1 [Å]	\bar{d} [Å]	\bar{N}_1
Metylocykloheksan	0.098	5.98	5.09	7.8
Cykloheksyloamina	0.108	5.38	4.63	5.9
Cykloheksanol	0.114	5.11	4.43	5.4

Zastosowane w pracy programy komputerowe [69, 70] umożliwiły analizę odległości atomowych, wewnątrzmolekularnych i odległości międzymolekularnych. Ponadto wykorzystano w pracy nowy program komputerowy *X-Ray structural study of soft matter* [70], wykonany na bazie programów istniejących, który ułatwił analizę matematyczną danych natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego na badanych układach molekularnych. Aplikacja została stworzona w środowisku LabVIEW (akronim nazwy ang. **L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench), którego integralną częścią jest graficzny język programowania G, w którym programowanie sprowadza się do blokowego przedstawiania operacji, z których składa się program i logicznego powiązania ich w całość. Wykorzystane oprogramowanie umożliwiło analizę matematyczną uzyskanych wyników oraz archiwizację danych w komputerze. Ponadto w znaczący sposób ułatwiło zbieranie danych, ich obróbkę i wizualizację wyników w postaci tabel i wykresów. Biblioteki programu LabVIEW są obszernie wyposażone w narzędzia do analizy matematycznej, statystycznej, operacji na macierzach i liczbach zespolonych.

Program LabVIEW wykonuje następujące operacje:

- Oblicza czynniki korekcyjne (rozd. 6.1) na zmierzone natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w złożonych cieczach molekularnych.
- Normowanie danych doświadczalnych (rozd. 6.2).
- Oblicza teoretyczne funkcje rozpraszania gazowego (rozd. 6.2).
- Wyznacza teoretyczne molekularne zmodyfikowane funkcje Debye'a (rozd. 8.2).
- Fitowanie molekularnych funkcji badanych struktur do eksperymentalnych funkcji natężeń zredukowanych (rozd. 8.2).

Przy rozpraszaniu promieni rentgenowskich przez ciekłe pochodne cykloheksanu obraz dyfrakcyjny (rys. 53) zależy jest od rozpraszania wewnątrz- i międzymolekularnego. Rozpraszanie wewnątrzmolekularne zależy od zdolności rozpraszającej atomów i ich przestrzennego ułożenia w molekule /równanie (92)/, a rozpraszanie międzymolekularne od rozmiarów molekuł, ich budowy, orientacji i upakowania. Zrodziła się więc potrzeba rozdzielenia korelacji wewnątrz- oraz międzymolekularnych. W tym celu obliczono funkcje interferencyjne $i(S)$ badanych molekuł i porównano je z funkcjami eksperymentalnymi (rozd. 8.2).

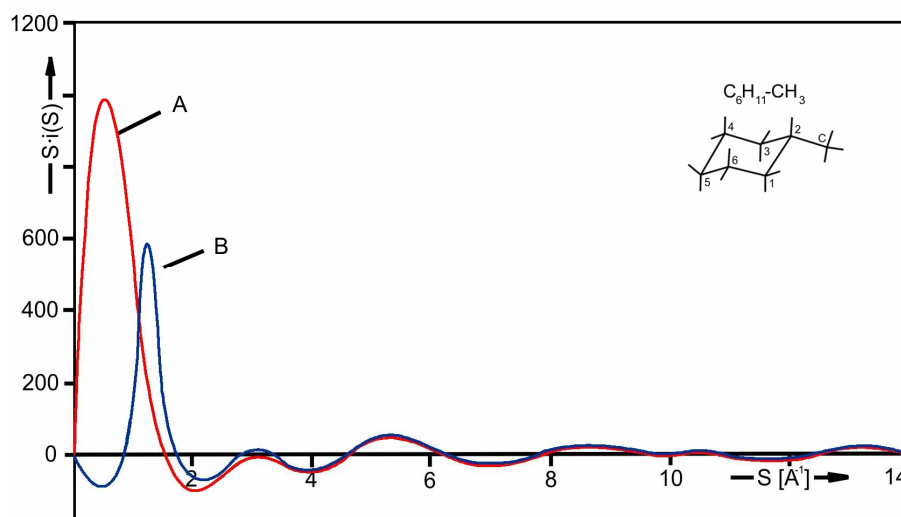
8.2. Molekularne funkcje struktury pochodnych cykloheksanu

Korzystając z doświadczalnych wartości funkcji kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}_{j.el.}(S)$, uzyskanych dla metylocykloheksanu, cykloheksyloaminy i cykloheksanolu (rys. 53) oraz z równania (89), obliczono wartości $i(S)$, czyli całkowite funkcje struktury dla tych cieczy. Funkcje te wyraża się jako sumę molekularnej funkcji struktury i wyraźnej funkcji struktury.

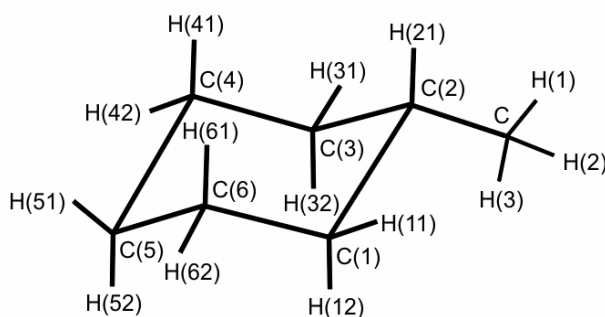
Molekularne funkcje struktury $i_m(S)$ obliczono według zmodyfikowanego wzoru Debye'a (92) dla zmienności kąta Bragga Θ od 0° do 60° .

Wartości molekularnej funkcji Debye'a $S \cdot i_m(S)$ (rys. 54) są wynikiem teoretycznym uzyskanym ze zmodyfikowanego wzoru Debye'a, przy założeniu formy krzesłowej pierścienia cykloheksylowego modelu struktury molekuly metylocykloheksanu. Model ten przedstawia rysunek 55. W tabeli 7 zawarte są wartości liczbowe wielkości występujących we wzorze Debye'a:

$$i_m(S) = [f_{CH_3} + 6f_{CH} + 5f_H]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$



Rys. 54. Funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$



Rys. 55. Model Dreidinga molekuly metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$

Tabela 7

Średnie odległości wewnątrzcząsteczkowe \bar{r}_{ij} ($\Delta\bar{r}_{ij} = \pm 0.01 \div 0.05 / \text{Å}$) i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} w ciekłym metylocykloheksanie $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}_3$

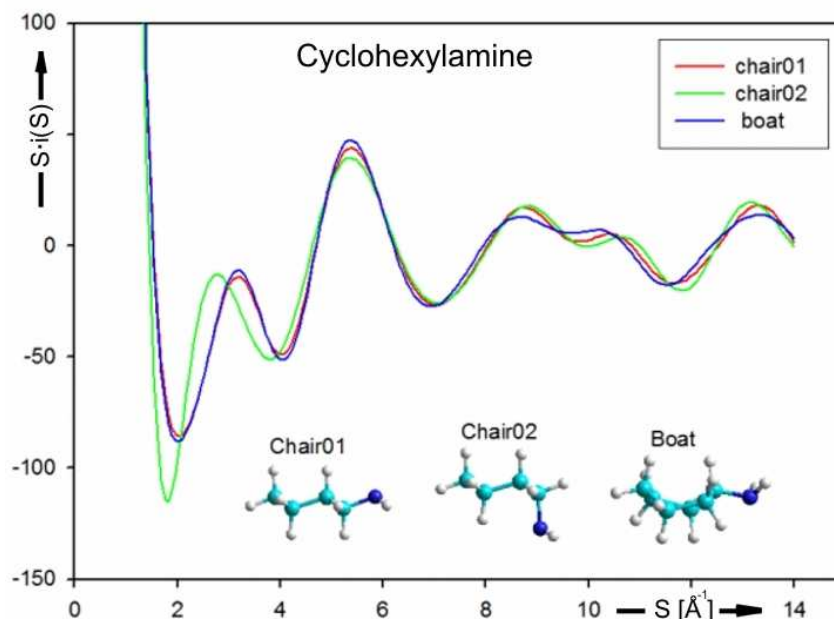
Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
<i>C – H</i> (1)	1.09	0.02 ₇
<i>C – H</i> (2)		
<i>C – H</i> (3)		
<i>C – C</i> (2)	1.54	0.03 ₇
<i>C ... H</i> (21)	2.16	0.05 ₁
<i>C ... C</i> (1)	2.51	0.05 ₉
<i>C ... C</i> (3)	2.51	0.05 ₉
<i>C ... H</i> (11)	2.74	0.06 ₄
<i>C ... H</i> (12)		
<i>C ... H</i> (31)	2.74	0.06 ₄
<i>C ... H</i> (32)		
<i>C ... C</i> (4)	3.88	0.09 ₀
<i>C ... C</i> (6)		
<i>C ... H</i> (42)	4.16	0.09 ₆
<i>C ... H</i> (61)		
<i>C ... C</i> (5)	4.36	0.10 ₁
<i>C ... H</i> (51)	4.49	0.10 ₃
<i>C ... H</i> (41)	4.67	0.10 ₇
<i>C ... H</i> (62)		
<i>C ... H</i> (52)	5.40	0.12 ₃

Eksperymentalne wartości natężenia zredukowanego $S \cdot i(S)$ stają się mniej dokładne dla dużych wartości S . W praktyce mnożono więc natężenie to przez odpowiedni czynnik o postaci $\exp(-\alpha^2 S^2)$, jeszcze przed przekształceniem Fouriera. Wprowadzenie takiego czynnika zabezpieczyło funkcje $S \cdot i(S)$ od niedokładności związanych z oberwaniem ekperymentalnej funkcji rozkładu natężenia $\bar{I}(S)$ [125].

Z porównania przebiegu wykresu $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ (wynik doświadczalny) z wykresem wartości $i_m(S)$ (który jest rezultatem obliczeń teoretycznych) dla zaproponowanego modelu metylocykloheksanu (rys. 55, tab. 7) widać, że przebiegi te nakładają się ze sobą dla dużych kątów rozpraszania ($S \geq 5 \text{ Å}^{-1}$; rys. 54).

Nałożenie się tych przebiegów funkcji świadczy o poprawnym modelu molekuly metylocykloheksanu, w tym odległości międzyatomowych w molekule (tab. 7).

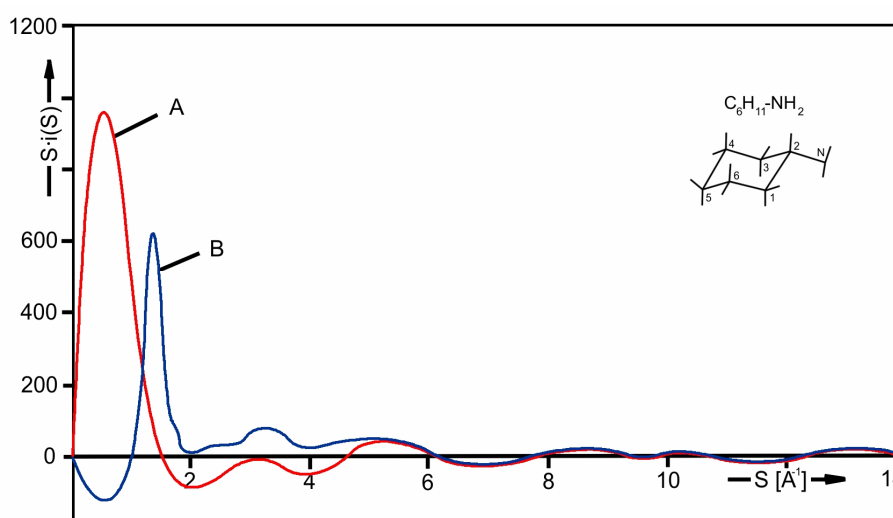
Różne konformacje cykloheksyloaminy (rys. 56) są możliwe.



Rys. 56. Różne konformacje cykloheksyloaminy – na podstawie [64]

Rentgenowska analiza strukturalna cykloheksyloaminy metodą Bluma i Nartena oraz metodą redukcji Mozzi–Warrena (rozdz. 7) zastosowaną w niniejszej pracy, pokazuje, że w ciekłej fazie dominuje konformacja z krzesłową formą pierścienia cykloheksanowego i ekwatorialną orientacją grupy aminowej [64].

Eksperymentalna funkcja natężenia zredukowanego $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ i funkcja Debye'a $i_m(S)$ dla cykloheksyloaminy zilustrowane są na rysunku 56.

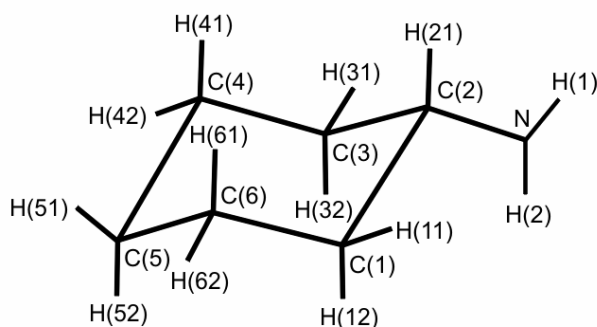


Rys. 57. Funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla cykloheksyloaminy $C_6H_{11}-NH_2$ [64]

W tabeli 8 zawarte są wartości średnich odległości międzyatomowych \bar{r}_{ij} oraz średnich amplitud drgań atomów \bar{u}_{ij} , które występują we wzorze Debye'a (92):

$$i_m(S) = [f_{NH_2} + 6f_{CH} + 5f_H]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$

Na rysunku 58 przedstawiono model Dreidinga molekuly cykloheksyloaminy.



Rys. 58. Model Dreidinga molekuly cykloheksyloaminy C₆H₁₁-NH₂

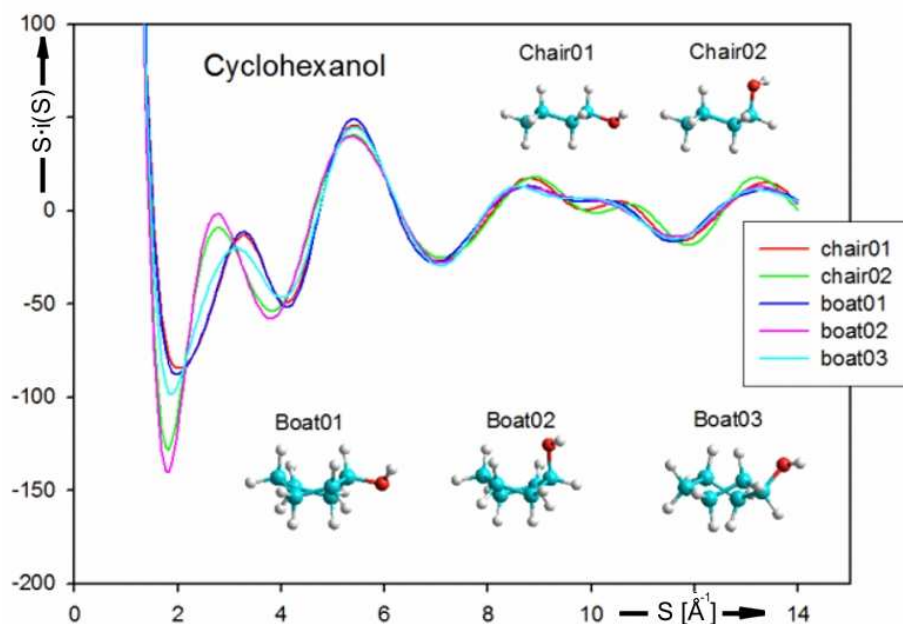
Tabela 8

Średnie odległości \bar{r}_{ij} ($N-H$, $N-C$, $N \cdots H$, $N \cdots C$; $\Delta \bar{r}_{ij} = \pm / 0.01 \div 0.05 / \text{Å}$) i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} w ciekłej cykloheksyloaminie C₆H₁₁-NH₂

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
$N-H(1)$	1.02	0.02 ₅
$N-H(2)$	1.36	0.04 ₆
$N \cdots H(21)$	2.09	0.05 ₀
$N \cdots C(1)$	2.48	0.05 ₉
$N \cdots C(3)$	2.51	0.05 ₉
$N-H(11)$	2.72	0.06 ₄
$N-H(12)$	2.75	0.06 ₅
$N-H(32)$	2.77	0.06 ₅
$N \cdots C(4)$	3.61	0.09 ₀
$N-H(62)$	4.18	0.09 ₇
$N-H(41)$	4.21	0.09 ₇
$N \cdots C(5)$	4.36	0.10 ₁
$N-H(52)$	4.56	0.10 ₅
$N-H(61)$	4.65	0.10 ₇
$N-H(42)$	4.68	0.10 ₈
$N-H(51)$	5.39	0.12 ₃

Porównując mierzony obraz dyfrakcyjny z obliczonym dla modelu molekuly cykloheksyloaminy uzyskano pełną zgodność funkcji interferencyjnych doświadczalnych i modelowych w zakresie wartości wektora falowego od $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ do końca mierzonego zakresu (rys. 57).

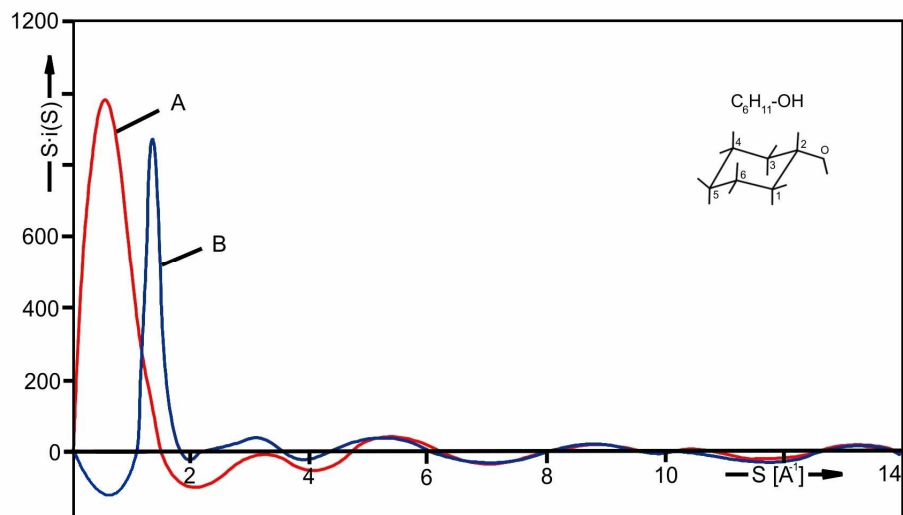
Różne konformacje cykloheksanolu (rys. 59) są możliwe.



Rys. 59. Różne konformacje cykloheksanolu – na podstawie [64]

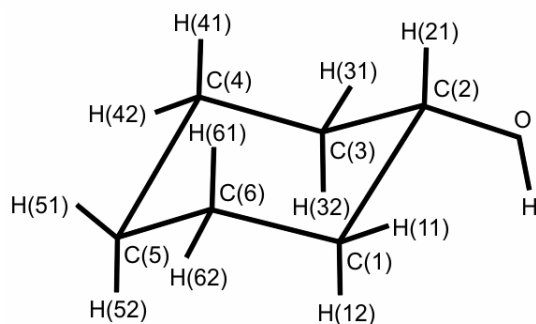
Analiza cykloheksanolu metodą Bluma i Nartena (rozdz. 7) zastosowaną w niniejszej pracy, pokazuje, że w ciekłym stanie skupienia dominuje konformacja z krzesłową formą pierścienia cykloheksanowego i ekwatorialną orientacją hydroksylowej grupy [64]. Wykresy zależności $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ oraz $i_m(S)$ od wartości parametru S , dla cykloheksanolu, przedstawione są na rysunku 60. Molekularna funkcja Debye'a dla cykloheksanolu ma następującą postać:

$$i_m(S) = [f_{OH} + 6f_{CH} + 5f_H]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$



Rys. 60. Funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla cykloheksanolu $C_6H_{11}-OH$ [64]

Nałożenie się funkcji $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ oraz $i_m(S)$ dla $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$, z rysunku 58, jest dowodem poprawnie przyjętego modelu struktury molekule cykloheksanolu (rys. 61).



Rys. 61. Model Dreidinga molekule cykloheksanolu $C_6H_{11}-OH$

Nałożenie się tych przebiegów świadczy o poprawnych odległościach międzyatomowych w molekule cykloheksanolu (tab. 9).

Tabela 9

Średnie odległości wewnątrzcząsteczkowe \bar{r}_{ij} ($\Delta\bar{r}_{ij} = \pm/0.01 \div 0.05 / \text{Å}$) i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} w ciekłym cykloheksanolu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-OH}$

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
<i>O – H</i>	0.96	0.02 ₄
<i>O – C(2)</i>	1.34	0.04 ₅
<i>O...H(21)</i>	2.07	0.04 ₉
<i>O...C(1)</i>		
<i>O...C(3)</i>	2.56	0.06 ₀
<i>O...H(11)</i>		
<i>O...H(31)</i>	2.67	0.06 ₃
<i>O...H(12)</i>		
<i>O...H(32)</i>		
<i>O...C(4)</i>		
<i>O...C(6)</i>	3.59	0.08 ₄
<i>O...H(61)</i>		
<i>O...H(41)</i>	4.06	0.09 ₄
<i>O...C(5)</i>	4.20	0.06 ₃
<i>O...H(51)</i>	4.40	0.10 ₁
<i>O...H(42)</i>	4.58	0.10 ₅
<i>O...H(62)</i>	4.58	0.10 ₅

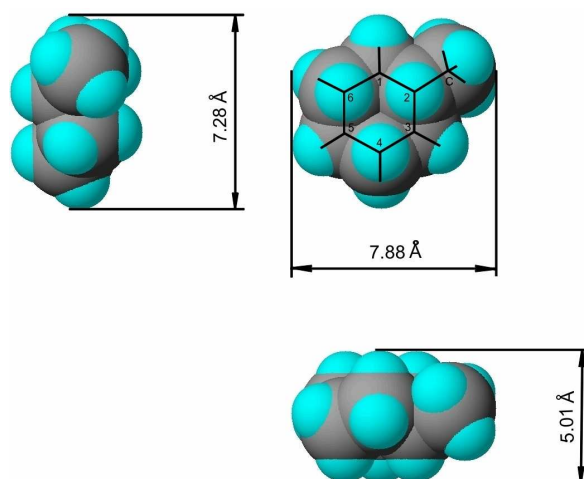
Szczegółowa analiza otrzymanych rezultatów dowiodła, że dopasowanie teoretycznych i eksperymentalnych funkcji (rysunki 54, 57, 60) jest możliwe dla $\alpha = 0.03$ i dla wartości S zawartych w przedziale: $0.925 \text{ Å}^{-1} \leq S_m \leq 14.311 \text{ Å}^{-1}$. Ponieważ rozpraszanie molekularne zależy od czynnika o ogólnej postaci $\sin x/x$ i ponieważ x zależy z kolei od Θ , natężenie rozpraszania molekularnego (92) w miarę wzrostu Θ przechodzi przez szereg maksimum i minimum (rysunki 54, 57, 60). Ponieważ całkowite rozpraszanie składa się ze spójnego rozpraszania molekularnego nałożonego na spójne i niespójne rozpraszanie atomowe, natężenie całkowitej wiązki rozproszonej w miarę wzrostu S spada stopniowo z niewielkimi maksimumami pochodzącymi od rozpraszania molekularnego, tak jak to pokazano na rysunkach 54, 57, 60. Te małe zmiany natężenia zależą od parametrów molekuł [108].

8.3. Wyznaczone struktury molekularne

Struktury molekularne badanych ciekłych pochodnych cykloheksanu: metylocykloheksanu, cykloheksyloaminy i cykloheksanolu, zostały wyznaczone w oparciu o szczegółową analizę eksperymentalnych funkcji $S \cdot i(S)$ natężenia zredukowanego (rozdz. 8.2). Metodą prób dopasowywano teoretyczne funkcje molekularne, obliczone dla zakładanych modeli struktur, do eksperymentalnych funkcji natężeń zredukowanych.

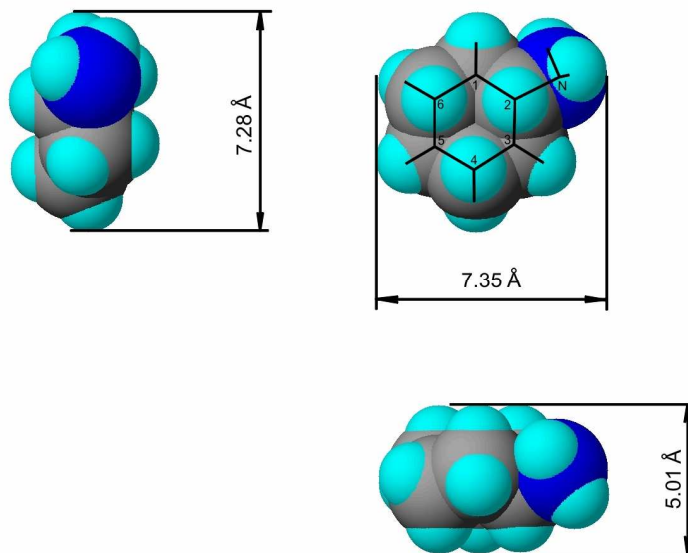
Modele przestrzenne molekuł można konstruować, jeżeli znana jest ich struktura chemiczna, długości wiązań oraz promienie van der Waalsa dla atomów i grup funkcyjnych [126, 127]. Kształt molekuly określa się trzema wartościami promienia, które wynikają z rzutów ortogonalnych molekuly na trzy wzajemnie prostopadłe płaszczyzny [2, 3].

Na podstawie znajomości odległości wewnątrz-molekularnych (tab. 7) oraz promieni van der Waalsa dla atomów węgla (1.80 ± 0.01 Å) i wodoru (1.17 ± 0.01 Å), skonstruowano model molekuly metylocykloheksanu (rys. 62). Molekuła metylocykloheksanu ma wymiary: 7.88 Å (długość) x 7.28 Å (szerokość) x 5.01 Å (grubość).



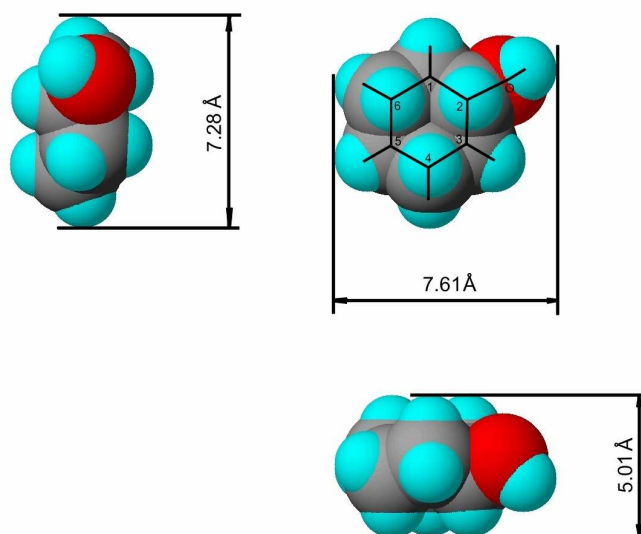
Rys. 62. Model van der Waalsa struktury molekuly metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$

Znając odległości międzyatomowe (tab. 8) i kąty walencyjne oraz przyjmując długości promieni atomowych van der Waalsa [127] wyznaczone dla kryształów związków organicznych metodami rentgenowskimi, skonstruowano model molekuly cykloheksyloaminy (rys. 63).



Rys. 63. Model molekuly cykloheksyloaminy $C_6H_{11}-NH_2$ z uwzględnieniem promieni van der Waalsa / $\bar{R}_H = (1.17 \pm 0.01) \text{ \AA}$; $\bar{R}_C = (1.80 \pm 0.01) \text{ \AA}$; $\bar{R}_N = (1.50 \pm 0.01) \text{ \AA}$

Zaproponowany model struktury cykloheksanolu ilustruje rysunek 64.



Rys. 64. Model struktury cykloheksanolu $C_6H_{11}-OH$ w trzech ortogonalnych rzutach na płaszczyznę rysunku / $\bar{R}_H = (1.17 \pm 0.01) \text{ \AA}$; $\bar{R}_C = (1.80 \pm 0.01) \text{ \AA}$; $\bar{R}_O = (1.40 \pm 0.01) \text{ \AA}$ [67]

Tabela 10 przedstawia średnie wartości objętości własnych molekuł i objętości do dyspozycji oraz wartości objętości grup funkcyjnych \bar{V} ($\bar{V}_{CH_3}, \bar{V}_{NH_2}, \bar{V}_{OH}$).

Tabela 10

Średnie objętości własne molekuł \bar{V}_{inkr} i średnie objętości molekuł do dyspozycji \bar{V}_0^{max} oraz wartości objętości grup funkcyjnych \bar{V} [64, 66] badanych pochodnych cykloheksanu

Ciecz	$\bar{V}_{inkr} [\text{Å}^3]$	$\bar{V}_0^{max} [\text{Å}^3]$	$\bar{V} [\text{Å}^3]$
Metylocykloheksan	119.42	211.75	18.23
Cykloheksyloamina	113.78	189.96	12.59
Cykloheksanol	105.69	173.68	4.50

Interesujące jest powiązanie molekularnych struktur badanych cieczy ze współczynnikiem upakowania [128]. Ponieważ w cieczach nie występuje trójwymiarowa periodyczność struktury, pojęcie komórki elementarnej, w tym znaczeniu jak dla substancji krystalicznych, nie istnieje. Mając jednak na uwadze sferyczno-symetryczny rozkład molekuł w cieczy, można wprowadzić pojęcie sferycznej pseudokomórki elementarnej o promieniu równym promieniowi pierwszej sfery koordynacyjnej \bar{R}_1 [128, 129]. Przez analogię do kryształów można zatem określić dla cieczy średni współczynnik upakowania.

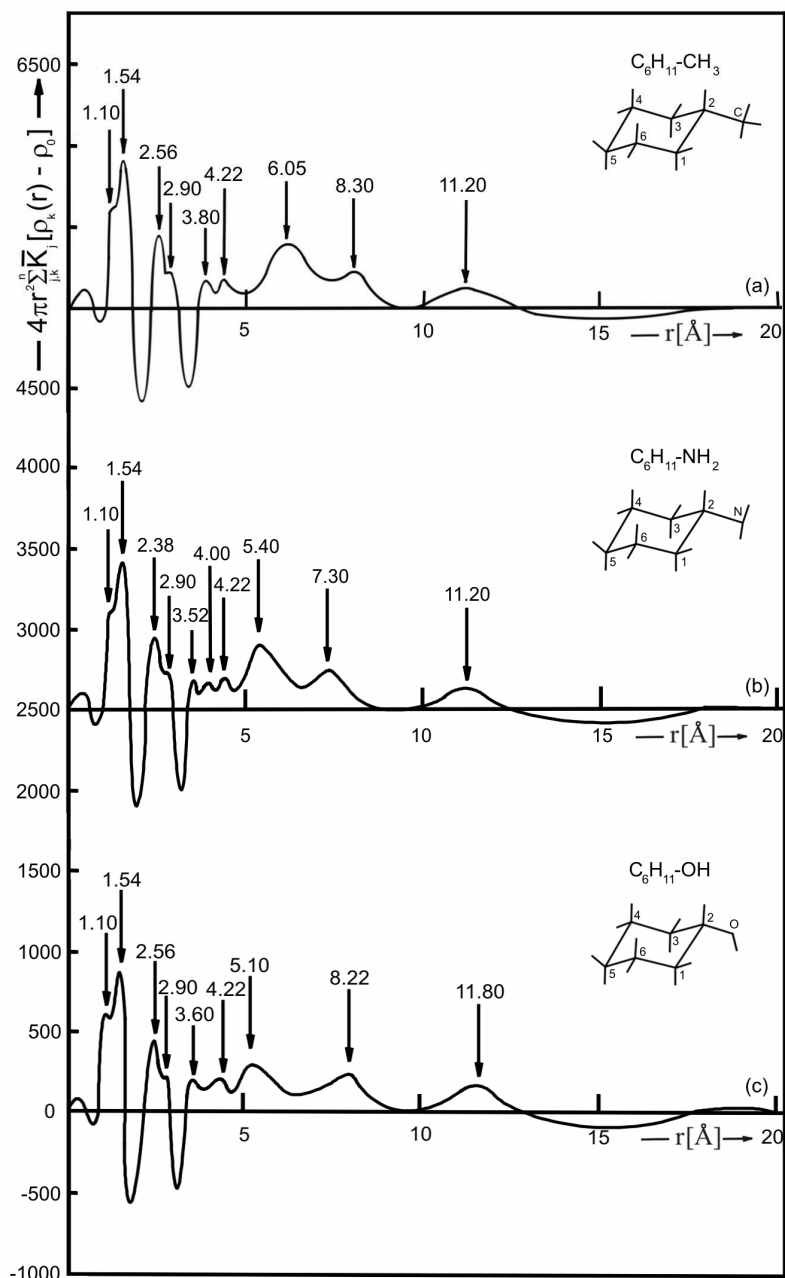
Współczynnik upakowania, zdefiniowany przez Kitajgorodskiego jako stosunek objętości własnej molekuly do objętości przypadającej na molekułę, dla badanych ciekłych pochodnych cykloheksanu przyjmuje wartości od 56% (dla metylocykloheksanu) przez 60% (cykloheksyloamina) do 62% (dla cykloheksanolu) [64]. O upakowaniu molekuł decyduje objętość grupy funkcyjnej \bar{V} (tab. 10) dołączonej do pierścienia cykloheksylowego. Gęstość makroskopowa badanych pochodnych cykloheksanu (tab. 2) jest funkcją upakowania molekuł. Wzrostowi gęstości makroskopowej w szeregu metylocykloheksan-cykloheksyloamina-cykloheksanol o wartość 0.1 g/cm^3 odpowiada wzrost wartości współczynnika upakowania molekuł o około 3%.

8.4. Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej

Na podstawie unormowanych funkcji kątowych rozkładów natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w badanych ciekłych pochodnych cykloheksanu (rys. 53) obliczono funkcje radialnych rozkładów gęstości elektronowej (rys. 65) i przeprowadzono ilościową analizę strukturalną tych cieczy molekularnych. Analizy tej dokonano na podstawie położenia maksimum tych funkcji, a także na podstawie zmierzonych pól powierzchni, wyznaczonych przez te maksima i oś odciętych r . Położenia maksimum na funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej wyznaczają odległości wewnątrz- i międzymolekularne ciekłych pochodnych cykloheksanu. Jak widać z rysunku 65, funkcje różnicowych rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla pochodnych cykloheksanu, charakteryzuje szereg maksimum, przy czym maksima zawarte w przedziale odległości $1.10 < \bar{r} \leq 4.00 \text{ Å}$ są uwarunkowane interferencją promieniowania rozproszonego przez zbiór atomów znajdujących się na najkrótszych wzajemnych odległościach w danej molekułce.

Maksima na różnicowych funkcjach radialnych zostały przyporządkowane następującym odległościom między parami atomów wewnątrz badanych molekuł:

- dla metylocykloheksanu $C(1) - H = 1.10 \text{ \AA}$, $C(1) - C(2) = 1.54 \text{ \AA}$,
 $C(1) \cdots CH_3 = 2.56 \text{ \AA}$, $C(1) \cdots C(4) = 2.90 \text{ \AA}$, $C(4) \cdots CH_3 = 3.80 \text{ \AA}$,
- dla cykloheksyloaminy $C(1) - H = 1.10 \text{ \AA}$, $C(1) - C(2) = 1.54 \text{ \AA}$, $C(1) \cdots NH_2 = 2.38 \text{ \AA}$,
 $C(1) \cdots C(4) = 2.90 \text{ \AA}$, $C(4) \cdots NH_2 = 3.52 \text{ \AA}$, $C(5) \cdots NH_2 = 4.00 \text{ \AA}$,
- dla cycloheksanolu $C(1) - H = 1.10 \text{ \AA}$, $C(1) - C(2) = 1.54 \text{ \AA}$, $C(1) \cdots OH = 2.56 \text{ \AA}$,
 $C(1) \cdots C(4) = 2.90 \text{ \AA}$, $C(4) \cdots OH = 3.60 \text{ \AA}$.



Rys. 65. Przebiegi różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla metylocykloheksanu $C_6H_{11}-CH_3$, cykloheksyloaminy $C_6H_{11}-NH_2$ i cycloheksanolu $C_6H_{11}-OH$ – na podstawie [64, 66]

Przedziały dokładności wyznaczonych średnich odległości są podane w tabeli 11 [2].

Przedziały dokładności wyznaczonych średnich odległości \bar{r}

Średnia odległość \bar{r} [Å]	Niepewność pomiarowa odległości $\pm \Delta \bar{r}$ [Å]
$1 < \bar{r} \leq 2$	± 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

Dalsze maksima funkcji rozkładów radialnych odpowiadają najbardziej prawdopodobnym odległościom wzajemnym sąsiednich molekuł. W miarę wzrostu odległości r maksima na funkcjach rozkładu są coraz bardziej rozmyte, co wskazuje na stopniowy zanik lokalnego uporządkowania w badanych cieczach. Wartości funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej obliczono do wartości $r = 20 \text{ \AA}$.

9. Analiza wyników pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej pochodnych cykloheksanonu

Podstawą rentgenograficznych badań atomowo-molekularnej struktury metylopo pochodnych cykloheksanonu w fazie ciekłej była analiza kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego. Serię analizowanych cieczy rozpoczyna cykloheksanon, którego pierścień stanowi osnowę, do której dołączona jest jedna grupa metylowa w położeniu *orto*-, *meta*- i *para*- w metylocykloheksanonie.

Analizowano, jaki wpływ na funkcje kątowych rozkładów natężenia promieniowania rozproszonego i na funkcje radialnych rozkładów gęstości elektronowej, a tym samym na rozkład przestrzenny molekuł ma grupa metylowa i jej rozmieszczenie. Ponadto, czym różni się struktura lokalnego uporządkowania czystego cykloheksanonu od podobnych lokalnych uporządkowań w 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylocykloheksanonie.

9.1. Kątowe rozkłady natężenia promieniowania rozproszonego dla badanych ciekłych pochodnych cykloheksanonu

Analizując kątowe rozkłady natężenia promieniowania rozproszonego badanych cieczy, można zauważyć, że nie jest możliwe jednoznaczne wyznaczenie ich struktury jedynie z kształtu i położenia maksimów interferencyjnych. Dla zbadania struktury konieczna jest dokładna analiza całego przebiegu intensywności rozpraszania w możliwie dużym przedziale kątowym. Wartości natężenia promieniowania rozproszonego w cykloheksanonie i w metylopo pochodnych cykloheksanonu wyznaczono w zakresie kątów braggowskich od 3° do 60°. Uzyskane wyniki są rezultatem wykonanych kilkakrotnie pomiarów dla każdej z badanych cieczy. Do badań struktury tych cieczy wykorzystano krótkofalową, monochromatyczną wiązkę ściśle równoległych promieni Roentgena. Wiązkę taką kierowano na powierzchnię cieczy i dla różnych kątów padania Θ mierzono intensywność promieniowania rozproszonego I .

Otrzymane średnie rozkłady natężeń promieniowania rozproszonego na badanych cieczach $\bar{I}(S)$ (funkcje a na rysunkach 66 i 67) należało wyrazić w jednostkach elektronowych I/I_{el} . W tym celu obliczono wartości teoretycznych funkcji rozpraszania gazowego: krzywe b na rysunkach 66 i 67 przedstawiają układy nieuporządkowane, składające się z niezależnie rozmieszczonych atomów. Następnie doświadczalne funkcje natężenia promieniowania rozproszonego na badanych układach molekularnych normowano, czyli dopasowywano je do funkcji rozpraszania gazowego tak, aby funkcje eksperymentalne oscylowały wokół krzywych teoretycznych.

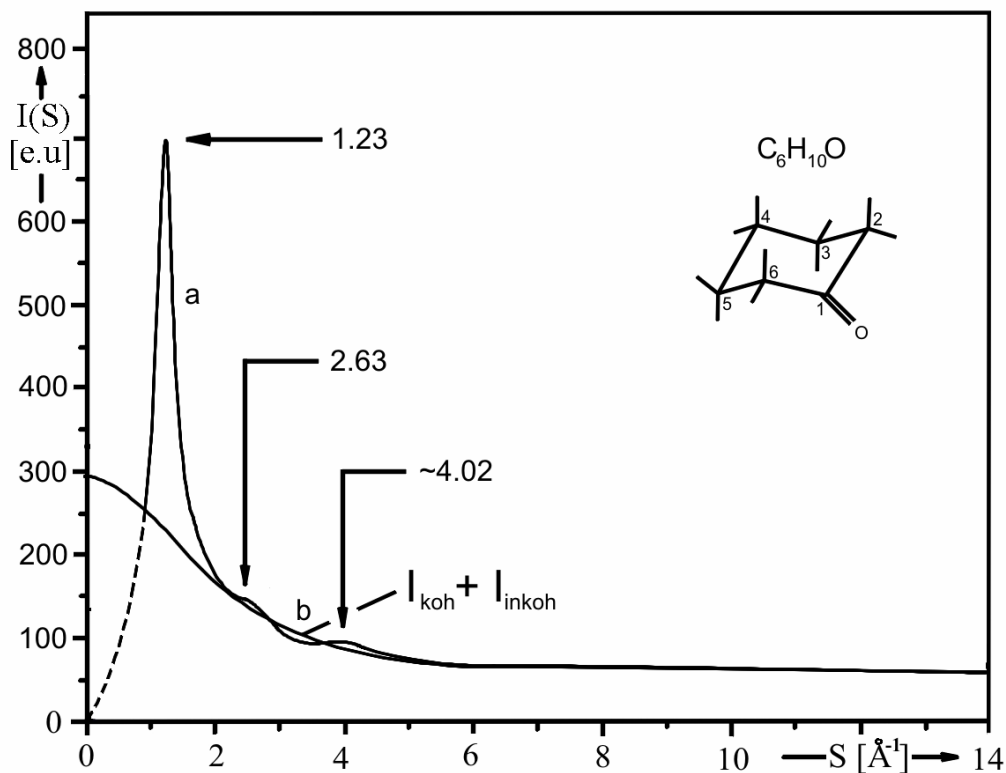
Na wykresach unormowanych funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego (rys. 66 i 67) występują maksima i minima oscylujące wokół teoretycznej funkcji rozpraszania gazowego. Wraz ze wzrostem kąta rozpraszania wartości natężenia promieniowania rozproszonego monotonicznie maleją. Występujące maksima i minima wskazują na większe lub mniejsze prawdopodobieństwo występowania pewnych odległości między atomami lub między molekułami.

Na funkcjach rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania MoK_{α} w cykloheksanonie i metylopo pochodnych cykloheksanonu występują 3 wyraźne maksima, które nie zawsze pochodzą od jednego rodzaju odległości międzyatomowych i międzymolekularnych. Poszczególne maksima mogą pochodzić od interferencji

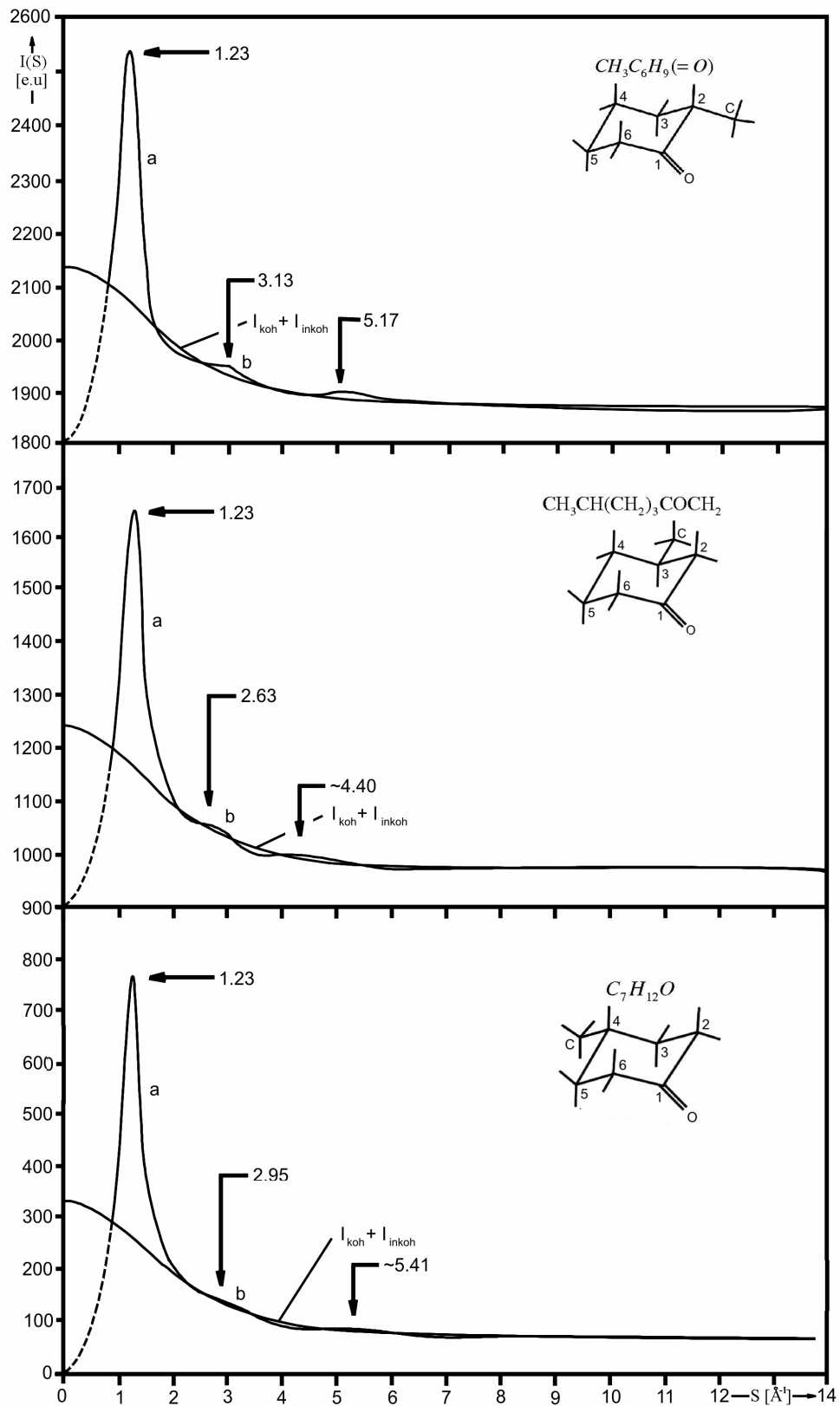
promieniowania na różnych odległościach wewnątrz- i międzymolekularnych. Przy zaniedbaniu wyższych rzędów interferencji można sprowadzić położenie maksimum do odległości międzyatomowych i międzymolekularnych. Słuszne to jest w tym przypadku, gdy odległości międzyatomowe i międzymolekularne różnią się między sobą i wskutek interferencji otrzymuje się nienakładające maksima. Gdy maksima nakładają się, trzeba rozpatrywane maksimum rozłożyć na składowe. Uwzględnić trzeba wówczas kształt, położenie i szerokość maksimum.

Pierwsze, główne maksimum funkcji rozkładów kątowych rozproszonego promieniowania rentgenowskiego, wyznaczone dla tych cieczy molekularnych (rys. 66 i rys. 67 – funkcje *a*) występuje przy wartości $\sin \Theta / \lambda = 0.098 \text{ \AA}^{-1}$, co odpowiada średniej odległości $\bar{d} = 5.09 \text{ \AA}$ obliczonej z równania Braggów.

Średnia najmniejsza odległość międzymolekularna w ciekłym cykloheksanonie i jego metylopo pochodnych jest identyczna i wynosi $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.15) \text{ \AA}$. Znając wartość \bar{R}_1 można przyporządkować jej maksimum funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej.



Rys. 66. Unormowana funkcja kątowego rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w ciekłym cykloheksanonie; (a) funkcja doświadczalna, (b) funkcja teoretyczna; lampa rentgenowska o anodzie molibdenowej $U = 40 \text{ kV}$, $I_A = 35 \text{ mA}$, monochromator grafitowy, szczeliny 2°



Rys. 67. Eksperymentalne funkcje rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $I(S)$ w 2-, 3- i 4-metylocykloheksanonie w fazie ciekłej

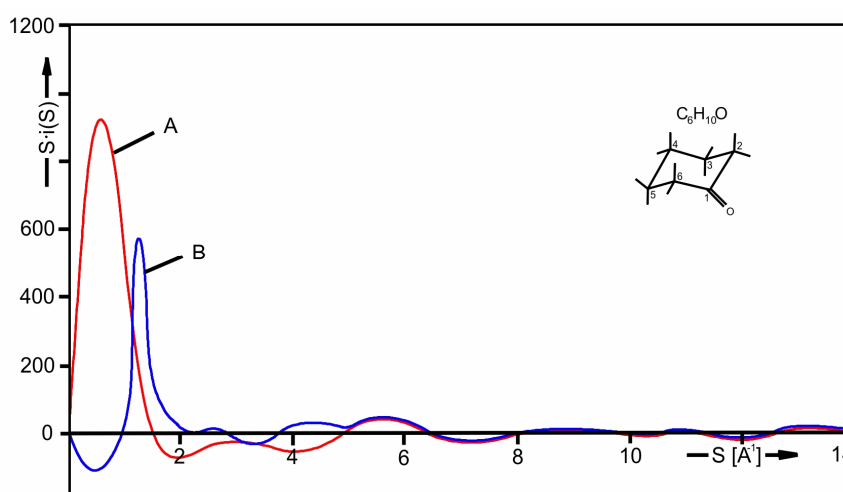
Funkcje rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego zostały wyznaczone w zakresie kątowym $6^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$. Małokątową część tych funkcji ekstrapolowano do początku układu współrzędnych, co zaznaczono na rysunkach 66 i 67 linią przerywaną. W otrzymanych funkcjach rozkładu natężenia zostały uwzględnione poprawki na polaryzację, absorpcję, temperaturę oraz tło (rozd. 6.1). Eksperymentalne wartości natężenia promieniowania rozproszonego zostały wyrażone w jednostkach elektronowych przy zastosowaniu czynnika normującego wyznaczonego metodą Normana i Krogh-Moe (rozd. 6.2).

9.2. Wyznaczanie struktury molekuł pochodnych cykloheksanonu metodą Bluma i Nartena

Struktury molekuł pochodnych cykloheksanonu (rys. 18 i rys. 20) zostały wyznaczone przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Bluma i Nartena, opisanej w rozdziale siódmym. Metoda ta wykorzystana do analizy rozkładów zredukowanych natężeń promieniowania rozproszonego badanych układów ciekłych pozwoliła ustalić poprawne modele molekuł.

Jako pierwszy, rentgenowskiej analizie strukturalnej pochodnych cykloheksanonu, zbadany został ciekły cykloheksanon, od którego dalsze badane ciecze różnią się rozmieszczeniem grup metylowych. Stanowił on szkielet wszystkich analizowanych związków tego szeregu homologicznego. Założono konformację krzesłową pierścieni: cykloheksanonu i wszystkich struktur molekuł metylo pochodnych cykloheksanonu. Ponadto, przyjęto założenie o braku wpływu trygonalnej grupy karbonylowej na strukturę pierścienia cykloheksanonu i badanych metylo pochodnych molekuł cykloheksanonu w fazie ciekłej. Na podstawie założonych modeli struktur tych chemicznych związków organicznych obliczono teoretyczne funkcje rozkładów natężenia promieniowania rozproszonego $i_m(S)$. Następnie funkcje te zostały porównane z odpowiadającymi funkcjami $i(S)$, otrzymanymi z eksperymentów dyfrakcyjnych.

Rysunek 68 przedstawia zależność funkcji interferencyjnych: zredukowanego natężenia rozproszonego promieniowania na ciekłym cykloheksanie oraz molekularną funkcję struktury cykloheksanonu.



Rys. 68. Molekularna funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ i funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla cykloheksanonu $C_6H_{10}O$ [72]

Tabela 12 zawiera wartości liczbowe wielkości występujących we wzorze Debye'a dla molekuly cykloheksanonu (rys. 69):

$$i_m(S) = [f_{CO} + 5 f_{CH_2}]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$

Tabela 12

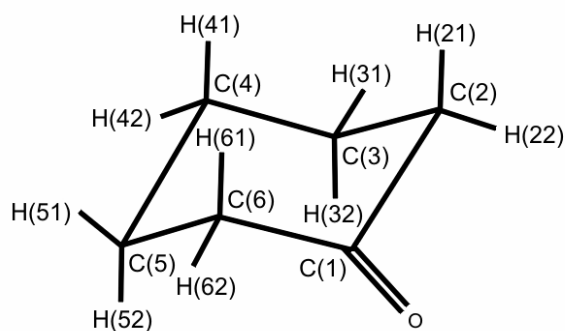
Średnie odległości

\bar{r}_{ij} ($C-H$, $C=O$, $C-C$, $C \cdots H$, $C \cdots O$, $C \cdots C$; $\Delta \bar{r}_{ij} = \pm / 0,01 \div 0,05 / \text{\AA}$)

i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} wewnątrz pierścienia cykloheksanonu $C_6H_{12}O$

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [\AA]	\bar{u}_{ij} [\AA]
$C(2) - H(21)$	1.12	0.02 ₇
$C(1) = O$	1.21	0.03 ₀
$C(1) - C(2)$	1.52	0.03 ₇
$C(2) - C(3)$	1.53	0.03 ₇
$C(3) - C(4)$	1.54	0.03 ₇
$C(1) \cdots H(21)$	2.14	0.05 ₁
$C(1) \cdots H(22)$	2.17	0.05 ₁
$C(2) \cdots H(32)$		
$C(3) \cdots H(21)$	2.18	0.05 ₂
$C(3) \cdots H(42)$	2.19	0.05 ₂
$C(2) \cdots O$		
$C(6) \cdots O$	2.39	0.05 ₆
$C(1) \cdots C(3)$		
$C(2) \cdots C(4)$	2.52	0.05 ₉
$O \cdots H(22)$	2.55	0.06 ₀
$C(2) \cdots C(6)$	2.58	0.06 ₁
$C(3) \cdots H(52)$	2.77	0.06 ₅
$C(2) \cdots H(41)$	2.79	0.06 ₆
$C(1) \cdots H(52)$	2.84	0.06 ₇
$C(1) \cdots C(4)$		
$C(2) \cdots H(61)$	2.92	0.06 ₈

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
$C(2) \cdots C(5)$	2.98	0.07 ₀
$O \cdots H(21)$	2.99	0.07 ₀
$C(1) \cdots H(41)$	3.28	0.07 ₆
$C(2) \cdots H(52)$	3.37	0.07 ₈
$C(3) \cdots H(61)$	3.45	0.08 ₀
$C(1) \cdots H(51)$	3.49	0.08 ₁
$C(2) \cdots H(42)$	3.50	0.08 ₁
$C(2) \cdots H(62)$	3.52	0.08 ₂
$O \cdots C(3)$		
$O \cdots C(5)$	3.55	0.08 ₃
$O \cdots H(32)$	3.64	0.08 ₅
$C(1) \cdots H(42)$	3.96	0.09 ₂
$C(2) \cdots H(51)$	4.00	0.09 ₃
$O \cdots C(4)$	4.10	0.09 ₅
$O \cdots H(31)$	4.46	0.10 ₃
$O \cdots H(41)$	4.48	0.10 ₃
$O \cdots H(42)$	5.10	0.11 ₇

Rys. 69. Model Dreidinga molekuly cykloheksanonu $C_6H_{10}O$

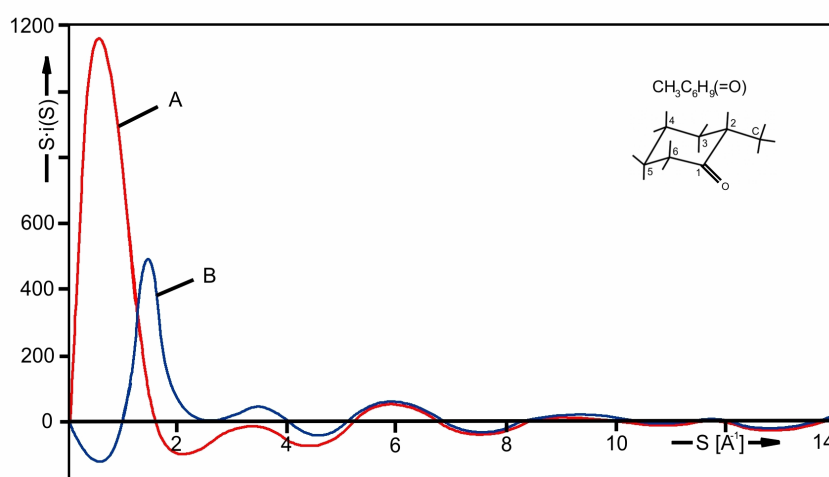
Nałożenie się przebiegów funkcji $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ oraz $i_m(S)$ dla dużych kątów rozpraszania ($S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$; rys. 68) dla zaproponowanego modelu molekuly cykloheksanonu (rys. 69) jest dowodem poprawnie przyjętych średnich odległości międzyatomowych \bar{r}_{ij} w tej molekule oraz wartości średnich pierwiastków kwadratowych odchylenia w odległości \bar{r}_{ij} między parami atomów \bar{u}_{ij} (tab. 12).

Molekularna funkcja Debye'a dla metylo pochodnych cykloheksanonu ma następującą postać:

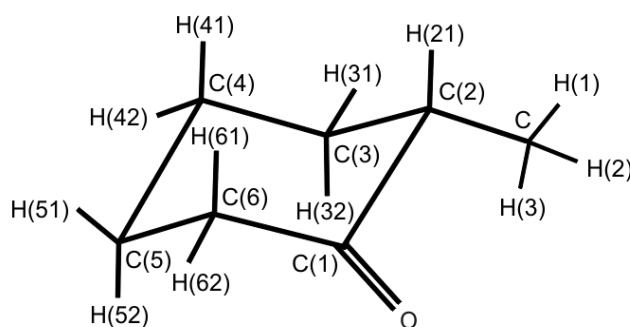
$$i_m(S) = [f_{CO} + 4 f_{CH_2} + f_{CH} + f_{CH_3}]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$

Drozdowski po raz pierwszy wprowadził [102] do zmodyfikowanej funkcji Debye'a (która opisuje natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przez pojedynczą molekułę) empiryczną formułę Mastryukova i Cyvina [103] do obliczania średnich amplitud drgań różnych par atomów \bar{u}_{ij} badanej molekuły.

Wykres zależności $S \cdot i_m(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ oraz $i_m(S)$ od wartości parametru S , dla 2-metylocykloheksanonu, przedstawione są na rysunku 70. Nałożenie się tych przebiegów świadczy o poprawnych odległościach międzyatomowych w molekułe 2-metylocykloheksanonu (rys. 71 i tab. 13).



Rys. 70. Molekularna funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla 2-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$



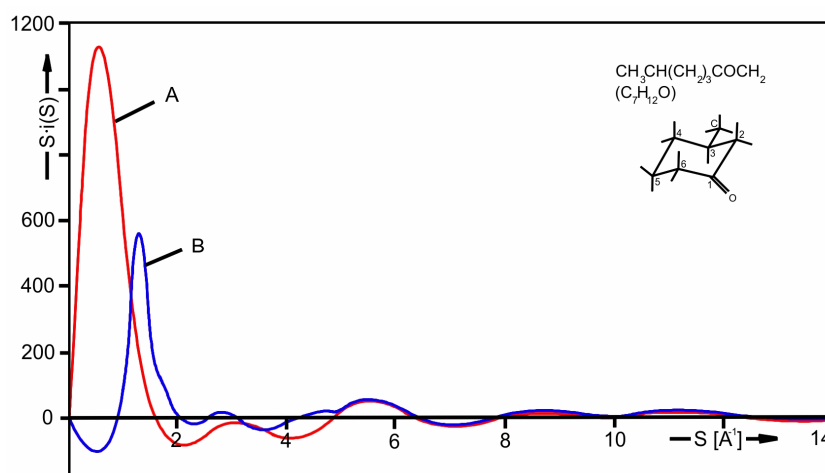
Rys. 71. Szkielet molekuły 2-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$ – model Dreidinga

Średnie odległości
 \bar{r}_{ij} ($C-H$, $C=O$, $C-C$, $C\cdots H$, $C\cdots O$, $C\cdots C$; $\Delta\bar{r}_{ij} = \pm/0,01 \div 0,05 / \text{\AA}$)

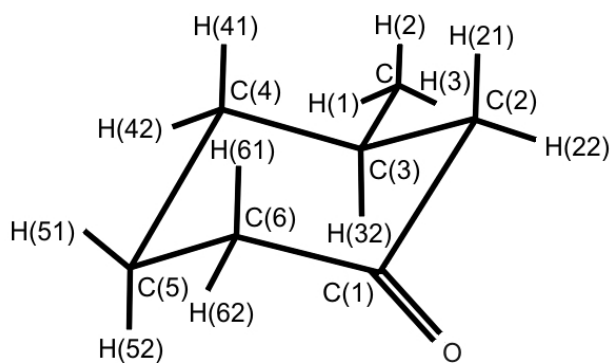
i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} wewnątrz molekuly
2-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [\AA]	\bar{u}_{ij} [\AA]
$C-H(1)$	1.09	0.02 ₇
$C(1)=O$	1.21	0.03 ₀
$C-C(2)$	1.54	0.03 ₇
$C\cdots H(21)$	2.17	0.05 ₁
$C(2)\cdots O$		
$C(6)\cdots O$	2.38	0.05 ₆
$C\cdots C(1)$	2.50	0.05 ₉
$C\cdots C(3)$	2.52	0.05 ₉
$C\cdots H(32)$	2.69	0.06 ₃
$C\cdots O$	2.70	0.06 ₄
$C(3)\cdots O$		
$C(5)\cdots O$	3.50	0.08 ₁
$C\cdots C(4)$	3.88	0.09 ₀
$C\cdots C(6)$	3.92	0.09 ₁
$C(4)\cdots O$	4.05	0.09 ₄
$C\cdots H(41)$	4.18	0.09 ₆
$C\cdots C(5)$	4.33	0.10 ₀
$C\cdots H(61)$	4.37	0.10 ₁
$C\cdots H(52)$	4.40	0.10 ₁
$C\cdots H(62)$	4.62	0.10 ₇
$C\cdots H(42)$	4.67	0.10 ₇
$C\cdots H(51)$	5.39	0.12 ₃

Porównano mierzony obraz dyfrakcyjny dla 3-metylocykloheksanonu (rys. 72) z obliczonym dla modelu tej molekuly (rys. 73). Uzyskano pełną zgodność funkcji interferencyjnych doświadczalnych i modelowych w zakresie wartości wektora falowego od $S \geq 5 \text{\AA}^{-1}$ do końca mierzonego zakresu wektora falowego (rys. 72). Nałożenie się tych przebiegów funkcji świadczy o poprawnych odległościach międzyatomowych w molekule 3-metylocykloheksanonu (tab. 14).



Rys. 72. Funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla 3-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$



Rys. 73. Model Dreidinga molekuly 3-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$

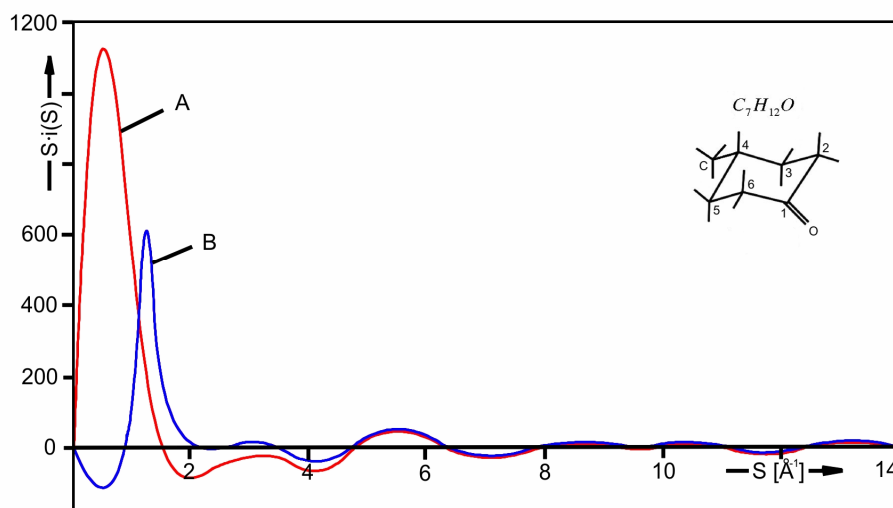
Średnie odległości
 \bar{r}_{ij} ($C-H$, $C=O$, $C-C$, $C\cdots H$, $C\cdots O$, $C\cdots C$; $\Delta\bar{r}_{ij} = \pm/0,01 \div 0,05 / \text{Å}$)

i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} wewnątrz molekuly
3-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$

Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [Å]	\bar{u}_{ij} [Å]
$C-H(1)$	1.11	0.02 ₇
$C(1)=O$	1.21	0.03 ₀
$C-C(3)$	1.54	0.03 ₇
$C\cdots H(32)$	2.16	0.05 ₁
$C(2)\cdots O$		
$C(6)\cdots O$	2.39	0.05 ₆
$C\cdots C(2)$	2.54	0.06 ₀
$C\cdots H(42)$		
$C\cdots H(21)$	2.76	0.06 ₅
$C\cdots H(41)$	2.79	0.06 ₆
$C\cdots H(22)$	2.81	0.06 ₆
$C(3)\cdots O$		
$C(5)\cdots O$	3.55	0.08 ₃
$C\cdots C(1)$		
$C\cdots C(5)$	3.89	0.09 ₀
$C(4)\cdots O$	4.10	0.09 ₅
$C\cdots H(52)$	4.18	0.09 ₆
$C\cdots C(6)$	4.42	0.10 ₁
$C\cdots H(61)$	4.68	0.10 ₇
$C\cdots H(51)$	4.72	0.10 ₈
$C\cdots O$	4.84	0.11 ₁
$C\cdots H(62)$	5.46	0.12 ₄

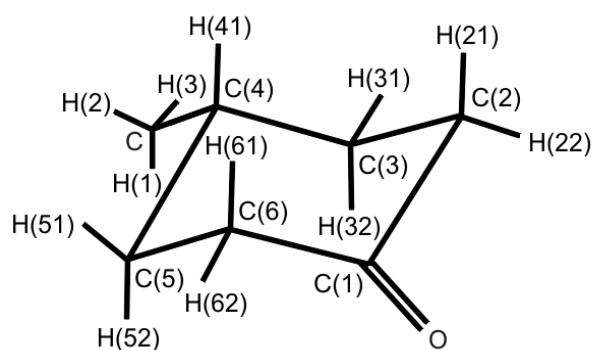
Z eksperymentalnych wartości funkcji kątownego rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego $\bar{I}_{j.el.}(S)$, uzyskanego dla 4-metylocykloheksanonu (rys. 67) oraz z równania (89), obliczono wartości $i(S)$, czyli całkowitą funkcję struktury dla tej cieczy.

Molekularną funkcję struktury $i_m(S)$ (rys. 74) obliczono według zmodyfikowanego wzoru Debye'a (92) dla zmienności kąta Bragga Θ w zakresie $0^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$.



Rys. 74. Funkcja Debye'a A – $S \cdot i_m(S)$ oraz funkcja natężenia zredukowanego B – $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$ dla ciekłego 4-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$ [130]

Wartości molekularnej funkcji Debye'a $S \cdot i_m(S)$ (rys. 74) są rezultatem teoretycznym uzyskanym ze zmodyfikowanego wzoru Debye'a, przy założeniu formy krzesłowej pierścienia cykloheksanonu modelu struktury molekuly 4-metylocykloheksanonu. Model ten przedstawia rysunek 75.



Rys. 75. Model molekuly 4-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$

W tabeli 15 zawarte są wartości liczbowe wielkości występujących we wzorze Debye'a:

$$i_m(S) = [f_{CO} + 4 f_{CH_2} + f_{CH} + f_{CH_3}]^{-2} \cdot \left[\sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right],$$

dla molekuly 4-metylocykloheksanonu.

Średnie odległości
 \bar{r}_{ij} ($C-H$, $C=O$, $C-C$, $C\cdots H$, $C\cdots O$, $C\cdots C$; $\Delta\bar{r}_{ij} = \pm/0,01 \div 0,05 / \text{\AA}$)

i średnie amplitudy drgań atomów \bar{u}_{ij} wewnątrz molekuly
4-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$

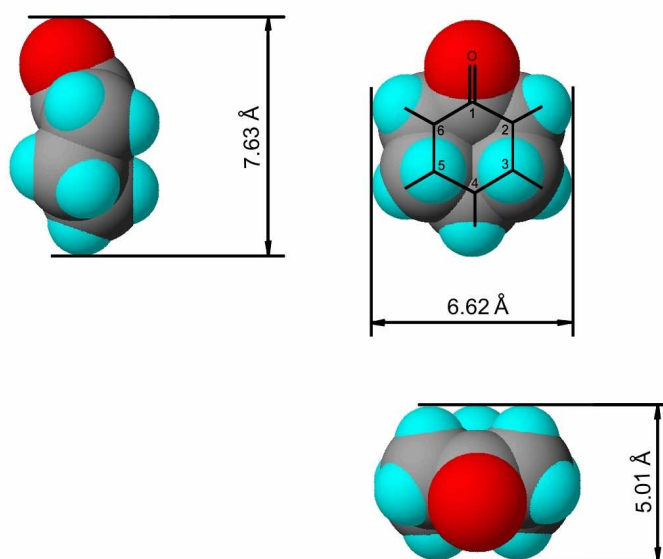
Typ oddziaływań	\bar{r}_{ij} [\AA]	\bar{u}_{ij} [\AA]
$C-H(1)$	1.11	0.02 ₇
$C(1)=O$	1.21	0.03 ₀
$C-C(4)$	1.54	0.03 ₇
$C\cdots H(41)$	2.16	0.05 ₁
$C(2)\cdots O$		
$C(6)\cdots O$	2.39	0.05 ₆
$C\cdots C(5)$		
$C\cdots C(3)$	2.54	0.06 ₀
$C\cdots H(31)$		
$C\cdots H(51)$	2.76	0.06 ₅
$C\cdots H(32)$		
$C\cdots H(52)$	2.79	0.06 ₆
$C(3)\cdots O$		
$C(5)\cdots O$	3.55	0.08 ₃
$C\cdots C(2)$		
$C\cdots C(6)$	3.90	0.09 ₀
$C(4)\cdots O$	4.10	0.09 ₅
$C\cdots H(21)$		
$C\cdots H(61)$	4.23	0.09 ₈
$C\cdots C(1)$	4.38	0.10 ₁
$C\cdots H(22)$		
$C\cdots H(62)$	4.72	0.10 ₈
$C\cdots O$	5.51	0.12 ₆

Dopasowanie teoretycznych $i_m(S)$ i eksperymentalnych funkcji $i(S)$ z rysunków: 68, 70, 72, 74 jest możliwe dla $\alpha = 0.03$ oraz dla wartości S zawartych w przedziale: $0.925 \text{ \AA}^{-1} \leq S_m \leq 14.311 \text{ \AA}^{-1}$. Wartość α dobierano metodą Lovelle'a–Mitchelle'a–Windle'a [131] tak, aby uzyskać najlepszą zgodność między doświadczalnymi i teoretycznymi funkcjami rozkładów kątowych natężeń promieniowania rozproszonego. Nałożenie się tych funkcji $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ jest dowodem poprawnie przyjętych modeli struktur molekuł metylopo pochodnych cykloheksanonu. Wartości funkcji $i_m(S)$ z rysunków 68, 70, 72, 74 są wynikami teoretycznymi, uzyskanymi ze zmodyfikowanego wzoru Debye'a przy następujących założeniach:

- 1/ Istnieje konformacja krzesłowa pierścienia cykloheksanonu i pierścienia badanych metylopo pochodnych cykloheksanonu.
- 2/ Trygonalna grupa karbonylowa nie wywiera wpływu na strukturę pierścienia cykloheksanonu.

9.3. Interpretacje modelowe struktur ciekłych metylopo pochodnych cykloheksanonu

Na podstawie znajomości odległości wewnątrz-molekularnych (tabele 12–15) oraz promieni van der Waalsa dla atomów węgla (1.80 ± 0.01) Å, tlenu (1.40 ± 0.01) i wodoru (1.17 ± 0.01) Å, skonstruowano model molekuly cykloheksanonu (rys. 76) oraz modele molekul metylopo pochodnych cykloheksanonu (rys. 77–79). Kształty molekul wynikają z wartości promieni van der Waalsa. Możliwość wyznaczania promieni van der Waalsa związana jest z faktem, że siły odpychające rosną gwałtownie, czyli funkcja energii potencjalnej wznosi się stromo w górę, gdy atomy zbliżają się do siebie [68]. Wynika z tego, że nawet w przypadku działania różnych sił przyciągających odległość między atomami nie ulega większej zmianie.



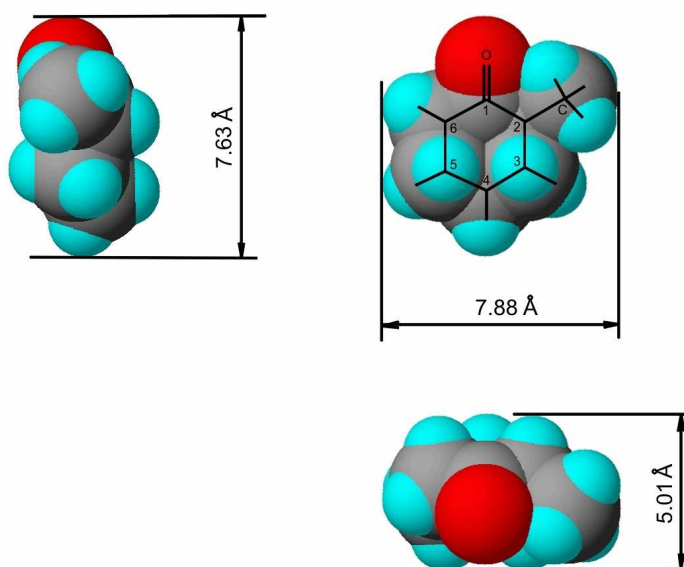
Rys. 76. Model van der Waalsa struktury molekuly cykloheksanonu $C_6H_{10}O$
 $(\bar{V}_{inkr} = 104.04 \text{ \AA}^3; \bar{V}_O = 4.02 \text{ \AA}^3; \bar{V}_0^{\max} = 172.30 \text{ \AA}^3)$

Średnią objętość własną molekuly \bar{V}_{inkr} wyznaczono za pomocą wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów w objętości ogólnej. Średnią objętość przypadającą na jedną molekulę cieczy \bar{V}_0^{\max} obliczono na podstawie znajomości gęstości makroskopowej d , masy cząsteczkowej M i liczby Avogadra N_A [2]:

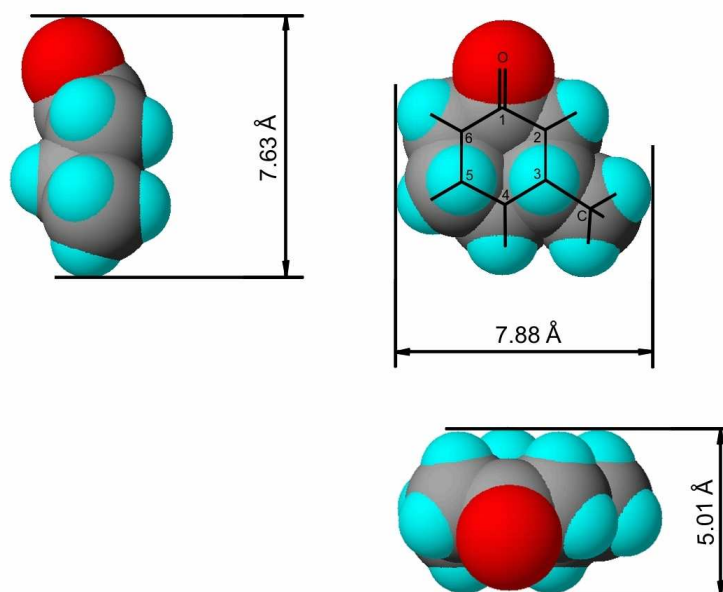
$$\bar{V}_0^{\max} = \frac{M}{(N_A \cdot 10^{-24}) d}. \quad (95)$$

Stosunek tych dwóch wielkości daje wartość współczynnika upakowania molekul. Dla cykloheksanonu wartość tego współczynnika wynosi $\bar{k} = 60 \%$, natomiast dla metylopo pochodnych cykloheksanonu $\bar{k} \approx 59 \%$.

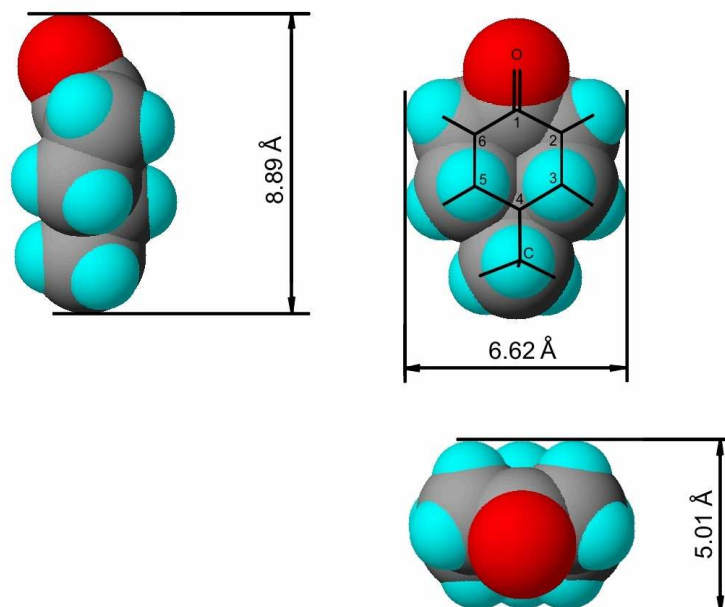
Modele struktur badanych molekuł (rysunki 76–79) poprawnie odtwarzające zarówno długość wiązań, jak i rozmieszczenie przestrzenne konstruowano z kul o promieniach proporcjonalnych do promieni van der Waalsa, po usunięciu z kul segmentów w taki sposób, że długości wiązań i kąty między wiązaniami przybrały poprawne wartości (model wypełnienia przestrzennego, czyli „Kalotten” model).



Rys. 77. Model van der Waalsa struktury molekuly 2–metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$ ($\bar{V}_{inkr} = 121.10 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_O = 4.02 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_O^{\max} = 201.42 \text{ \AA}^3$)



Rys. 78. Model van der Waalsa struktury molekuly 3–metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$ ($\bar{V}_{inkr} = 121.10 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_O = 4.02 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_O^{\max} = 203.62 \text{ \AA}^3$)



Rys. 79. Model van der Waalsa struktury molekuly 4-metylocykloheksanonu $C_7H_{12}O$ ($\bar{V}_{inkr} = 121.10 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_O = 4.02 \text{ \AA}^3$; $\bar{V}_0^{\max} = 203.84 \text{ \AA}^3$)

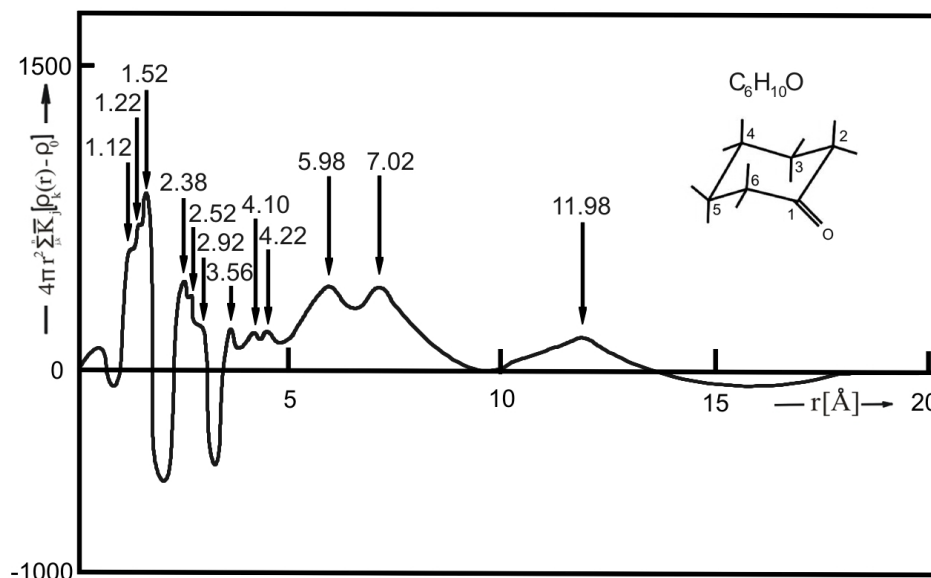
Poznanie znaczenia zależności między molekularną strukturą badanych związków organicznych a jej właściwościami jest istotne dla zrozumienia zachowania się materii w stanie ciekłym.

9.4. Ilościowa analiza strukturalna cykloheksanonu i jego metylopo pochodnych. Wyznaczanie różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej

Na podstawie eksperymentalnych i unormowanych do jednostek elektronowych funkcji kątowych rozkładów natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego w badanych cieczach: cykloheksanonie (rys. 66) i metylopo pochodnych cykloheksanonu (rys. 67) obliczono funkcje radialnych rozkładów gęstości elektronowej: dla cykloheksanonu (rys. 80) i dla metylopo pochodnych cykloheksanonu (rys. 81). Funkcje te były podstawą do ilościowej analizy strukturalnej (położenia maksimum i pola powierzchni pod nimi) tych cieczy molekularnych. Położenia maksimum na funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej wyznaczają zarówno odległości wewnątrz-molekularne, jak i odległości międzymolekularne badanych cieczy.

Różnicową funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla cykloheksanonu w zakresie $0 \leq \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$ charakteryzuje 12 maksimum, przy czym maksima zawarte w przedziale odległości $1.10 < \bar{r} \leq 4.00 \text{ \AA}$ są uwarunkowane interferencją promieniowania rozproszonego przez pary atomów znajdujących się na najkrótszych wzajemnych odległościach w tej molekuale.

Osiem maksimumów na różnicowych funkcjach radialnych gęstości elektronowej w przedziale domkniętym odległości $1.12 \leq \bar{r} \leq 4.10 \text{ \AA}$ zostały przyporządkowane następującym odległościom między parami atomów wewnątrz molekuly cykloheksanonu (rys. 80) oraz molekuly metylopo pochodnych cykloheksanonu (rys. 81): $C(2) - H(21) = 1.12 \text{ \AA}$, $C(1) - O = 1.22 \text{ \AA}$, $C(1) - C(2) = 1.52 \text{ \AA}$, $C(2) \cdots O = 2.38 \text{ \AA}$, $C(1) \cdots C(3) = 2.52 \text{ \AA}$, $C(1) \cdots C(4) = 2.92 \text{ \AA}$, $O \cdots C(3) = 3.56 \text{ \AA}$, $O \cdots C(4) = 4.10 \text{ \AA}$.



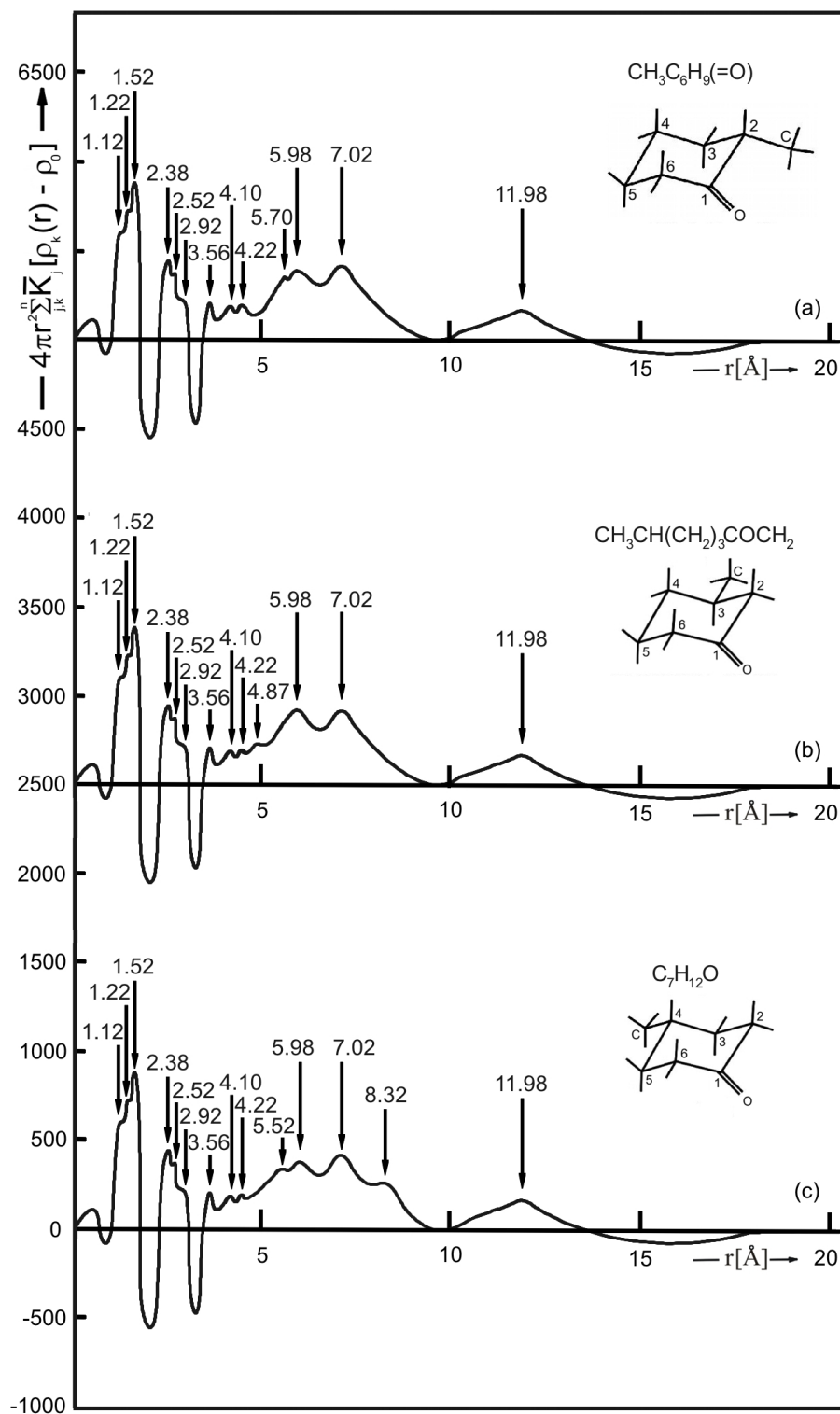
Rys. 80. Przebieg różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej

$$4 \pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$$

dla cykloheksanonu $C_6H_{10}O$ w fazie ciekłej

Maksima na funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej w przedziale domkniętym odległości $\approx 4.22 \leq \bar{r} \leq 11.98 \text{ \AA}$ (które oznaczają podwyższenie gęstości elektronowej) odpowiadają najbardziej prawdopodobnym średnim odległościom międzymolekularnym. Wartości funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej obliczono do wartości $r = 20 \text{ \AA}$. Przedziały dokładności wyznaczonych średnich odległości są podane w tabeli 11.

Analiza funkcji kątowych rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego w cykloheksanonie (rys. 66) i jego metylopo pochodnych (rys. 67) wskazuje, że izomeria położeniowa grupy metylowej w molekule 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylocykloheksanonu nie wpływa na zmianę średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w tych cieczach, która wynosi $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.15) \text{ \AA}$ i jest odzwierciedlona jednoznacznie na różnicowych funkcjach radialnych (rysunki 80–81).



Rys. 81. Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronicznej $4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ dla ciekłych metylopo pochodnych cykloheksanonu $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$

10. Dyskusja uzyskanych rezultatów. Korelacje molekularne pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu w fazie ciekłej

Na podstawie skonstruowanych modeli van der Waalsa molekuł badanych pochodnych cykloheksanu (rysunki 62–64) i modeli struktur cykloheksanonu (rys. 76) oraz pochodnych cykloheksanonu (rysunki 77–79) przeprowadzono analizę wzajemnego ułożenia molekuł w tych cieczach.

Przeprowadzono analizę porównawczą funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ wszystkich badanych cieczy (rys. 65 i rysunki

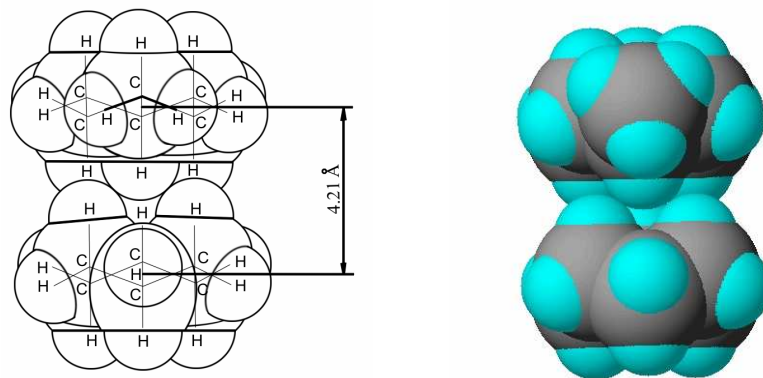
80–81) oraz modeli ułożeń molekuł. Znając poszczególne odległości międzyatomowe (tabele 7–9 i tabele 12–15) oraz odpowiadające im zdolności rozpraszające, obliczone na podstawie równania (48), możemy przeprowadzić dokładną analizę poszczególnych maksimów występujących na funkcjach rozkładu radialnego gęstości elektronowej.

Pierwszemu izolowanemu maksimum występującemu na tych funkcjach rozkładu, dla $\bar{r} \approx 0.25 \text{ \AA}$ nie odpowiadają żadne realne odległości międzyatomowe w analizowanych molekułach, ani między molekułami i nie można go zinterpretować w sensie fizycznym. Maksimum to powstało jako wynik dokonanych przybliżeń matematycznych w stosowanej metodzie obliczeń za pomocą funkcji, do których zastosowano transformację fourierowską i jako wynik występowania cząstkowych niepewności w obliczeniach funkcji pomocniczych [1–3]. Molekuły badanych cieczy są złożonymi geometrycznie obiektami i posiadają odpowiednio do swej struktury skomplikowane przebiegi funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej.

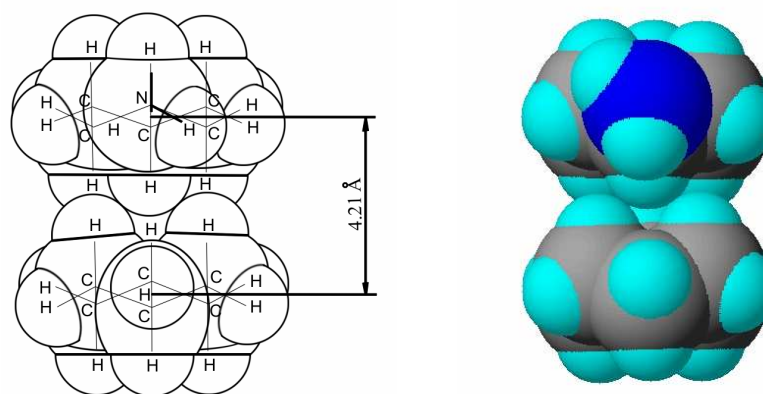
Maksima zawarte w przedziale odległości $1.10 < \bar{r} \leq 4.00 \text{ \AA}$ na funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla pochodnych cykloheksanu (rys. 65) powstają wskutek interferencji wewnątrzcząsteczkowej. Szereg występujących maksimów w tym zakresie odpowiada odległościom między parami atomów wewnątrz badanych molekuł (rozdz. 8.4). Podobnie, na różnicowych funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla cykloheksanonu (rys. 80) i metylopochodnych cykloheksanonu (rys. 81) występujące maksima w zakresie odległości $1.12 \leq \bar{r} \leq 4.10 \text{ \AA}$ są uwarunkowane interferencją rentgenowskiego promieniowania rozproszonego przez pary atomów znajdujących się wewnątrz rozpatrywanych molekuł.

Rentgenowska analiza strukturalna i interpretacje modelowe badanych struktur oraz analiza porównawcza wzajemnego ułożenia molekuł w tych cieczach wskazuje na to, że w ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu, molekuły upakowane są w przestrzeni, z dużym prawdopodobieństwem w zespoły, w których występują wzajemnie antyrównoległe orientacje.

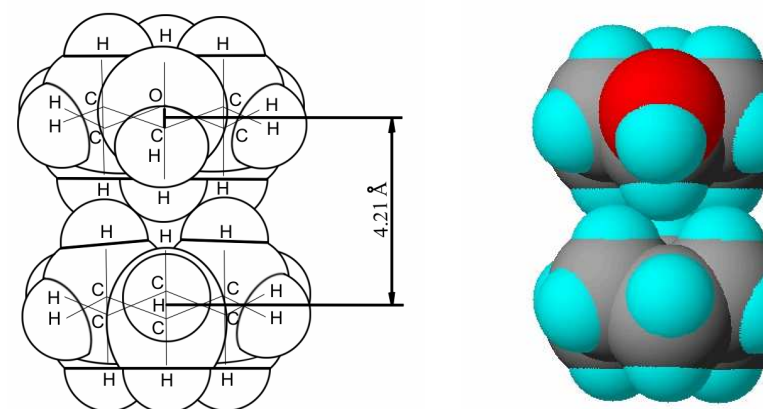
Najbliższe wzajemne ułożenie molekuł pochodnych cykloheksanu (metylocykloheksan, cykloheksyloamina, cykloheksanol) i metylopochodnych cykloheksanonu (2–metylo-, 3–metylo- i 4–metylocykloheksanon) mamy w tym przypadku, kiedy molekuły znajdują się w odległości $\bar{r}_1 = 4.21 \pm 0.10 \text{ \AA}$ (rys. 80 i rys. 81) upakowane płasko jedna obok drugiej. Orientacja molekuł w zespole nie odgrywa żadnej roli. Płaskorównoległe ułożenia wszystkich analizowanych molekuł znajdują potwierdzenie w interpretacji różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rys. 65 i rysunki 80–81).



a)



b)

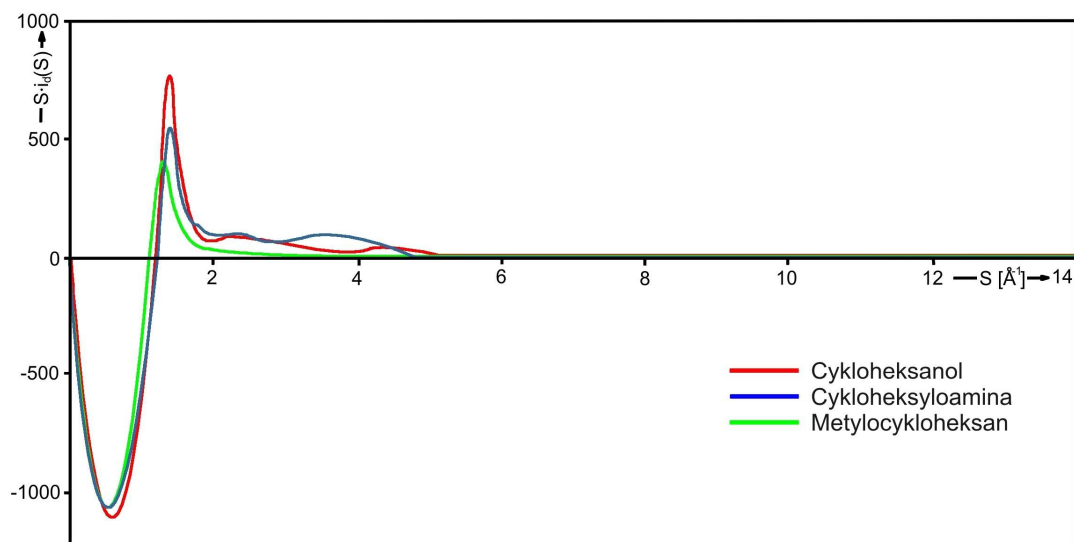


c)

Rys. 82. Modele płaskiego i antyrównoległego upakowania zespołu molekuł dla metylcykloheksanu $C_6H_{11} - CH_3$ (a) [66], cykloheksyloaminy $C_6H_{11} - NH_2$ (b) [64] i cykloheksanolu $C_6H_{11} - OH$ (c) [64] w stanie ciekłym

Rysunek 82 ilustruje ponadto możliwość swobodnego obrotu grup funkcyjnych w położeniu ekwatorialnym względem pierścienia cykloheksylowego: metylowej – CH_3 (a), aminowej – NH_2 (b), hydroksylowej – OH (c).

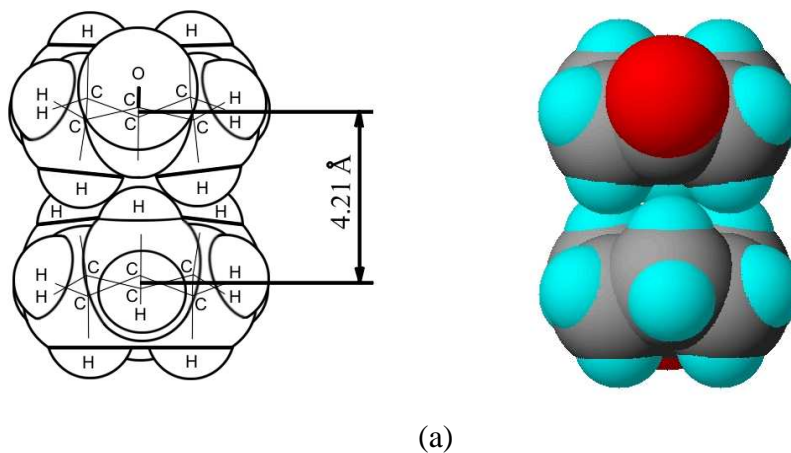
Międzymolekularne funkcje rozkładów dla badanych pochodnych cykloheksanu przedstawione są na rysunku 83. Funkcje te są niezależne od wysokokątowego rozpraszania.



Rys. 83. Międzymolekularne funkcje rozkładów dla pochodnych cykloheksanu

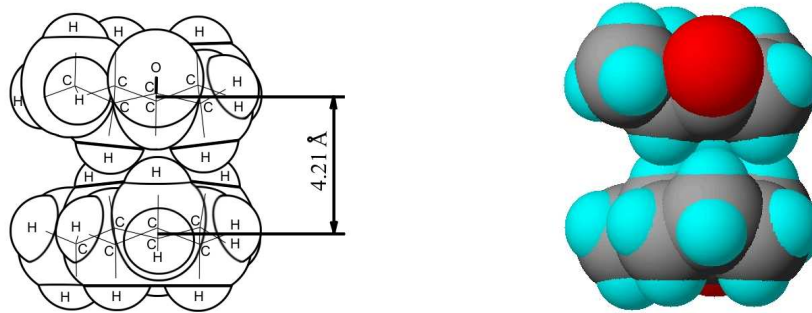
Badania rentgenostrukturalne [64, 66, 67, 71, 72, 80, 82, 123] potwierdziły, że grupy funkcyjne (metylowa, aminowa, hydroksylowa) pełnią zasadniczą rolę w upakowaniu i orientacjach sąsiednich molekuł metylocykloheksanu, cykloheksyloaminy i cykloheksanolu w fazie ciekłej.

Rysunek 84 ilustruje aranżacje przestrzenne radialnych ułożeń binarnych molekuł dla cykloheksanolu i jego metylopochońych.

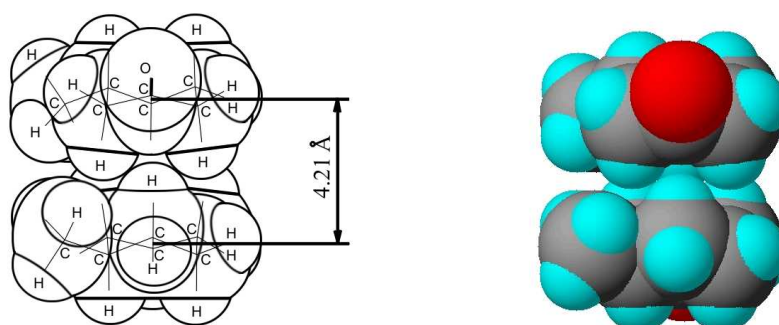


(a)

Rys. 84. Model płaskiego i antyrównoległego upakowania zespółu molekuł dla cykloheksanolu $C_6H_{10}O$ (a)

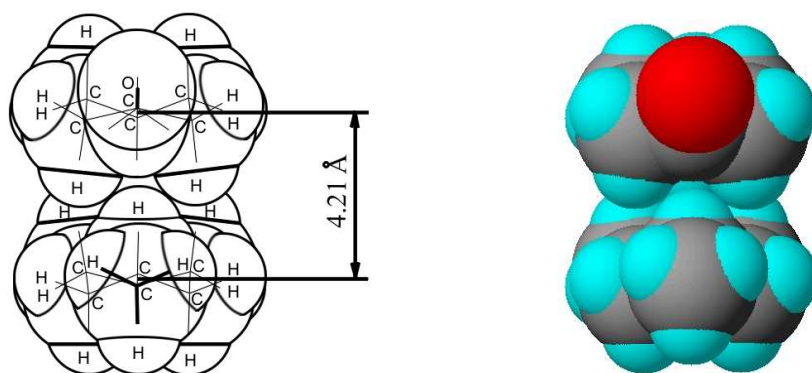


(b)



(c)

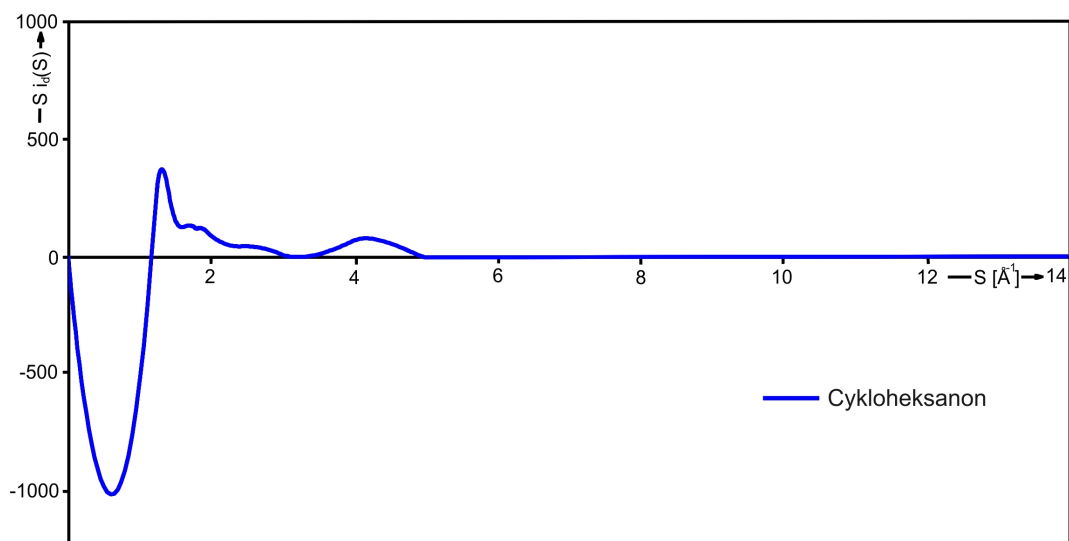
Rys. 84. Modele płaskiego i antyrównoległego upakowania zespołu molekuł dla 2–metylocykloheksanonu (b), 3–metylocykloheksanonu (c) w fazie ciekłej



(d)

Rys. 84 (d). Model płaskiego i antyrównoległego upakowania zespołu molekuł dla 4–metylocykloheksanonu w fazie ciekłej

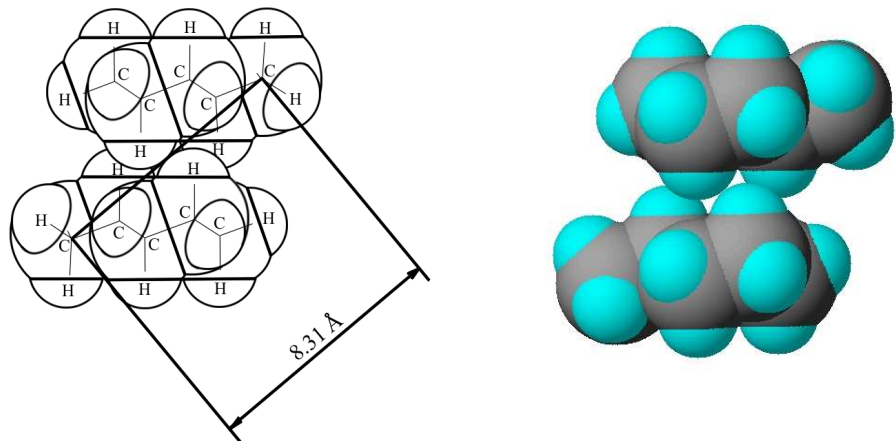
Międzymolekularna funkcja rozkładu dla cykloheksanonu jest przedstawiona na rysunku 85.



Rys. 85. Międzymolekularna funkcja rozkładu dla cykloheksanonu $C_6H_{10}O$

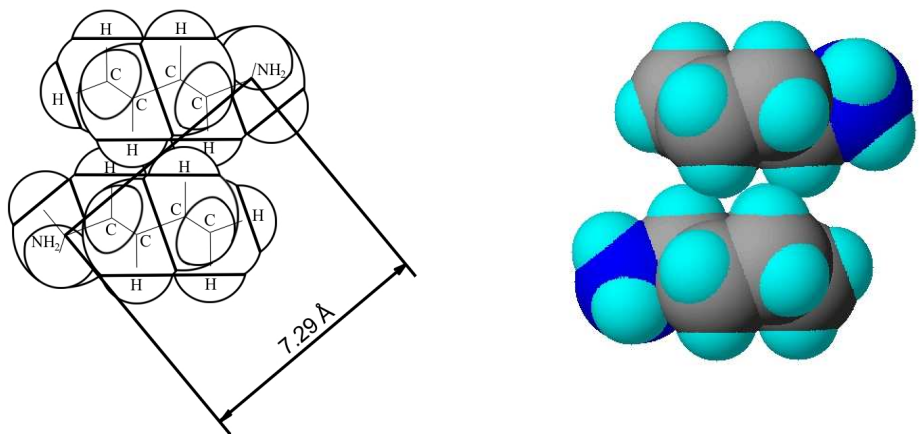
Z uwagi na trwałe momenty elektryczne [127, 132, 133], które posiadają molekuły pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu, najbardziej prawdopodobne orientacje momentów dipolowych w parach sąsiadujących ze sobą molekuł winny być antyrównoległe [134, 135].

Na podstawie przebiegów zmienności funkcji radialnych (rys. 65) określono wzajemne orientacje grup funkcyjnych ($-CH_3$, $-NH_2$, $-OH$) jednych molekuł w stosunku do pierścieni cykloheksylowych drugich. Położenia pików na funkcjach radialnych i wymiary przestrzenne analizowanych molekuł sugerują, że są to oddziaływania antyrównoległe ustawionych momentów dipolowych. Na podstawie funkcji radialnych rozkładów gęstości elektronowej ustalono odległości między atomami węgla grup metylowych $(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 8.31 \pm 0.15 \text{ \AA}$ (rys. 86a) dla sąsiednich molekuł i między atomami azotu $(NH_2)_1 \cdots (NH_2)_2 = 7.29 \pm 0.15 \text{ \AA}$ dla cykloheksyloaminy (rys. 86b) oraz między atomami tlenu $(OH)_1 \cdots (OH)_2 = 8.21 \pm 0.15 \text{ \AA}$ dla cykloheksanolu (rys. 86 c) w takich ułożeniach.

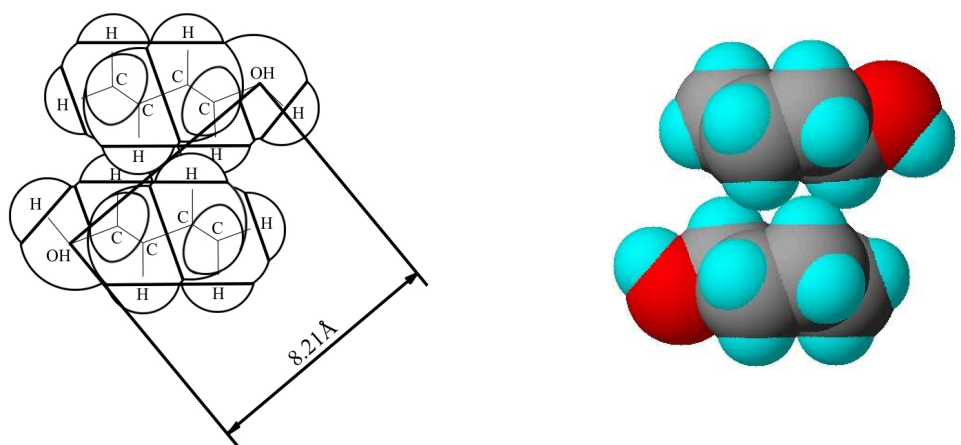


(a)

Rys. 86. Antyrównoległe ułożenie i upakowanie molekuł w metylcykloheksanie $C_6H_{11} - CH_3$ (a) [66]



(b)



(c)

Rys. 86. Antyrównoległe ułożenie i upakowanie molekuł w cykloheksyloaminie $C_6H_{11} - NH_2$ (b) [64], w cykloheksanolu $C_6H_{11} - OH$ (c) [64] w stanie ciekłym

Sumaryczna interferencja rentgenowskiego promieniowania rozproszonego na asocjatach utworzonych przez dwie molekuly cykloheksanonu i agregat di-molekularny metylopo pochodnych cykloheksanonu przyczynia się do wystąpienia następujących maksimów (rysunki 80–81) na funkcjach rozkładu radialnego:

$$(O)_1 \cdots (O)_2 = 7.02 \pm 0.15 \text{ \AA}$$

– dla cykloheksanonu,

$$(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 5.70 \pm 0.15 \text{ \AA} \text{ i } (O)_1 \cdots (O)_2 = 7.02 \pm 0.15 \text{ \AA}$$

– dla 2-metylocykloheksanonu,

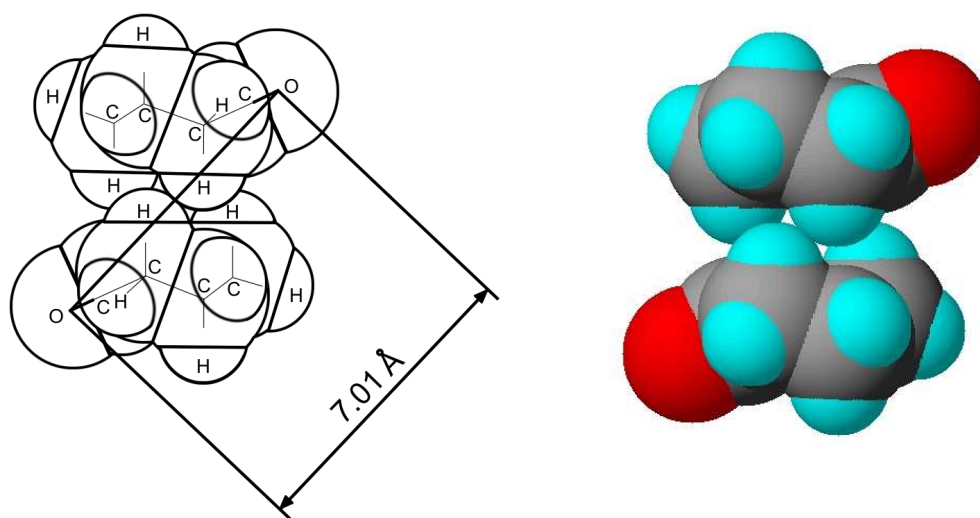
$$(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 4.87 \pm 0.10 \text{ \AA} \text{ i } (O)_1 \cdots (O)_2 = 7.02 \pm 0.15 \text{ \AA}$$

– dla 3-metylocykloheksanonu

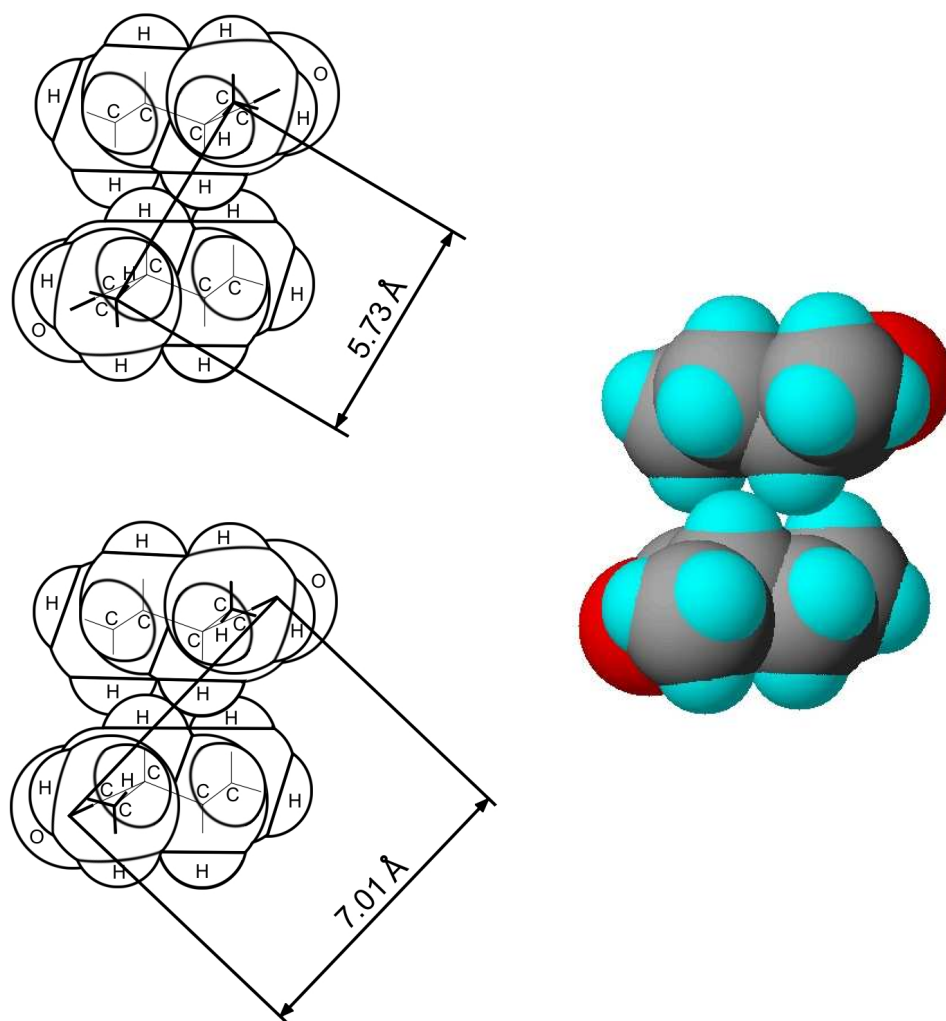
$$(O)_1 \cdots (O)_2 = 7.02 \pm 0.15 \text{ i } (CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 8.32 \pm 0.15 \text{ \AA}$$

– dla 4-metylocykloheksanonu.

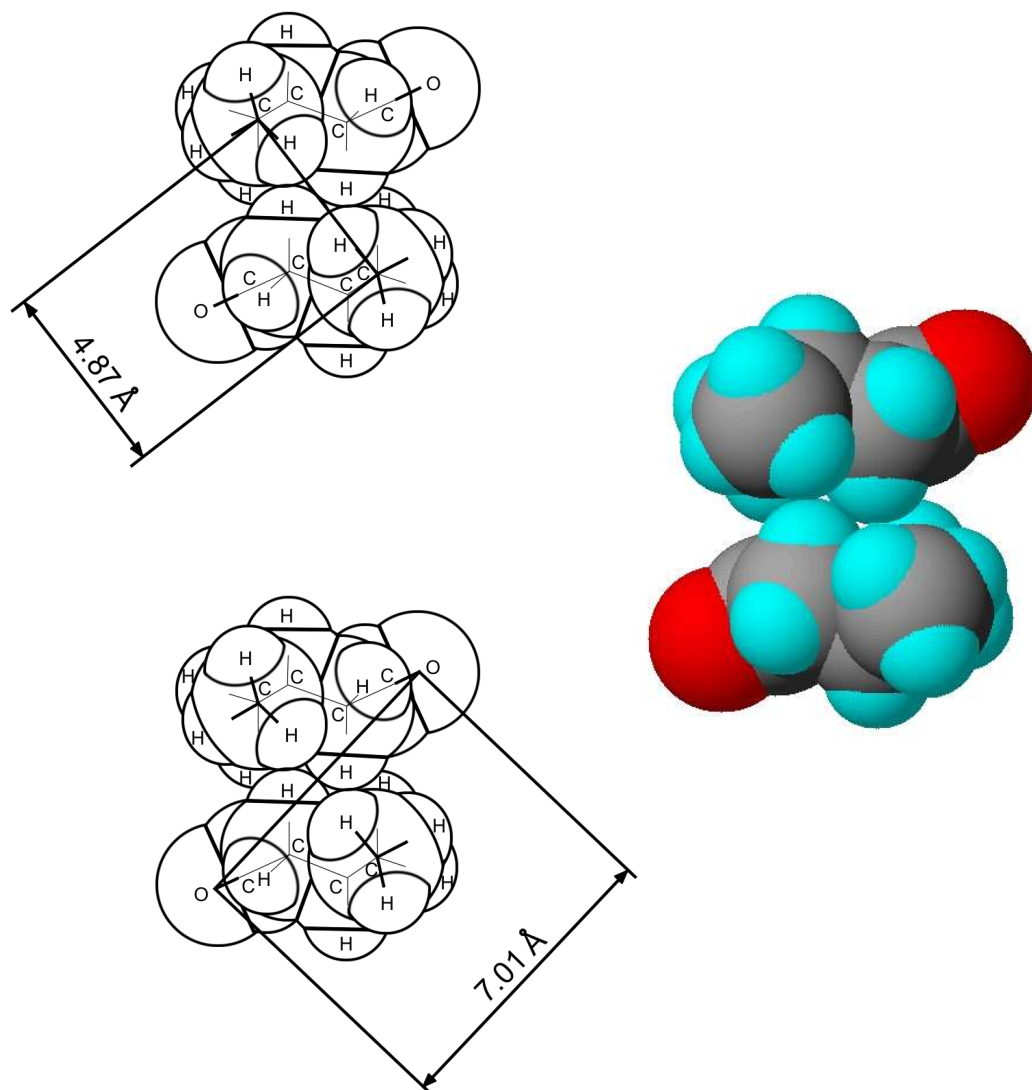
Powyższe wartości maksimów funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej, które są związane z interferencjami międzymolekularnymi mają uzasadnienie w binarnych modelach wzajemnych ułożeń molekuł dla cykloheksanonu (rys. 87) i jego metylopo pochodnych (rys. 88–90).



Rys. 87. Najbardziej prawdopodobny model ułożeń molekuł w ciekłym cykloheksanonie: odległość między atomami tlenu w położeniu antyrównoległym wynosi $(O)_1 \cdots (O)_2 = 7.01 \pm 0.15 \text{ \AA}$

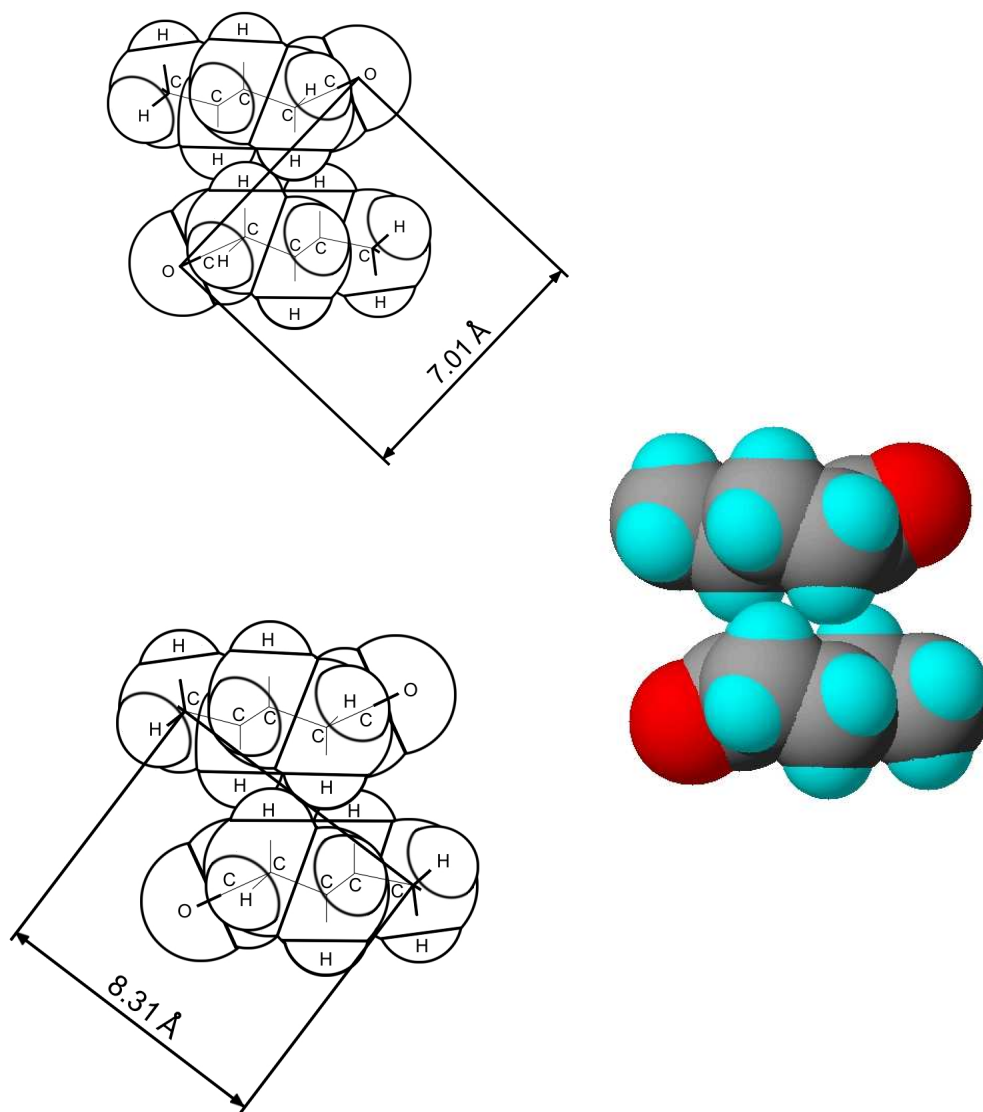


Rys. 88. Proponowany model ułożenia binarnego molekuł w ciekłym 2-metylocykloheksanonie: odległość między środkami ciężkości grup metylowych w ułożeniu antyrównoległym wynosi $(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 5.73 \pm 0.15 \text{ \AA}$, natomiast między atomami tlenu $(O)_1 \cdots (O)_2 = 7.01 \pm 0.15 \text{ \AA}$



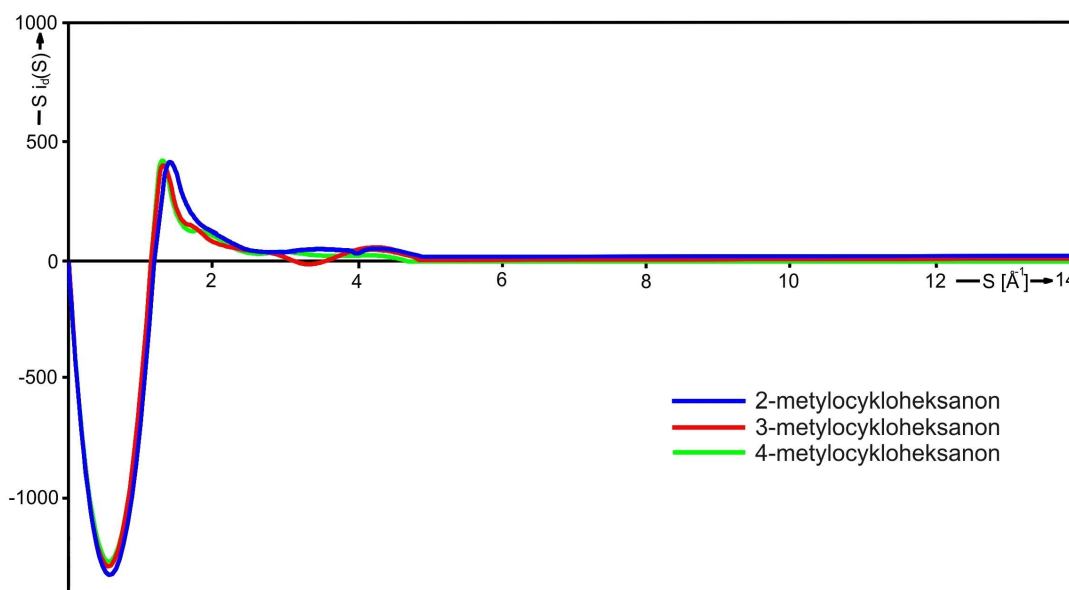
Rys. 89. Model van der Waalsa wzajemnego ułożenia molekuł w ciekłym 3-metylocykloheksanonie:

$$(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 4.87 \pm 0.10 \text{ \AA}; (O)_1 \cdots (O)_2 = 7.01 \pm 0.15 \text{ \AA}$$



Rys. 90. Model ułożeń i orientacji binarnych molekuł w ciekłym 4-metylocykloheksanonie:
 $(O)_1 \cdots (O)_2 = 7.01 \pm 0.15 \text{ \AA}$; $(CH_3)_1 \cdots (CH_3)_2 = 8.31 \pm 0.15 \text{ \AA}$

Wyraźne funkcje struktur dla pochodnych cykloheksanonu ilustruje rysunek 91. Widać, że funkcje $i_d(S)$ dążą do wartości zerowej szybciej niż molekularne funkcje struktury $i_m(S)$.



Rys. 91. Wyraźne funkcje struktur dla pochodnych cykloheksanonu; $i(S) \approx i_m(S)$ dla wartości $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$.

Ustalenie korelacji molekularnych ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu (rysunki 82–88) metodą analizy rentgenowskiej jest istotne dla badań oddziaływań grup molekuł.

Przy obliczeniach równowagowych konformacji zakłada się, że ogólna energia oddziaływania grupy molekuł jest sumą energii oddziaływania par molekuł.

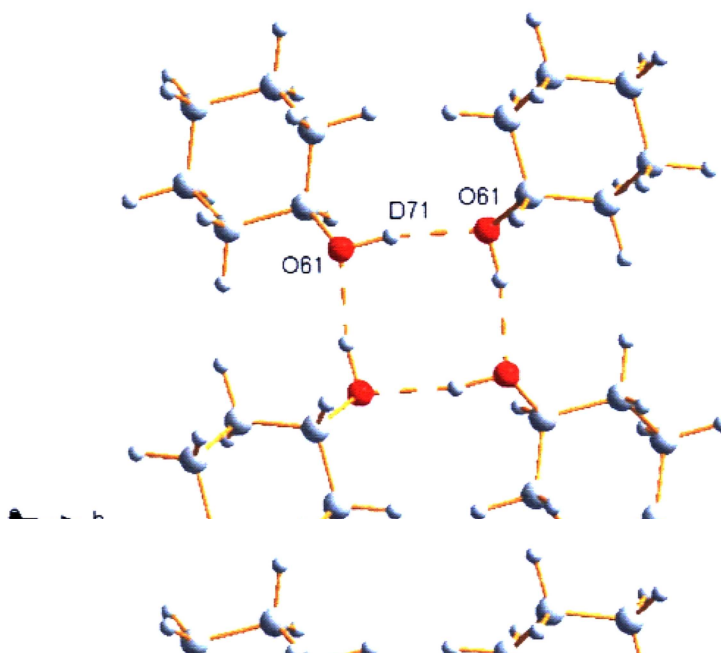
Energię układu wielu molekuł w ogólnym przypadku można zapisać w postaci szeregu [68]:

$$U = \sum_i f_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j f_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k f_{ijk} + \dots \quad (96)$$

gdzie f_i jest jednocząsteczkową funkcją energii każdej molekuły, f_{ij} – odpowiednie funkcje oddziaływania par molekuł, f_{ijk} – funkcje potencjału dla trzech molekuł, itd. Rozważania teoretyczne [68] dowodzą, że rola wyrazów szeregu (96) powyżej trzeciego rzędu jest zaniedbywanie mała. Energia opisana przez wyrazy trzeciego rzędu tego szeregu nie przekracza 10 % – 15 % energii oddziaływania par molekuł.

Zakładając addytywność oddziaływań par molekuł Drozdowski obliczył dwuparametrowy potencjał Lennarda–Jonesa (6–12) dla molekuł 2-chloronaftalenu w temperaturze 353 K [68]. Uzyskana z pomiarów rentgenowskich odległość równowagowa $\bar{r} = 4.22 \pm 0.10 \text{ \AA}$ dla wszystkich pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu stanowi podstawę do wyznaczenia potencjału Lennarda–Jonesa (6–12) dla tych struktur molekularnych.

Atom wodoru grupy hydroksylowej $-OH$ cykloheksanolu $C_6H_{11}OH$ (alkohol cykloheksanu) może łatwo tworzyć wiązania wodorowe z atomem tlenu innej grupy $-OH$, będącej potencjalnym donorem elektronów (rys. 92).



Rys. 92. Wiązania wodorowe (zaznaczone przerywaną linią) w cykloheksanolu krystalicznym:

$/P2_1/c$; $a = 5.7877(11)$, $b = 20.267(5)$, $c = 15.971(3)$ Å;

$\beta = 98.289(7)^\circ$; $V = 1853.8(7)$ Å³; $Z = 12$, układ jednoskośny/ [136]

Płaskorównoległe ułożenia molekuł cykloheksanolu i cykloheksyloaminy determinują ich współpłaszczyznowe konfiguracje, między którymi występuje wiązanie wodorowe (rys. 92).

Biorąc pod uwagę dużą różnorodność wiązań wodorowych w cykloheksanolu w stanie stałym [136], wydaje się, że problem upakowania molekuł w badanych cieczach jest bardziej skomplikowany i wymaga dalszych badań oraz opracowania metod statystycznej geometrii w przestrzeni trójwymiarowej dla niesferycznych molekuł.

Sieci wiązań wodorowych w stałym cykloheksanolu zależą od orientacji atomu wodoru grupy hydroksylowej [136]. W fazie ciekłej, w temperaturze $T = 293$ K, dominuje ekwatorialna orientacja hydroksylowej grupy. Potwierdza to analiza funkcji interferencyjnych $S \cdot i(S)$ (rys. 60) [64]. Rezultat ten znajduje również uzasadnienie w badaniach cykloheksanolu metodą spektroskopii w podczerwieni IR [137].

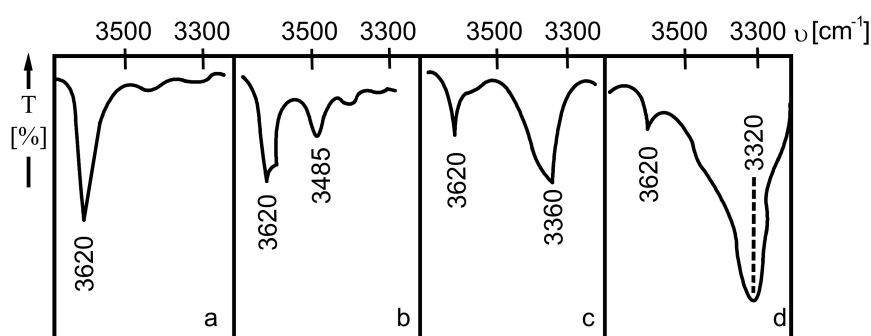
W widmach oscylacyjnych można wyróżnić wąskie zakresy częstotliwości, w których absorbują promieniowanie grupy funkcyjne niezależnie od zmian w pozostałych częściach molekuły. Częstotliwości takie nazywa się częstotliwościami charakterystycznymi, a odpowiadające im drgania – drganiami charakterystycznymi. Do takich należą drgania grup CH_3 , NH_2 , OH . Jeżeli więc znana jest budowa molekuły, można ocenić obszar częstotliwości drgań jej poszczególnych fragmentów.

Wolna grupa funkcyjna $-OH$ w alkoholach absorbuje w zakresie $3670\text{--}3580$ cm^{-1} (ν_{OH}). Pasma te są ostre i intensywne. Utworzenie wiązania wodorowego

uwidacznia się na położeniu i kształcie pasm absorpcyjnych drgań rozciągających $O-H$. Aby wytłumaczyć mechanizm tworzenia wiązania wodorowego w cykloheksanolu, musimy prześledzić pochodzenie pasm w widmach tej molekuly (rys. 93).

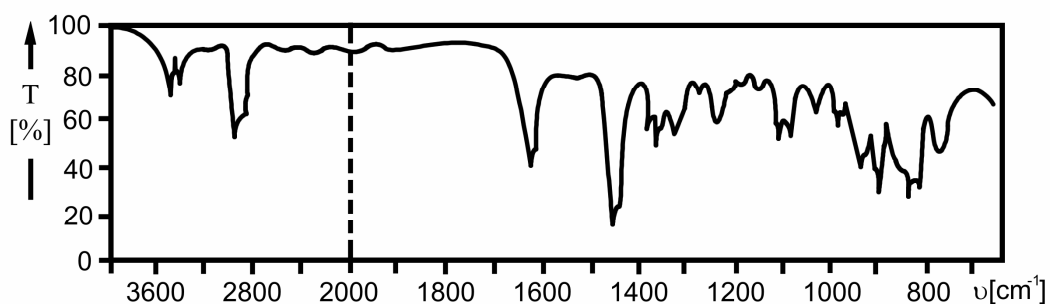
Pasmo 3620 cm^{-1} odpowiada drganiu walencyjnemu wolnej grupy OH (ν_{OH}). W 0.01 molowym roztworze brak jest oddziaływań z innymi grupami OH , jak również z niepolarnym rozpuszczalnikiem CCl_4 . Obok drgań ν_{OH} pojawiają się oscylacje pochodzące od dimerów ($\nu_{OH\text{ dim}} = 3485\text{ cm}^{-1}$). Wzrost stężenia powoduje tworzenie się poliasocjatów (pasmo $\nu_{OH\text{ asocj.}} = 3360\text{ cm}^{-1}$).

W 1.0 molowym roztworze cykloheksanol jest całkowicie zasocjowany. Szerokie, intensywne pasmo 3320 cm^{-1} pochodzi zarówno od liniowych, jak i cyklicznych asocjatów.



Rys. 93. Widma w podczerwieni IR dla cykloheksanolu. Roztwory alkoholu w CCl_4 o stężeniach: a – 0.01 mol/dm^3 , b – 0.1 , c – 0.2 , d – 1.0 mol/dm^3 [137]

Tabela 15 przedstawia pasma i częstotliwości charakterystyczne dla cykloheksyloaminy (rys. 94).



Rys. 94. Widmo w podczerwieni IR dla cykloheksyloaminy [137]

Tabela 15

Pasma i częstotliwości charakterystyczne ν [cm^{-1}] w widmie cykloheksyloaminy

Pasma w widmie	ν [cm^{-1}]
3 385	$\nu_{NH (as)}$
3 320	$\nu_{NH (sym)}$
2 960, 2 870	ν_{CH}
1 635	ν_{NH_2}
1 445	ν_{CH_2}
1 100	ν_{CN}

11. Wnioski

1. Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie jest rentgenowska analiza strukturalna wybranych związków organicznych, które należą do pochodnych cykloalkanów. Są to:
 - izomery ekwatorialne pochodnych cykloheksanu o osnowie przestrzennego pierścienia cykloheksylowego C_6H_{11} z rozbudowanymi w stosunku do niego, grupami funkcyjnymi: metylową $-CH_3$ (metylocykloheksan $C_6H_{11}-CH_3$), aminową $-NH_2$ (cykloheksyloamina $C_6H_{11}-NH_2$) i hydroksylową $-OH$ (cykloheksanol $C_6H_{11}-OH$),
 - izomery 2-, 3- i 4-ekwatorialne metylocykloheksanonu $CH_3CH(CH_2)_3COCH_2$ złożone z pierścienia cykloheksanonu z rozbudowanymi w stosunku do niego grupami metylowymi: 2-metylocykloheksanon, 3-metylocykloheksanon oraz 4-metylocykloheksanon.
2. Stosowana szerokokątowa analiza rentgenowska (WAXS) pozwoliła na wyznaczenie średnich odległości międzyatomowych i międzymolekularnych w granicach od 0 Å do 20 Å oraz umożliwiła uściślenie tych parametrów. Ponadto stanowiła podstawę do obliczeń średnich liczb koordynacyjnych oraz wartości współczynników upakowania molekuł dla ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu w temperaturze $T = 293 K$. Przy ich pomocy zaproponowano lokalne modele uporządkowań i znaleziono steryczne konformacje przestrzenne.
3. Badania uporządkowania molekularnego w ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich przy użyciu promieniowania pochodzącego z anody lampy molibdenowej MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Zastosowana zmodyfikowana metoda Bluma i Nartena okazała się bardzo skuteczna w analizie konformacyjnej badanych nasyconych pochodnych układów cyklicznych cykloheksanu. Zaproponowane geometryczne modele ułatwiły interpretację struktur badanych związków organicznych.
4. Dominujący wpływ na strukturę ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu wywiera obecność pierścienia cykloheksylowego oraz cykloheksanowego, natomiast o upakowaniu molekuł decydują grupy funkcyjne dołączone do tego pierścienia.
5. Funkcje rozkładów kątowych natężeń rentgenowskiego promieniowania rozproszonego oraz różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla wszystkich badanych cieczy molekularnych posiadają wyraźne maksima, co świadczy o istnieniu uporządkowania bliskiego zasięgu. Funkcje rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłych metylo pochodnych cykloheksanonu mają przebieg bardzo zbliżony do przebiegu funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej ciekłego cykloheksanonu. Różnią się natomiast swoim przebiegiem od funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej ciekłych pochodnych cykloheksanu.
6. W obszarze lokalnego uporządkowania w ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu występują konfiguracje międzymolekularne składające się z molekuł zorientowanych względem siebie antyrównoległe swoimi momentami dipolowymi. Z funkcji rozkładów radialnych wynikają odległości między środkami molekuł w płaskorównoległych ułożeniach i między środkami grup funkcyjnych w tych orientacjach.

7. Lokalna struktura ciekłych metylo pochodnych cykloheksanonu jest w zasadzie podobna do struktury ciekłego cykloheksanonu. Pozwala to sądzić o podobnym przestrzennym ułożeniu molekuł w tych zespołach molekularnych. W obszarach lokalnego uporządkowania ciekłych metylo pochodnych cykloheksanonu występują konfiguracje, w których pierścienie cykloheksanonu molekuł są zorientowane względem siebie równolegle. Ma to miejsce niezależnie od położenia grupy metylowej względem atomu tlenu. Grupy metylowe dołączone w położeniu *orto*-, *meta*- i *para*- do pierścienia cykloheksanonu (względem grupy karbonylowej) narzucają ograniczenia steryczne we wzajemnych lokalnych ułożeniach i orientacjach molekuł.
8. Parametry fizyczne (gęstość makroskopowa, ciężar cząsteczkowy) niewiele różnią się w badanych ciekłych metylo pochodnych cykloheksanonu i nie mają istotnego wpływu na różnice rozkładów kątowych natężenia, a także funkcji radialnych.
9. Współczynniki upakowania molekuł w pochodnych cykloheksanu wykazują tendencję wzrostową w miarę posuwania się wzdłuż szeregu homologicznego od metylocykloheksanu ($\bar{k} = 56\%$) poprzez cykloheksyloaminę ($\bar{k} = 60\%$) do cykloheksanolu ($\bar{k} = 62\%$). W metylo pochodnych cykloheksanonu średnie wartości współczynników upakowania molekuł posiadają zbliżone do siebie wartości ($\bar{k} \approx 60\%$).
10. Wyznaczone średnie liczby koordynacyjne w pochodnych cykloheksanu maleją w miarę posuwania się wzdłuż szeregu homologicznego od metylocykloheksanu ($\bar{N}_1 = 7.8$) poprzez cykloheksyloaminę ($\bar{N}_1 = 5.9$) do cykloheksanolu ($\bar{N}_1 = 5.4$). W metylo pochodnych cykloheksanonu średnie wartości liczb koordynacyjnych posiadają zbliżone do siebie wartości ($\bar{N}_1 \approx 8.3$).
11. Uzyskana z pomiarów rentgenowskich odległość równowagowa $\bar{r} = 4.22 \pm 0.10 \text{ \AA}$ dla wszystkich pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu stanowi podstawę do wyznaczenia potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) dla tych struktur molekularnych. Stwarza to możliwość nowego obszaru badań tych cieczy molekularnych metodami nie dyfrakcyjnymi.
12. W niniejszej pracy podjęto próbę wytłumaczenia problemu wewnątrz molekularnych wiązań wodorowych w ciekłym cykloheksanolu. Stwierdzono, że w fazie ciekłej, w temperaturze $T = 293 \text{ K}$, dominuje ekwatorialna orientacja grupy hydroksylowej.
13. Izomeria położeniowa grupy metylowej w molekułach 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylocykloheksanonu nie wpływa na zmianę średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w tych cieczach, która wynosi $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.15) \text{ \AA}$.
14. Stosowanie opisanych metod pomiarowych i analitycznych dla oceny lokalnego uporządkowania w obszarach odległości do 20 \AA jest bardzo skuteczne. Uwzględniono ruch cieplny atomów w molekułach poprzez zastosowanie czynnika temperaturowego postaci $\exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right)$. W celu opisanego wychylenia z położeń równowagowych całych molekuł (ruchy libracyjne i oscylacyjne) zastosowano eksponencjalny czynnik temperaturowy o postaci $\exp(-\alpha^2 S^2)$ jeszcze przed transformacją Fouriera funkcji natężeń.
15. We wszystkich badanych cieczach w miarę wzrostu odległości od dowolnie wybranej molekuły odniesienia lokalne uporządkowanie stopniowo zanika i przechodzi w sposób ciągły w nieuporządkowanie.

Otrzymane rezultaty są ważne dla szerokiej klasy ciekłych pochodnych cykloheksanu i cykloheksanonu, a uzyskane wyniki z eksperymentów dyfrakcyjnych można interpretować na bazie modeli lokalnego uporządkowania molekuł.

12. Literatura

- [1] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York 1966; 2nd ed., John Wiley, New York-London 1974.
- [2] H. Drozdowski, *Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 75, Poznań 2001.
- [3] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [4] A.G. Moraczewski, *Termodynamika ciekłych metali i stopionych soli*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993.
- [5] J.I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publ., New York 1955.
- [6] I.Z. Fiszer, *Staticzeskaja Teorija Żidkostiej*, Gosydarstwiennoe Izdatielstwo Fiziko-Matematycznej Literatury, Moskwa 1961.
- [7] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York 1980.
- [8] H. Drozdowski, *Structural X-ray study of dichloroalkanes*, Journal of Molecular Liquids **122** (1–3), 32–37 (2005).
- [9] G.W. Stewart, R.W. Morrow, Phys. Rev., **30**, 232 (1927).
- [10] C.A. Coulson, G.S. Rushbrooke, H.H. Wills, Phys. Rev., **15**, 1216 (1939).
- [11] H.N.V. Temperley, J.S Rowlinson, G.S. Rushbrooke, Ed., *Physics of Simple Liquids*, North-Holland, Amsterdam 1968.
- [12] H. Drozdowski, *Applied Crystallography Proc. XIX Conf.*, 373–376, Word Scientific, New Jersey-London 2004.
- [13] C. Brock, J. Dunitz, Acta Cryst., **B46**, 795 (1990).
- [14] H. Drozdowski, B. Taberski, *Molecular ordering in some liquid aromatic hydrocarbons*, Physics and Chemistry of Liquids **43** (5), 449–457 (2005).
- [15] D. Henderson, ed., *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*; H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, ed. serii, **VIII A, B**, *Liquid State*, Academic Press, New York, London 1971.
- [16] H.N.V. Temperley, D.H. Trevena, *Liquids and their Properties*, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester 1978.
- [17] H.L. Frisch, Z.W. Salsburg, *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York, London 1968.
- [18] J.A. Janik, *Postępy Fizyki*, **11**, 551 (1960).
- [19] J. Przedmojski, *Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990.

- [20] M. Van Meerschè, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN, Warszawa 1984.
- [21] H. Drozdowski, *Stulecie odkrycia promieni X przez W.K. Roentgena*, Fizyka w Szkole, **233 (1)**, 52–56 (1996).
- [22] W. Ostwald, *Kolloid. Zeiss.*, **13**, 121 (1913).
- [23] W. Friedrich, *Phys. Z.*, **14**, 317 (1913).
- [24] N.A. Dyson, *Promieniowanie rentgenowskie w fizyce atomowej i jądrowej*, PWN, Warszawa 1978.
- [25] P. Debye, *Ann. Phys.*, **46**, 809 (1915).
- [26] P. Ehrenfest, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **17**, 1184 (1915).
- [27] P. Debye, P. Scherrer, *Phys. Z.*, **17**, 277 (1916).
- [28] W. H. Keesom, J. Smedt, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **26**, 112 (1923).
- [29] P. Debye, H. Menke, *Phys. Zeit.*, **31**, 797 (1930).
- [30] F. Zernike, J. Prins, *Z. Phys.*, **41**, 184 (1927).
- [31] N.S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 90 (1943).
- [32] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **9**, 951 (1956).
- [33] N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 970 (1957).
- [34] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Reading, Mass., Addison-Wesley 1969.
- [35] H. Drozdowski, *Book of Abstracts*, Polish Crystallographic Meeting, **47 (A–24)**, 62–63, INT i BS PAN, Wrocław, 30 VI – 1 VII 2005.
- [36] M. Sakata, N. Cowlam, H.A. Davies, *J. Phys. F (Metal Phys.)*, **11 (7)**, L57 (1981).
- [37] G.N. Ramachandran, R. Srinivasan, *Fourier Methods in Crystallography*, Interscience, New York 1970.
- [38] B.E. Warren, N.S. Gingrich, *Phys. Rev.*, **46**, 368 (1934).
- [39] L.I. Tatarinowa, *Strojenie Twardych Amorfnych i Żidkich Wieszczestw*, Izd. Nauka, Moskwa 1983.
- [40] P.G. Mikołaj, C.J. Pings, *Phys. Chem. Liquids*, **1**, 93 (1968).
- [41] F. Kohler, Ed., G.H. Findenegg, J. Fischer, H. Posch, E. Weissenböck, *The Liquid State*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.
- [42] A. Piekara, S. Kielich, *J. Physique Rad.*, **18**, 490 (1957).
- [43] S. Kielich, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **6**, 215 (1958).
- [44] A. Piekara, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2145 (1962).
- [45] S. Kielich, S. Woźniak, *Acta Physica Polonica* **45A**, 163 (1974).
- [46] S. Kielich, *Fiz. Diel.*, PTPN, **2**, 205 (1964).
- [47] S. Woźniak, *Acta Physica Polonica*, **47A**, 633 (1975).
- [48] S. Kielich, *Molekularna optyka nieliniowa*, PWN, Warszawa 1977.
- [49] M. Surma, *Acta Physica Polonica*, **25**, 485 (1963).

- [50] Z. Błaszczak, *Acta Physica Polonica A* **68** (4), 629 (1985).
- [51] P. Debye, P. Scherrer, *Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen*, **16** (1919).
- [52] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630, 1968.
- [53] Z. Bochyński, *Acta Physica Polonica*, **34**, 557 (1968).
- [54] S. Kielich, J.R. Lalanne, F.B. Martin, *J. Physique*, **33C**, 191 (1972).
- [55] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5681 (1972); A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **65**, 573 (1976).
- [56] W.I. Daniłow, *Strojenje i Kristalizacija Židkosti*, Izd. A.N. Ukrainskoj CCP, Kijów 1954.
- [57] A.F. Skryszewski, *Strukturnyj Analiz Židkosteij i Amorfnych Tiel*, Wys. Szk., Moskwa 1980.
- [58] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K. Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland-Germany-UK-USA 1994.
- [59] M.A. Błochin, *Fizyka promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa 1956.
- [60] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Amer. Ceramic. Soc.*, **19**, 262 (1936).
- [61] H. Jagodziński, *Z. Naturforsch.*, **2a**, 465 (1947).
- [62] S.I. Handler, A.H. Narten, *Molec. Phys.*, **32**, 1543 (1976).
- [63] H. Drozdowski, *Local structure and molecular correlations in liquid 1-methylnaphthalene at 293 K*, *Chemical Physics Letters* **351** (1–2), 53–60 (2002).
- [64] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, *X-ray diffraction investigation of cyclohexane derivatives at 293 K*, *Radiation Physics and Chemistry* **80** (1), 1058–1063 (2011).
- [65] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *X-ray study of the structure and of the internal ordering degree in liquid α - and β -naphthalene derivatives*, *Physics and Chemistry of Liquids* **45** (2), 197–206 (2007).
- [66] H. Drozdowski, K. Nowakowski, *X-Ray Diffraction Studies of Liquid Methylcyclohexane $C_6H_{11}-CH_3$ Structure at 293 K*, *Acta Physica Polonica A* **114** (2), 383–389 (2008).
- [67] K. Nowakowski, H. Drozdowski, *X-ray Method for Structural Study of Liquid Cyclohexanol*, *Copernican Letters*, **1**, ISSN: 2082 968X, 100–105, Fundacja Amicus Universitatis Nicolai Copernici, Toruń 2010.
- [68] H. Drozdowski, *X-ray Analysis of Intermolecular Interactions in Liquid 2-chloronaphthalene at 353 K*, *Acta Physica Polonica A* **104** (5), 441–458 (2003).
- [69] H. Drozdowski, *Program obliczający rozkłady kątowe i radialne atomów i molekuł w dyfrakcji rentgenowskiej cieczy*, ZFMN UAM, Poznań 1997 /program komputerowy do użytku wewnętrznego w Zakładzie Optyki/.
- [70] P. Dziurla, *X-Ray structural study of soft matter – program komputerowy w środowisku LabVIEW*, praca magisterska wykonana w Zakładzie Optyki /promotor: prof. H. Drozdowski/, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2010.

- [71] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, K. Nowakowski, *X-ray diffraction studies of liquid cyclohexane derivatives*, 40th General Meeting of Polish Phycists, 185–186, Kraków, 6.09.–11.09.2009.
- [72] K. Nowakowski, H. Drozdowski, *Book of Abstracts*, Polish Crystallographic Meeting, **53 (B–69)**, 265–266, INT i BS PAN, Wrocław, 30 VI – 2 VII 2011.
- [73] Z. Bochyński, H. Drozdowski, *Short-range ordering in liquid bicyclohexyl by X-Ray diffraction*, *Physics and Chemistry of Liquids* **38 (6)**, 713–722 (2000).
- [74] H. Drozdowski, A. Mansfeld, *X-ray analysis of intermolecular interactions in solution of ortho-nitroanisole C₇H₇NO₃ in 1,4-dimethylbenzene*, *Physics and Chemistry of Liquids* **46 (3)**, 255–262 (2008).
- [75] M. Kempński, M. Śliwińska-Bartkowiak, W. Kempński, H. Drozdowski, *Interactions in the system of molecules adsorbed in activated carbon fibers*, Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'07, 2–6 September 2007, Kraków, Poland.
- [76] H. Drozdowski, M. Śliwińska-Bartkowiak, Z. Błaszczak, M. Jędrzejewska, *Book of Abstracts*, Polish Crystallographic Meeting, **53 (B–67)**, 262–263, INT i BS PAN, Wrocław, 30 VI – 2 VII 2011.
- [77] Z. Bochyński, H. Drozdowski, *Structure and molecular correlations of liquid alkanes*, *Acta Physica Polonica A* **88 (6)**, 1089–1096 (1995).
- [78] Z. Błaszczak, H. Drozdowski, *X-Ray study of blood plasma from patients with neoplastic disease*, INTERNATIONAL SOFT MATTER CONFERENCE 2010, BIOPHYSICS, p. **235**, 5th–8th July 2010, Granada, Spain.
- [79] J. Józwiak, *Historia rozwoju fizyki*, [w]: Nauka w Wielkopolsce, pod red. G. Labudy, 1098–1145, PTPN, Wydawnicwo Poznańskie, Poznań 1973.
- [80] K. Nowakowski, H. Drozdowski, *Book of Abstracts*, Polish Crystallographic Meeting, **53 (B–68)**, 264, INT i BS PAN, Wrocław, 30 VI – 2 VII 2011.
- [81] Z. Bochyński, H. Drozdowski, *X-Ray diffraction investigation of intermolecular ordering in liquid benzene, cyclohexane and n-hexane*, *Acta Physica Slovaca* **49 (3)**, 409–418 (1999).
- [82] K. Nowakowski, H. Drozdowski, *Badania izomerii położeniowej w pochodnych cykloheksanonu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Toruń, 17 VI – 19 VI 2010, *Biuletyn IV Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego*, Wydawnictwo UMK, Toruń, str. 96 (2010).
- [83] D.H.R. Barton, *Experientia (Basel)* VI/8, 316 (1950).
- [84] C.W. Beckett, K.S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Soc.*, **69**, 2488 (1947).
- [85] O. Hassel, *Stereochemistry of Cyclohexane*, *Quart. Revs.*, **7**, 221 (1953).
- [86] *Handbook of Fine Chemicals* Aldrich Advancing Science 2011.
- [87] O.A. Subbotin, N.M. Sergeev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **4**, 41 (1976).
- [88] J.R. During, R.M. Ward, G.A. Guirgis, T.K. Gounev, *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 1919 (2009).
- [89] J. Mayer, M. Rachwalska, E. Ściesińska, J. Ściesiński, *J. Phys. France* **51**, 857 (1990).

- [90] Z. Bochyński, *Badanie struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w nieorganicznych szklach tlenkowych*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 38, Poznań 1980.
- [91] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer, Berlin, 1958.
- [92] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, **IV**, 73 1974.
- [93] B. E. Warren, R.L. Mozzi, *Acta Cryst.*, **21**, 459 (1966).
- [94] H. Hope, *Acta Cryst.*, **A27**, 392 (1971).
- [95] D. Schwarzenbach, *Crystallography*, John Wiley & Sons Chichester, New York 1996.
- [96] J. H. Wakelin, H.S. Virgin, E.J. Crystal, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1654 (1959).
- [97] R. J. Samuels, *Structured Polymer Properties*, Wiley, New York 1974.
- [98] H. Drozdowski, *X-ray scattering in liquid β -naphthalene derivatives*, *Journal of Molecular Structure* **595** (1–3), 83–92 (2001).
- [99] P. Schwager, K. Bartels, R. Hubner, *Acta Cryst.*, **A29**, 291 (1973).
- [100] T. Mohri, S. Tahizana, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 1473 (1993).
- [101] J.M. Sacher, J.P. Stach, *Phys. Rev.*, **B44**, 5411 (1991).
- [102] H. Drozdowski, *Structure of liquid 1-chloronaphthalene at 293 K*, *Journal of Molecular Structure* **526**, 391–397 (2000).
- [103] V.S. Mastryukov, S.J. Cyvin, *J. Mol. Struct.*, **29**, 15 (1975).
- [104] B.K. Wajnsztejn, *Difrakcja rentgenowskich łuczej na cepnych molekułach*, Moskwa 1963.
- [105] C.R. Wylie, *Advanced Engineering Mathematics*, New York, Toronto, London 1990.
- [106] G. Voigtlaender-Tetzner, *Z. Phys.*, **150**, 215 (1958).
- [107] A. Mikusińska-Planner, M. Surma, *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 1835 (2000).
- [108] P.J. Wheatley, *The Determination of Molecular Structure*, Oxford University Press 1959.
- [109] A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publishers, Moscow 1972.
- [110] A.Z. Golik, A.F. Skryszewski, S.D. Rawikowicz, *Dokłady AN USSR*, **5**, 336 (1954).
- [111] J.D. Bernal, *Nature*, **185**, 68 (1960).
- [112] L. Blum, A.H. Narten, *Adv. Chem. Phys.*, **34**, 203 (1976).
- [113] R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
- [114] A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1339 (1959).
- [115] K.W.F. Kohlrausch, H. Wittek, *Z. Physik. Chem.*, **B48**, 177 (1941),
według J. Moszew, *Chemia organiczna*, PWN, Łódź-Warszawa 1962.
- [116] C.D. Nenitescu, C.D., 1998. *Chimie organică*, Editura tehnică, Bucuresti 1998.
- [117] D.S. Shirley, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1998.

- [118] J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1969.
- [119] A. Kirrman, J. Cantacuzene, P. Duhamel, *Chimie Organique*, Librairie Armand Colin, Paris 1974.
- [120] R. Kahn, R. Fourme, D. Ande, M. Renaud, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 347 (1973).
- [121] A.I. Kitajgorodski, *Organiczeskaja kristalochimia*, Moskwa 1955.
- [122] J.M. Robertson, *Organic crystals and molecules*, New York 1953.
- [123] K. Nowakowski, H. Drozdowski, *Wpływ grup funkcyjnych –CH₃, –NH₂, –OH na właściwości i korelacje międzymolekularne pochodnych cykloheksanu*, IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Toruń, 17 VI – 19 VI 2010, *Biuletyn IV Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego*, Wydawnictwo UMK, Toruń, str. 95 (2010).
- [124] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, *Determination of electron radial distribution function for liquid cyclohexylamine by X-ray diffraction*, 10th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, June 6–11, 2010, Szklarska Poręba, Poland, *Synchr. Rad. Nat. Science*, **9 (1–2)**, 61 (2010).
- [125] H. Drozdowski, *The Application of X-Ray Diffraction in the Studies of Structure of Liquid Naphthalene*, *Acta Physica Slovaca* **54 (5)**, 447–458 (2004).
- [126] A.I. Kitajgorodski, *Kryształy molekularne*, PWN, Warszawa 1976.
- [127] J.A.A. Ketelaar, *Chemical Constitution. An Introduction to the Theory of the Chemical Bond*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princeton 1958.
- [128] A. Mikusińska-Planner, *Journal of Molecular Liquids*, **31**, 203 (1986).
- [129] H. Drozdowski, *The packing coefficient of liquid 2-phenylnaphthalene molecules at 396 K*, *Physics and Chemistry of Liquids* **40 (4)**, 421–434 (2002).
- [130] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, K. Nowakowski, *Book of Abstracts. New outlook on molecular liquids; from short scale to long scale dynamics*, **48 (OP12)**, European Molecular Liquids Group/Japanese Molecular Liquids Group Annual Meeting 11th – 15th September 2011, Warsaw, Poland.
- [131] R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle, *Acta Cryst.*, **A35**, 598 (1979).
- [132] O. Exner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Georg Thieme, Stuttgart 1985.
- [133] G. Karagounis, *Einführung in die elektronentheorie organischer verbindungen*, Universität Freiburg 1958.
- [134] R.W. Rampalla, Ch.P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80 (1)**, 1057 (1958).
- [135] C. W.N. Cumper, D.G. Redford, A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, **1**, 1176 (1962).
- [136] R.M. Ibberson, S. Parsons, D.R. Allan, A.M.T. Bell, *Acta Crystallogr.*, **B64**, 573 (2008).
- [137] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, K. Nowakowski, *Structural studies of selected molecular liquids – present state and perspectives*, *Journal of Molecular Liquids*, w druku (2012) na podstawie referatu [130].