

**Anna Romaniuk**

**RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA  
ROZTWORÓW POCHODNYCH ANIZOLU I TOLUENU  
W 1,4-DIMETYLOBENZENIE**

**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 2012**

*Bardzo łatwo krytykować to,  
co ktoś już zrobił  
i wyrokować co powinien był zrobić*

**Richard P. Feynman**

**Promotorowi rozprawy doktorskiej  
Panu Profesorowi Henrykowi Drozdowskiemu**

**dziękuję  
za to, że nauczył mnie samodzielnego myślenia  
o zjawiskach fizycznych i sztuki eksperymentu fizycznego,  
że „... z kwadracików, trójkątów i kółek nauczał mnie  
nieskończoności”**

**Kierownikowi Zakładu Optyki  
Panu Profesorowi zwyczajnemu Zdzisławowi Błaszczakowi**

**dziękuję  
za umożliwienie wykonania pracy doktorskiej  
w Zakładzie Optyki oraz za możliwość uczestnictwa  
w seminariach Zakładu,  
za dobre rady i okazaną życzliwość**

## Spis treści

Streszczenie .....	8
Summary .....	10
1. Struktura cieczy .....	12
1.1. Najważniejsze fakty dotyczące badań rentgenowskich cieczy .....	13
1.2. Istota uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł .....	16
1.3. Drgania termiczne w cieczach i czynniki temperaturowe .....	20
1.4. Równanie Braggów dla cieczy i wyznaczanie średnich parametrów strukturalnych dla fazy ciekłej .....	23
2. Zarys teorii rozpraszania promieni rentgenowskich w cieczach i roztworach .....	27
2.1. Wektor rozpraszania .....	27
2.2. Rozpraszanie przez pojedynczy elektron i atom .....	30
2.3. Rozpraszanie przez molekułę dwuatomową i wieloatomową .....	33
2.4. Zjawisko dyfrakcji rentgenowskiej na cieczach i roztworach .....	39
3. Cele i zakres pracy .....	45
3.1. Koncepcja rentgenostrukturalnych badań roztworów pochodnych anizolu i toluenu .....	45
3.2. Fizykochemiczne właściwości badanych cieczy i ich roztworów .....	48
3.3. Badane ciecze czyste i ich roztwory w świetle literatury .....	51
4. Struktura elektronowa badanych związków aromatycznych i oddziaływania międzymolekularne w roztworach .....	52
4.1. Orbitale elektronowe a wiązania chemiczne .....	52
4.2. Istota wiązania aromatycznego .....	55
4.3. Chmura <i>p</i> -elektronowa atomu tlenu grupy –OCH <sub>3</sub> w anizolu .....	61
4.4. Dodatni efekt mezomeryczny grupy metylowej w toluenie .....	62
4.5. Oddziaływania międzymolekularne w badanych roztworach .....	62
5. Obliczanie wartości momentów dipolowych badanych molekuł .....	66

5.1.	Doświadczalne metody wyznaczania momentów dipolowych.....	68
5.2.	Geometryczne metody wyznaczania momentów dipolowych .....	70
5.3.	Obliczone wartości momentów dipolowych badanych molekuł.....	72
5.4.	Zjawisko asocjacji dipolowej w cieczech polarnych .....	77
6.	Aparatura rentgenowska i technika pomiarów .....	79
6.1.	Dyfraktometr rentgenowski.....	79
6.2.	Justowanie goniometru i uchwytu preparatu.....	87
6.3.	Czynniki korekcyjne zmierzonego natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego.....	91
6.4.	Przygotowanie roztworów do pomiarów .....	96
6.5.	Pojęcie efektywnej molekuly .....	101
7.	Wyznaczanie struktury molekuł analizowanych związków aromatycznych metodą redukcji Mozzi – Warrena .....	104
7.1.	Istota metody redukcji Mozzi – Warrena .....	104
7.2.	Weryfikacja przyjętych założeń do modeli badanych molekuł.....	106
7.3.	Wpływ grup funkcyjnych na geometrię badanych molekuł.....	109
8.	Rentgenowska analiza strukturalna wzorcowych cieczy niedipolowych i dipolowych .....	111
8.1.	Lokalna struktura ciekłego benzenu $C_6H_6$ i 1.4-dimetylobenzenu $C_6H_4(CH_3)_2$ .....	113
8.2.	Rentgenowska analiza strukturalna i interpretacja modelowa metylobenzenu $C_6H_5CH_3$ i anizolu $C_6H_5OCH_3$ .....	118
9.	Badania struktury i korelacji molekularnych nitropochodnych toluenu i anizolu metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich .....	143
9.1.	Uzasadnienie wyboru modeli molekuł nitropochodnych toluenu i anizolu .....	143
9.2.	Modele upakowania molekuł nitropochodnych toluenu i anizolu w sferach koordynacyjnych.....	155

10.	Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXS) chloropochodnych anizolu w temperaturze 293 K.....	159
10.1.	Dyfrakcyjne badania rentgenowskie izomerii położeniowej atomu chloru w <i>orto</i> -, <i>meta</i> - i <i>para</i> -chloroanizolu.....	159
10.2.	Określenie najbardziej prawdopodobnych modeli molekuł <i>orto</i> -, <i>meta</i> - i <i>para</i> -chloroanizolu metodą redukcji Mozzi – Warrena .....	162
10.3.	Orientacje wzajemne molekuł <i>orto</i> -, <i>meta</i> - i <i>para</i> -chloroanizolu w fazie ciekłej.....	176
11.	Struktura roztworów nitropochodnych toluenu i anizolu w 1.4-dimetylobenzenie.....	183
11.1.	Analiza porównawcza badanych roztworów metodą dyfrakcji rentgenowskiej.....	183
11.2.	Sfery koordynacyjne w roztworach nitropochodnych toluenu i anizolu w 1.4-dimetylobenzenie na podstawie koncepcji Bernala .....	184
12.	Badania wewnętrznego uporządkowania w ciekłych dwuskładnikowych roztworach chloropochodnych anizolu metodą WAXS .....	189
12.1.	Badania wpływu izomerii położeniowej atomu chloru w <i>orto</i> -, <i>meta</i> - i <i>para</i> -chloroanizolu na oddziaływania międzymolekularne w roztworach chlorowcowych pochodnych anizolu .....	189
12.2.	Proponowane modele uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł roztworów <i>orto</i> -, <i>meta</i> - i <i>para</i> -chloroanizolu w <i>p</i> -ksylenie .....	194
13.	Dyskusja uzyskanych rezultatów badań rentgenostrukturalnych cieczy czystych i ich roztworów .....	198
14.	Wnioski .....	202
15.	Literatura.....	205

## Streszczenie

Przedmiotem przedstawionej rozprawy doktorskiej była rentgenowska analiza strukturalna roztworów pochodnych anizolu i toluenu. Badano uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł w dwupodstawionych pochodnych benzenu, które zawierają grupy funkcyjne:  $-OCH_3$ ,  $-NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $-Cl$ .

Przedstawiono po raz pierwszy eksperymentalne rezultaty pomiarów natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego  $I(\Theta)$  dla dwuskładnikowych roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenie. Badania strukturalne tych roztworów przeprowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) przy użyciu promieniowania pochodzącego z anody lampy molibdenowej  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ).

W niniejszej pracy wyznaczono konformacje molekuł badanych cieczy metodą redukcji Mozzi – Warrena. Badano zjawisko izomerii położeniowej w chloropochodnych anizolu i ich roztworach. Dokonano analizy porównawczej stopnia wewnętrznego uporządkowania w roztworach nitropochodnych anizolu i toluenu. Ustalano aranżacje przestrzenne badanych cieczy czystych i ich roztworów.

Ustalono konformacje molekuł anizolu  $C_6H_5 - OCH_3$ , toluenu  $C_6H_5 - CH_3$ , *orto*-, *meta*-, *para*-chloroanizolu  $C_6H_5 - OCH_3 - Cl$ , *orto*-nitrotoluenu  $C_6H_4 - CH_3 - NO_2$  i *orto*-nitroanizolu  $C_6H_4 - OCH_3 - NO_2$ . Stwierdzono istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł ( $0 < \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$ ) w badanych cieczach i ich roztworach. Potwierdzono wpływ izomerii położeniowej atomu chloru w molekułach chloroanizolu na oddziaływania międzymolekularne w roztworach chloropochodnych anizolu w 1,4-dimetylobenzenie –  $C_6H_4 - (CH_3)_2$ . Wykazano, że w badanych roztworach zachowane zostają specyficzne oddziaływania międzymolekularne, występujące w ciekłym niedipolowym rozpuszczalniku (1,4-dimetylobenzenie).

Wykazano, że izomeria położeniowa atomu chloru w molekuie chloroanizolu ma wpływ na wartość średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w badanych czystych chlorowcowych pochodnych anizolu. Wartość ta zmienia się od  $\bar{R}_1 = (4.36 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *meta*-chloroanizolu przez  $\bar{R}_1 = (4.75 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *para*-chloroanizolu do wartości  $\bar{R}_1 = (5.00 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *orto*-chloroanizolu.

Ważnym rezultatem uzyskanym w niniejszej pracy jest stwierdzenie faktu, że zmiana położenia atomu chloru w molekuie chloroanizolu nie wpływa na zmianę średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w roztworach, która wynosi  $\bar{R}_1 = (5.69 \pm 0.15) \text{ \AA}$ . W roztworach chloropochodnych anizolu zachowane zostają specyficzne oddziaływania międzymolekularne, które występują w ciekłym niedipolowym rozpuszczalniku.

Skonstruowano po raz pierwszy przybliżone modele uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł roztworów chloropochodnych i nitropochodnych anizolu oraz toluenu. Modele te stanowiły geometryczne interpretacje uzyskanych rezultatów eksperymentalnych.

## Summary

The doctoral dissertation was concerned with the X-ray analysis of the structures of anisole and toluene derivatives in solution. The short-range ordering of molecules in disubstituted benzene derivatives containing the functional groups  $-OCH_3$ ,  $-NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $-Cl$  was studied.

The dissertation presents for the first time experimental measurements of scattered X-ray intensity  $I(\Theta)$  for binary solutions of anisole and toluene in 1,4-dimethylbenzene. Structural investigation of the solutions was made by wide angle X-ray diffraction (WAXS) method, using the radiation generated by anode of a molybdenum lamp  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ).

Conformations of molecules of the liquids studied were determined by the reduction method proposed by Mozzi – Warren. The phenomenon of position isomerism in anisole chloroderivatives and their solutions was considered. A comparative analysis of the degree of internal ordering in solutions of nitroderivatives

of anisole and toluene was made. Spatial arrangements of the liquids studied and their solutions were resolved. Conformations of the molecules of anisole  $C_6H_5 - OCH_3$ , toluene  $C_6H_5 - CH_3$ , *ortho*-, *meta*-, *para*-chloroanisole  $C_6H_5 - OCH_3 - Cl$ , *ortho*-nitrotoluene  $C_6H_4 - CH_3 - NO_2$  and *ortho*-nitroanisole  $C_6H_4 - OCH_3 - NO_2$  were determined.

The short-range ordering ( $0 < \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$ ) of molecules in the liquids studied and their solutions was established.

The effect of position isomerism of chlorine atom in chloroanisole molecule on the intermolecular interactions in solutions of anisole chloroderivatives in 1,4-dimethylbenzene was proved. Certain specific intermolecular interactions that take place in nondipolar 1,4-dimethylbenzene were proved to be preserved in the solutions studied.

The position isomerism of chlorine atom in the molecule of chloroanisole was found to influence the least mean intermolecular distance in the solutions of pure anisole chloroderivatives. The least mean intermolecular distance was found to vary from  $\bar{R}_1 = (4.36 \pm 0.10) \text{ \AA}$  for *meta*-chloroanisole, through  $\bar{R}_1 = (4.75 \pm 0.10) \text{ \AA}$  for *para*-chloroanisole to  $\bar{R}_1 = (5.00 \pm 0.10) \text{ \AA}$  for *ortho*-chloroanisole.

Among other results the study has revealed that a change in the position of chlorine atom in the chloroanisole molecule has no effect on the mean least intermolecular distance in solution, which is  $\bar{R}_1 = (5.69 \pm 0.15) \text{ \AA}$ . In solutions of anisole chloroderivatives the specific intermolecular interactions that occur in 1,4-dimetylobenzenie  $C_6H_4 - (CH_3)_2$  (liquid nondipolar solvent) are preserved.

For the first time the approximate models of short-range ordering in solutions of chloroderivatives and nitroderivatives of anisole and toluene have been proposed as geometrical interpretations of experimental results.

## 1. Struktura cieczy

Większość badanych i przeprowadzanych procesów chemicznych przebiega w fazie ciekłej. Ponadto, środowisko ciekłe odgrywa szczególną rolę w organizmach

żywych. Znany jest aktywny udział wody w międzymolekularnym przekazywaniu stanów wzbudzonych. Dzięki tworzeniu wiązań wodorowych oraz w wyniku oddziaływań dipolowych z jonami, woda w żywych komórkach występuje w szczególnych postaciach strukturalnych, na przykład w postaci „ciekłego lodu”. Rozwój biofizyki oraz biologii molekularnej bardzo silnie zależy od postępu w badaniach struktury cieczy [1]. Dlatego coraz bardziej zdajemy sobie sprawę z konieczności lepszego poznania struktury cieczy, zarówno substancji czystych, jak i roztworów. Struktura cieczy odpowiedzialna jest za właściwości cieczy i za ich zmiany pod wpływem czynników zewnętrznych.

Ciecze należą do układów bardzo trudnych do ilościowego opisu. Próby teoretycznego opisu cieczy początkowo opierano na analogii między gazami a cieczami. Równanie van der Waalsa opisuje jednocześnie zachowanie się gazów i cieczy. Równanie to nie stosuje się jednak ściśle do stanu ciekłego. Podejmowano różne próby znalezienia równania stanu ciekłego, analogicznie jak dla gazów doskonałych, czy poprawionych równań dla gazów rzeczywistych [2, 3].

Struktura wewnętrzna cieczy jest bardziej złożona od struktury gazów i kryształów. W cieczach odległości między molekułami są porównywalne z ich wymiarami. Dlatego siły międzymolekularne odgrywają w nich istotną rolę. 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 molekula cieczy znajduje się stale w sferze działania sił przyciągających otaczających ją innych molekuł. Obok sił przyciągania na mniejszych odległościach występują między molekułami cieczy siły wzajemnego odpychania. Mogą zachodzić dodatkowe oddziaływania międzymolekularne, wywołane polarnością molekuł lub obecnością wiązania wodorowego. W wyniku działania sił międzymolekularnych powstają większe zespoły molekuł – asocjaty lub kompleksy. Stopień asocjacji molekuł bywa różny i zmienny wskutek ciągłego rozpadu i ponownego łączenia się wywołanego zderzeniami międzymolekularnymi lub przyrostem energii kinetycznej w wyższej temperaturze. Ze wzrostem temperatury struktura cieczy zbliża się do struktury gazów, jednak nie osiąga jej w pełni, gdyż ruch molekuł cieczy nie jest całkowicie bezładny.

Ciecze różnią się więc od gazów znacznie większymi siłami kohezji pomiędzy molekułami i bardziej gęstym wypełnieniem przez nie przestrzeni. Na przykład 1 mol ciekłej wody w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 1 atm zajmuje objętość około

$18.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ , a para nasycona powstała z tej ilości wody, w tych samych warunkach, zajmuje objętość około  $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ , a więc objętość większą o cztery rzędy wielkości.

W odróżnieniu od gazów, ciecze zachowują własną objętość i mają znaczną gęstość, wykazując tylko niewielką ściśliwość oraz rozszerzalność termiczną.

Od kryształów ciecze różnią się zasadniczo tym, że w cieczy molekuly nie znajdują się w stałych położeniach, lecz łatwo przechodzą z jednych położeni w inne. Analiza rentgenograficzna wykazała, że w cieczech, zwłaszcza w pobliżu temperatury krzepnięcia, występuje lokalnie trwale pseudokrystaliczne uporządkowanie molekuł. W związku z tym powstała teoria Frenkla [4], która zakłada podobieństwo wewnętrznej struktury cieczy do struktury substancji krystalicznych.

### **1.1. Najważniejsze fakty dotyczące badań rentgenowskich cieczy**

Promieniowanie  $X$ , odkryte przez Konrada Wilhelma Roentgena w 1895 roku [5], już po upływie kilku lat stało się szeroko stosowanym narzędziem nie tylko w medycynie i technice, lecz również w badaniach podstawowych. Dzięki pracom Maxa von Lauego i Braggów (ojciec i syn) krystalografowie zaczęli używać promieniowania rentgenowskiego do wyznaczania nieznanych struktur krystalicznych. Powstały ważne dziedziny zastosowań jak spektroskopia rentgenowska i chemiczna analiza fluorescencyjna.

Badania rentgenograficzne cieczy rozpoczęli dwaj fizycy: Peter Debye i Paul Scherrer. W 1916 roku otrzymali pierwsze dyfraktogramy benzenu [6], następnie heksanu, alkoholu etylowego i metylowego oraz wody. Badane ciecze umieszczali w płaskich naczyniach z papieru parafinowanego. Zdjęcia rentgenowskie otrzymywali przy użyciu kamer cylindrycznych. Jako rezultat prześwietlania cieczy uzyskali oni na błonie fotograficznej obrazy dyfrakcyjne w postaci jednego lub czasami dwu, trzech i więcej nieostrych współśrodkowych pierścieni.

Poszczególne bardzo szerokie pierścienie dyfrakcyjne oddzielone były od nieugiętej wiązki pierwotnej strefą o bardzo małym natężeniu. Serie otrzymanych rentgenogramów przypominały rentgenogramy proszków, co wskazywało na znaczne podobieństwo strukturalne. Ciecz okazała się więc bardziej zbliżona strukturą do ciała stałego, niż do gazu, jak to zakładał van der Waals i większość ówczesnych badaczy.

**Tabela 1**

Najważniejsze wydarzenia dotyczące rozwoju badań rentgenostrukturalnych cieczy

191 6	Otrzymanie pierwszego rentgenogramu cieczy dla benzenu przez Debye'a i Scherrera [6]
192 2	Rejestracja pierwszych obrazów dyfrakcyjnych ciekłego argonu przez Keesoma i de Smedta [7]
192 7	Zernike i Prins zapoczątkowują dyfrakcyjną analizę strukturalną cieczy atomowych [8]
193 1	Debye i Menke przeprowadzają pierwszą analizę ilościową ciekłych metali [9]
193 6	Warren, Krutter i Morningstar zastosowali metodę dyfrakcji rentgenowskiej do badania struktury cieczy molekularnych [10]
195 6	Wprowadzenie metod normalizacji eksperymentalnych funkcji natężeń promieniowania rentgenowskiego przez Krogh-Moe [11]
196 2	Gingrich i Tompson wyznaczyli po raz pierwszy średnie liczby koordynacyjne w cieczach z funkcji radialnych [13]
196 8	Zastosowano po raz pierwszy liczniki proporcjonalne do rejestracji promieniowania rentgenowskiego [14]
196 9	Warren wprowadził teorię funkcji rozkładu par atomowych do dyfrakcji rentgenowskiej cieczy [15]
197 6	Mozzi i Warren [16] oraz Blum i Narten [17] wprowadzili metodę rozdziału korelacji wewnątrz- i międzymolekularnych do analizy dyfrakcyjnej cieczy
198 7	Renninger i Kaplow zastosowali po raz pierwszy metody komputerowe do rentgenowskiej analizy strukturalnej cieczy [18]

Fizycy holenderscy W. Keesom i J. de Smedt (tab. 1) badali również skroplone gazy [7]: argon i tlen. Odkryli, że jednoatomowemu argonowi i dwuatomowemu tlenowi odpowiadają bardzo zbliżone obrazy dyfrakcyjne. Wynikało z tego, że obserwowane zjawisko rozpraszania promieni rentgenowskich związane jest z uporządkowanym rozmieszczeniem atomów i molekuł.

Keesom i de Smedt obliczyli na podstawie równania Ehrenfesta najbliższe odległości między atomami (molekułami) cieczy i porównali otrzymane wyniki z danymi wynikającymi z koncepcji modelowych. Jeżeli ułożenie molekuł jest zbliżone do gęstego, to odległość międzyatomową  $r$  można obliczyć ze wzoru [19]:

$$r = 1.33 \sqrt[3]{\frac{M}{D}}, \quad (1)$$

w którym  $M$  oznacza masę cząsteczkową, natomiast  $D$  - gęstość cieczy.

Uzyskane rezultaty Keesoma i de Smedta wykazały, że rozmieszczenie atomów w cieczy jest w pewnym stopniu powiązane z gęstym ułożeniem (upakowaniem). Znalezione przez nich teoretyczne i eksperymentalne odległości międzyatomowe dla wody (H<sub>2</sub>O), tlenu (O<sub>2</sub>) i argonu (Ar) przedstawia tabela 2.

**Tabela 2**

Porównanie wartości odległości ( $r$ ) międzyatomowych teoretycznych i doświadczalnych przez Keesoma i de Smedta dla wody (H<sub>2</sub>O), tlenu (O<sub>2</sub>) i argonu (Ar)

Ciecz	Teoretyczna $r$ [nm]	Eksperymentalna $r$ [nm]
Woda	0.36	0.37
Tlen (O <sub>2</sub> )	0.40	0.40
Argon (Ar)	0.41	0.40

W 1953 roku spektakularnym sukcesem rentgenowskiej analizy strukturalnej molekuł biologicznych było rozszyfrowanie słynnej „podwójnej spirali” DNA. Nastąpił rozwój nowych, użytecznych technik materiałowych (topografia rentgenowska).

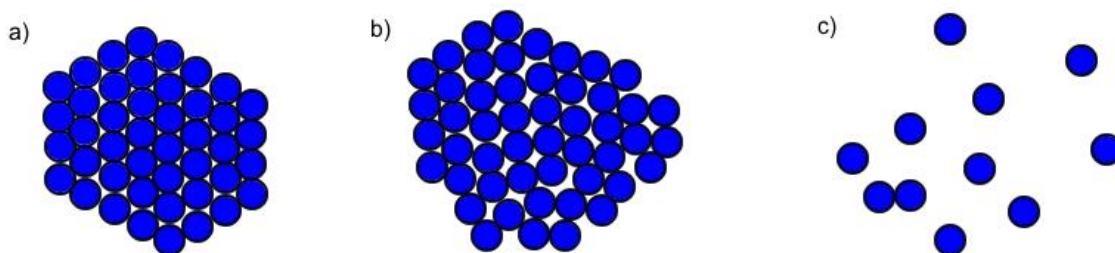
Do najważniejszej literatury monograficznej dotyczącej podstawowych problemów struktury cieczy, którą wykorzystano w niniejszej pracy, zaliczyć należy: Frenkel [4], Fréchet [20], James [21], Rice i Gray [22], Hughel [23], Prins [24], Klug i Alexander [25], Temperley, Rowlinson i Rushbrooke [26], Kohler [27], Temperley i Trevena [28], Waseda [29], Skryszewski [30], Hargittai i Orville-Thomas [31], Zallen [32], Tatarinowa [33] oraz March [34].

Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu w cieczach było wydarzeniem przełomowym w zrozumieniu wielu strukturalnych właściwości tego stanu skupienia materii. Zapoczątkowało ono nowy etap badań cieczy i roztworów.

## 1.2. Istota uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł

Stan ciekły, uważany zwykle jako pośredni między gazowym i stałym, jest faktycznie znacznie bliższy stanowi stałemu. Struktura cieczy jest quasi-krystaliczna. Ciecz można opisać jako zdefektowaną fazę krystaliczną (w sieci takiego kryształu występują puste miejsca-defekty). Badania rentgenograficzne dostarczają dowodów, że w cieczy istnieją obszary uporządkowania, przypominające sieć krystaliczną. Istnienie takich obszarów ma charakter dynamiczny. Czas ich życia jest krótki. Ulegają bardzo szybko zburzeniu, ale na ich miejscu powstają nowe, analogiczne uporządkowane zespoły.

Na rysunku 1 przedstawiono modele, ilustrujące różnice dotyczące uporządkowania, występujące między trzema stanami skupienia materii. W kryształach atomy, lub molekuły zajmują w przestrzeni ściśle określone pozycje. Znajdują się jednak w stanie ciągłego ruchu oscylacyjnego niezależnie od drgań wewnątrz-molekularnych. Liczba molekuł we wzbudzonych stanach oscylacyjnych rośnie wraz z temperaturą. Jeżeli w kryształach znajdzie się dostateczna liczba molekuł w stanie wzbudzenia, o takiej amplitudzie drgań, że będą zdolne do przemieszczenia (wywołania defektów), następuje topnienie.



**Rys. 1.** Modele dwuwymiarowe uporządkowania dla trzech stanów skupienia materii: a) ciało stałe, b) ciecz, c) gaz

Przejście od stanu ciekłego do gazowego związane jest z istnieniem pewnej liczby molekuł o energii wystarczającej do pokonania oddziaływań. W miarę wzrostu temperatury liczba takich molekuł rośnie, wzrasta więc prężność pary nad cieczą. Jeżeli prężność ta zrówna się z ciśnieniem zewnętrznym lub je przewyższy, dochodzi do wrzenia.

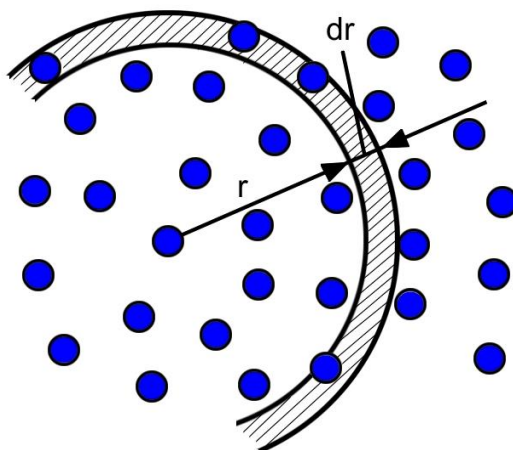
Podobieństwo cieczy i ciał stałych wyraża się niewielką różnicą gęstości obu stanów skupienia, podobną wartością ciepła właściwego i małą wartością ciepła i entropii topnienia. To świadczy nie tylko o podobnych odległościach między molekułami i zbliżonych wartości sił międzymolekularnych, ale także o podobieństwie w rozmieszczeniu atomów.

Wokół dowolnego atomu w cieczy występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu. Liczba atomów, których odległość od jednego z nich leży w granicach  $\langle r, r + dr \rangle$  (rys. 2) wzrasta proporcjonalnie do objętości warstwy sferycznej:  $dV = 4 \pi r^2 dr$ .

Tak samo wzrasta prawdopodobieństwo znalezienia atomu w tej warstwie. Funkcja rozkładu  $P(r)$  ma więc kształt określony równaniem:

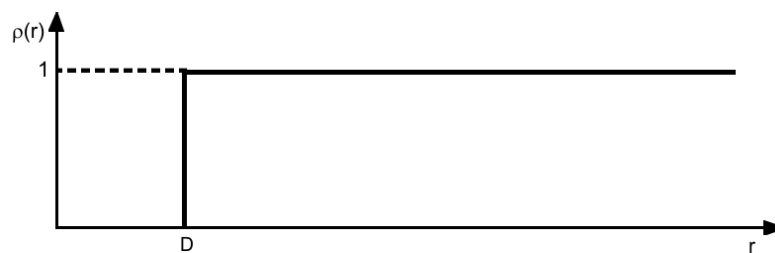
$$P(r) = 4 \pi r^2 \rho(r), \quad (2)$$

gdzie  $\rho(r)$  nazywamy radialną funkcją rozkładu układu atomów, która jest podstawowym pojęciem statystycznej teorii cieczy. Wartość tej funkcji określa prawdopodobieństwo tego, że jakikolwiek atom cieczy znajduje się w odległości od  $r$  do  $r + dr$ , liczonej od innego dowolnie wybranego atomu tej samej cieczy (rys. 2).



**Rys. 2.** Zależność funkcji  $P(r)$  od rozkładu radialnego

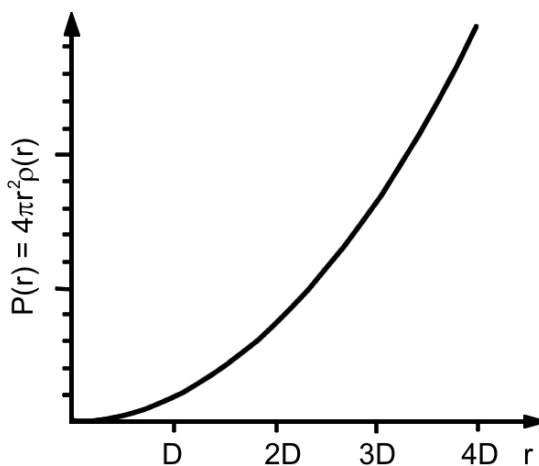
Gdy badany ośrodek charakteryzuje się całkowitym brakiem uporządkowania, wtedy tak zdefiniowane prawdopodobieństwo (1) nie zależy od wartości  $r$  i umownie przyjmuje się, że  $\rho(r) = 1$ . Wówczas radialna funkcja rozkładu  $\rho(r)$  ma kształt, jak na rysunku 3.



**Rys. 3.** Funkcja rozkładu radialnego  $\rho(r)$  dla gazu ( $D$  oznacza średnicę kul, które ilustrują model atomów w przestrzeni)

Dla gazu funkcja rozkładu  $P(r)$  w trójwymiarowej przestrzeni ma kształt przedstawiony na rysunku 4. Ilość atomów zawartych w warstwach leżących coraz dalej od wybranego atomu wzrasta w tym przypadku jak  $4\pi r^2$ , a więc wykres zależności (2) w funkcji  $r$  ma charakter paraboliczny.

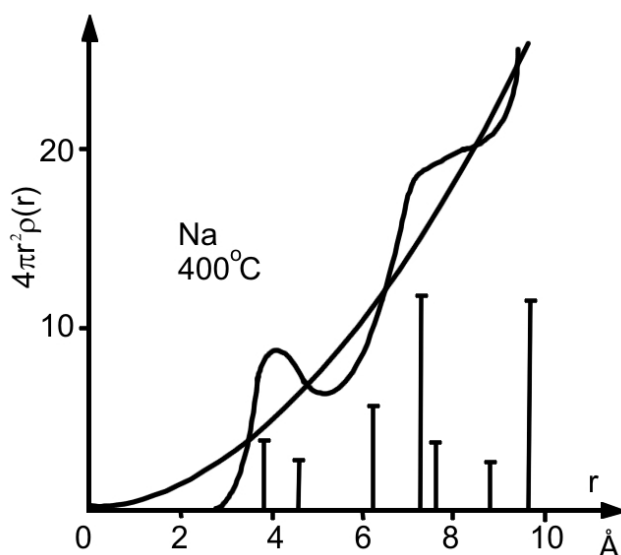
Uporządkowanie bliskiego zasięgu jest związane z upakowaniem molekuł w cieczy i ulega rozmyciu w miarę oddalania się od rozpatrywanej molekuly. Brak uporządkowania dalekiego zasięgu nadaje cieczy charakterystyczną dla niej płynność. Większość cieczy jest izotropowa – ich właściwości nie zależą od kierunku. Niezależne od kierunku są: opór elektryczny cieczy, jej przewodnictwo cieplne, prędkość światła, przechodzącego przez ciecz.



**Rys. 4.** Funkcja rozkładu  $P(r)$  dla gazu ( $D$  oznacza średnicę kul, które stanowią model atomów w przestrzeni)

Na rysunku 5 przedstawiono eksperymentalną funkcję rozkładu (dystrybucji) dla ciekłego sodu [35]. Na tym samym wykresie odcinkami pionowymi zaznaczono funkcję rozkładu w stanie stałym. Wysokość poszczególnych odcinków jest proporcjonalna do ilości atomów, jaka znajduje się w odległości  $r$  od atomu przyjętego jako początek

układu współrzędnych. Przy  $r \rightarrow 0$ ,  $\rho(r) \rightarrow 0$ , gdyż dwa atomy nie mogą być jednocześnie w jednym punkcie przestrzeni. Z analizy wykresu (rys. 5) wynika, że w stanie ciekłym zachowuje się uporządkowanie bliskiego zasięgu atomów, a zanika długozasięgowe. Granica między pojęciem cieczy i kryształu sprowadza się więc do ustalenia zasięgu uporządkowania, jaki przyjmiemy za kryterium rozróżniania cieczy od kryształu.



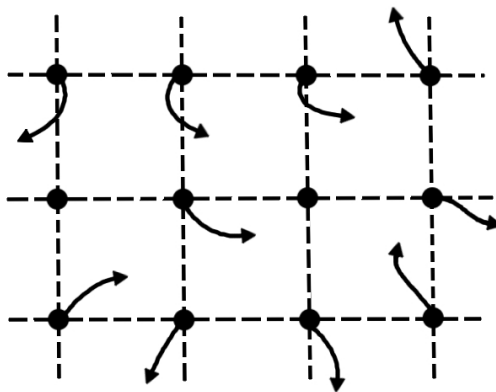
**Rys. 5.** Funkcja rozkładu (dystrybucji) dla ciekłego sodu w temperaturze 400°C

Pod pojęciem struktury cieczy rozumiemy statystycznie wyróżnione uporządkowanie w rozmieszczeniu atomów i molekuł, uwarunkowane ich naturą chemiczną i charakterem sił wzajemnego oddziaływania między nimi [31]. Opracowano struktury wielu cieczy jednoatomowych [35]. Zarówno w przypadku stopionego sodu, jak również potasu stwierdzono [36], że metale te zachowują swoją strukturę (sieć regularna typu I) nawet po ogrzaniu do temperatury wyższej o 300 °C od temperatury topnienia.

Debye zakładał wysoki stopień uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w granicach 1.0 – 2.0 nm (10.0 – 20.0 Å) [37]. Teoria quasi-kryształiczna Debye'a zakładała, że stan ciekły jest zbliżony do stałego stanu skupienia materii.

### 1.3. Drgania termiczne w ciekłach i czynniki temperaturowe

W miarę podwyższania temperatury atomy lub jony w siatce krystalicznej zaczynają zmieniać swoje położenia. W pewnym momencie następuje rozpad siatki krystalicznej (rys. 6) – zostaje osiągnięta temperatura topnienia. Jednak siły przyciągania są wystarczające do tego, aby molekuly utrzymywały się blisko siebie (rys. 6).



Rys. 6. Siatka krystaliczna w momencie rozpadu

Prędkości molekuł w cieczech są rzędu od  $10^4$  do  $10^5$  cm/s, a średnia droga swobodna wynosi tylko kilka angstromów. W cieczech czas między zderzeniami molekuł wynosi  $10^{-13}$  sekundy. W ciągu tego czasu molekula nie zdąży wykonać między zderzeniami ani jednego obrotu. Dlatego w cieczy rotacje są zahamowane [30].

Zainteresowanie ruchem cieplnym atomów w rentgenografii strukturalnej cieczy [38, 39] motywowane jest głównie tym, że ruch ten, towarzysząc nieodłącznie obserwowanym strukturom, istotnie wpływa na położenia atomów. Wartości średniego wychylenia z położenia równowagowego stanowią  $5\div 10\%$  odległości najbliższych atomów w temperaturze otoczenia [15]. Ze wzrostem temperatury ruchy termiczne zwiększają amplitudę oscylacji i libracji. Dla sieci kubicznych metali stwierdzono [40], że jeżeli amplituda oscylacji (drgań)  $A$  osiągnie około 0.2 części międzyatomowej odległości  $r$ , czyli  $A \approx 0.2 r$ , to następuje topnienie. Gdy amplituda kątowa libracji molekuł dookoła osi osiągnie pewną krytyczną wartość, molekuly stają się orientacyjnie nieuporządkowane lub rotują i kryształ doznaje przejścia fazowego.

Badania ciekłego bicykloheksylu w temperaturach 293 K i 363 K [41] wykazały, że uśrednione najmniejsze odległości wewnątrz-molekularne  $C_1 - C_2$ ,  $C_1 \cdots C_3$ ,  $C_1 \cdots C_4$  (dla  $\Delta T = 70 K$ ) zmniejszają się o wartość  $0.03 \text{ \AA}$ . Wahania międzyatomowych

odległości istotnie występują, a dopuszczalne odchylenie od wartości średnich zachodzi najczęściej w przedziale od  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  do  $\pm 0.03 \text{ \AA}$ .

Zastosowanie czynnika temperaturowego wynika z faktu, że drgania cieplne atomów powodują zmniejszanie się wartości atomowych czynników rozpraszania [42], a w konsekwencji osłabienie natężenia promieniowania rozproszonego. Ścisłe określenie czynnika temperaturowego, tak zwanego czynnika Debye'a – Wallera, jest możliwe jedynie w kryształach układu regularnego składającego się z atomów jednego rodzaju [43]. W przypadku analizy cieczy molekularnych możliwe jest stosowanie następującej formuły [44]:

$$T(2\Theta) = \exp \left[ -B \left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (3)$$

gdzie  $B \left( \frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2$  jest czynnikiem temperaturowym,  $B$  oznacza stałą zależną od oscylacji cieplnych atomów; wartość jej rośnie ze wzrostem temperatury.

Autorka w niniejszej rozprawie zastosowała zmodyfikowaną przez Drozdowskiego [45] molekularną funkcję Debye'a następującej postaci:

$$i_m(S) = \left[ \sum_{uc}^n \sum_{i \neq j}^n f_i f_j \exp \left( -\frac{\bar{u}_{ij}}{2} S^2 \right) \frac{\sin(S\bar{r}_{ij})}{S\bar{r}_{ij}} \right] \left[ \sum_j^n f_j(S) \right]^{-2}, \quad (4)$$

która opisuje natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przez pojedynczą molekułę. Sumowanie odbywa się po wszystkich atomach w molekułę,  $S$  jest wektorem falowym. W równaniu tym współczynnik  $\bar{u}_{ij}$  jest średnim pierwiastkiem kwadratowym odchylenia w odległości  $\bar{r}_{ij}$  między parami atomów  $\bar{u}_{ij} = \langle (\Delta \bar{r}_{ij})^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ , natomiast  $f_i$  oraz  $f_j$  są atomowymi czynnikami rozpraszania  $i$ -tego oraz  $j$ -tego atomu. Atomowe czynniki rozpraszania  $f$  były obliczane według formuły:

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

gdzie wartości  $a_i$ ,  $b_i$  oraz  $C$  są stabelaryzowane [46, 47].

Zmodyfikowana funkcja Debye'a (3) zawiera czynnik temperaturowy postaci:

$$T(2\Theta) = \exp\left(\frac{\bar{u}_{ij}}{2} S^2\right), \quad (6)$$

gdzie  $S$  oznacza wartość wektora falowego.

Do wyznaczenia średnich amplitud drgań różnych par atomów  $\bar{u}_{ij}$  badanych molekuł zastosowano empiryczną formułę Mastryukowa i Cyvina [48]. Na podstawie dużej liczby danych z dyfrakcji elektronowej Mastryukov i Cyvin podali następującą formułę na obliczanie wartości  $\bar{u}_{ij}$ :

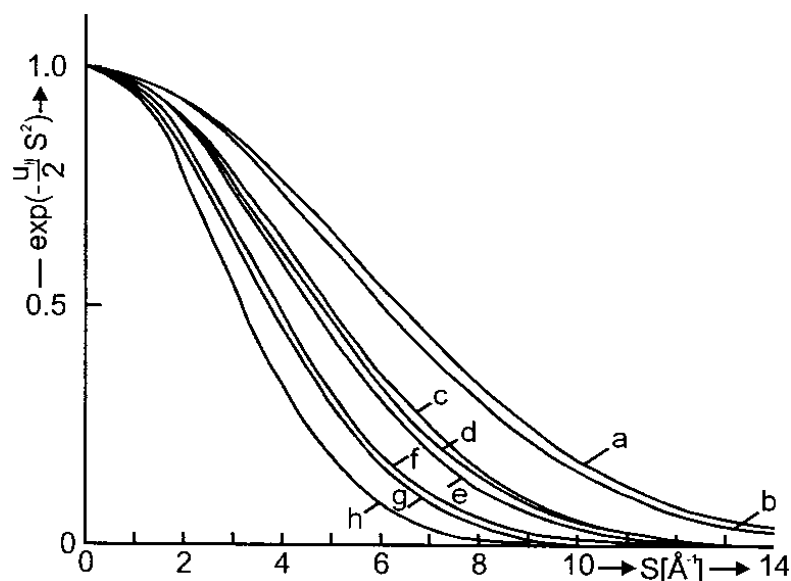
$$\bar{u}_{ij} = a + br + cr^2, \quad (7)$$

gdzie  $r$  jest międzyjądrową odległością w molekułe, natomiast  $a, b, c$  są stałymi, które wynoszą odpowiednio:  $a = 0.0013837$ ;  $b = 0.023398$ ;  $c = -0.000147$ .

Funkcja (4) uwzględnia więc fakt, że w obrębie  $n$ -atomowej molekuły atomy nie są ściśle w spoczynku, lecz drgają względem siebie.

Po raz pierwszy formuła (7) zastosowana została przez Drozdowskiego [45, 49] do analizy kątowych rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego na układach ciekłych.

Na rysunku 7 przedstawiono wykładnicze funkcje tłumienia o postaci:  $\exp\left(\frac{\bar{u}_{ij}}{2} S^2\right)$ , czyli wartości czynników temperaturowych, które zostały uwzględnione w analizie oddziaływań wewnątrzmolekularnych między parami atomów węgla w 1,4-dimetylobenzenie, który jest niedipolowym rozpuszczalnikiem w badanych roztworach.



Rys. 7. Czynniki temperaturowe dla następujących par atomów  $C-C$  i  $C\dots C$  w molekułe 1,4-dimetylobenzenu dla  $\bar{u}_{ij}$  równego: a – 1.40 Å, b – 1.54 Å, c – 2.40 Å, d – 2.55 Å, e – 2.79 Å, f – 3.85 Å, g – 4.33 Å, h – 5.87 Å [50].

#### 1.4. Równanie Braggów dla cieczy i wyznaczanie średnich parametrów strukturalnych dla fazy ciekłej

Ciecze molekularne różnią się od kryształów tym, że nie są zbudowane z komórek elementarnych, które powtarzają się periodycznie w przestrzeni. W cieczach nie występuje trójwymiarowa periodyczność struktury, więc pojęcie komórki elementarnej, w takim znaczeniu jak dla ciał krystalicznych, nie istnieje. Aperiodyczny charakter budowy wewnętrznej cieczy molekularnych sprawia, iż w materiałach tych łamana jest zasada translacji. Odmienność budowy wewnętrznej cieczy jest powodem interesujących właściwości fizycznych i chemicznych [27].

Funkcje rozkładów natężenia promieniowania rozproszonego, otrzymane przy zastosowaniu metod dyfrakcyjnych, są bezpośrednio związane z upakowaniem atomów i molekuł w materii miękkiej. Obrazy dyfrakcyjne dla cieczy i roztworów są źródłem informacji o najbliższym uporządkowaniu atomów i molekuł. Podstawowymi parametrami charakteryzującymi uporządkowanie bliskiego zasięgu są wartości najbliższych średnich odległości, określających promienie sfer koordynacyjnych, oraz średnia liczba molekuł wokół molekuły wybranej jako centrum w kolejnych sferach

koordynacyjnych. Promień pierwszej sfery koordynacyjnej jest najmniejszą średnią odległością międzymolekularną w cieczy [51].

Pierwsze przybliżenie określające międzyatomowe i międzymolekularne odległości dla badanych cieczy otrzymano z przekształconego równania Braggów.

Dla kryształów otrzymuje się wzór Braggów w postaci:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \Theta_{(hkl)}, \quad (8)$$

gdzie  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ , odpowiada rzędowi interferencji,  $\lambda$  jest długością fali,  $d_{(hkl)}$  jest odległością między płaszczyznami,  $\Theta_{(hkl)}$  – odpowiednim braggowskim kątem odbicia,  $h k l$  są to wskaźniki Millera [52]. Powyższe równanie nazywa się prawem Braggów lub też prawem Wulfa-Braggów. Z równania (8) możemy bardzo dokładnie wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe  $d_{(hkl)}$  w kryształach na podstawie pomiaru kąta braggowskiego odbicia  $\Theta_{(hkl)}$ , jeżeli znana jest długość fali promieniowania rentgenowskiego.

Dla cieczy wzór (8) sprowadza się do postaci [25, 53]:

$$n \lambda = 2 \bar{d} \sin \bar{\Theta}, \quad (9)$$

w którym  $\bar{d}$  odpowiada teraz średnim odległościom wewnątrz-molekularnym i międzymolekularnym, natomiast  $\bar{\Theta}$  jest średnim kątem Bragga.

Równanie Braggów jest jednym z równań opisujących, z pewnym przybliżeniem, średnie odległości występujące między atomami, grupami atomów lub między molekułami.

Analiza położenia maksimum na katowych funkcjach rentgenowskiego promieniowania rozproszonego i na radialnych funkcjach gęstości elektronowej pozwalają wyznaczyć następujące średnie parametry struktury cieczy:

a) najmniejszą odległość międzymolekularną, która jest promieniem pierwszej sfery koordynacyjnej [51, 53]:

$$R_1 = \frac{7.73}{S_{\max}} - c, \quad (10)$$

gdzie  $S_{\max}$  jest maksymalną wartością wektora rozpraszania, natomiast współczynnik  $c = 0.3$  jest poprawką na sferyczność molekuly.

Wartość 7.73 jest wartością maksymalną funkcji  $\frac{\sin(S\bar{r})}{S\bar{r}}$ ,  $\bar{r}$  jest średnią odległością między środkami sąsiadujących molekuł.

b) objętość sfery koordynacyjnej

$$\bar{V} = \frac{4}{3} \pi \bar{R}_1^3 \quad (11)$$

można uznać jako objętość komórki elementarnej w cieczy [51].

c) liczbę najbliższych sąsiadów w pierwszej sferze koordynacyjnej [30, 53]:

$$\bar{N}_1 = 6.2 \cdot \bar{R}_1^3 \frac{d}{M} - 2.5. \quad (12)$$

We wzorze tym  $\bar{R}_1$  jest promieniem pierwszej sfery koordynacyjnej obliczonym ze wzoru (10),  $d$  jest gęstością makroskopową cieczy wyrażoną w  $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ , a  $M$  - masa cząsteczkowa. Należy podkreślić, że wzór (12) jest tylko przybliżoną formułą [30].

d) odległość międzyatomową, korzystając z poprawionego równania Bragga [25]:

$$\bar{d} = 1.25 \cdot \bar{d}_{Bragga}. \quad (13)$$

e) współczynnik upakowania molekuł [54]:

$$\bar{k} = \bar{N} \cdot \frac{V^{inkr}}{\bar{V}_o^{\max}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

gdzie  $\bar{N}$  jest średnią liczbą molekuł w rozpatrywanej sferze koordynacyjnej,  $V^{inkr}$  jest objętością molekuly wyznaczoną z wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów w objętości ogólnej, zaś  $\bar{V}_o^{\max}$  – średnia objętość przypadająca na jedną molekułę obliczona ze wzoru [25]:

$$\bar{V}_o^{\max} = \frac{M}{(N_A \cdot 10^{-24})d}, \quad (15)$$

gdzie  $M$  jest masą cząsteczkową,  $d$  – gęstością makroskopową cieczy, natomiast  $N_A$  jest liczbą Avogadra o wartości  $6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Dla cieczy molekularnych współczynnik upakowania zawiera się w przedziale 0.51 – 0.68.

f) parametr porządku, czyli odległość na której znika uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł. Wyznaczenie granic rozmycia sfer koordynacyjnych w wyniku ruchu cieplnego molekuł praktycznie udało się na podstawie różnicowych funkcji rozkładów radialnych.

Prace G.W. Stewarta [55 – 58] doprowadziły do nowego spojrzenia na strukturę cieczy. Stewart wprowadził pojęcie zespołu cybotaktycznego w cieczach [58, 59 – 61]. W cieczy, która nie jest ciekłym kryształem, w temperaturze powyżej punktu topnienia, zdaniem Stewarta, występują niewielkie obszary, w których molekuły zajmują częściowo zorientowane położenie w przestrzeni. Przy czym obszary częściowego uporządkowanego ułożenia molekuł są nietrwałe i nie mają charakteru kryształów. Osobliwy, lokalny stan strukturalny, występujący w badanych cieczach, nazywa Stewart zespołem cybotaktycznym. Osobliwość takiej struktury polega na tym, że w cieczy występują grupy sąsiadujących ze sobą molekuł charakteryzujące się pewną wzajemną orientacją nie tracąc jednocześnie przy tym swojej ruchliwości.

A.F. Skryszewski oceniając koncepcję Stewarta struktury cieczy, zauważył: „hipoteza o obszarach cybotaktycznych nie jest sprzeczna ze współczesnymi poglądami na budowę cieczy, jeżeli przez te obszary rozumieć powstające i zanikające w wyniku fluktuacji grupy molekuł o więcej niż średnim stopniu uporządkowania” [30].

Prace Stewarta [58] oraz J.A. Prinsa i H. Petersena [62] oparte na dyfrakcji promieni rentgenowskich w cieczach, uzupełnione dyfrakcją neutronową [63] pozwoliły J.D. Bernalowi [64 – 66] określić pierwszą i drugą sferę koordynacyjną molekuł oraz skonstruować w 1963 roku modelowo geometryczne przybliżenia struktur prostych cieczy [67].

Do pierwszej sfery koordynacyjnej zaliczył Bernal obszar obejmujący liczbę równoważnych, najbliższych molekuł, czyli tak zwaną liczbę koordynacyjną molekuły centralnej. Natomiast drugiej sferze koordynacyjnej przyporządkował obszar zawierający najbliższe równoważne molekuły leżące na zewnątrz pierwszej sfery koordynacyjnej.

Prins wspólnie z Petersenem [62] pokazali funkcje natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (otrzymane drogą teoretycznych obliczeń) odpowiadające prostym typom uporządkowania molekularnego w cieczach: regularnego i heksagonalnego gęsto upakowanego, regularnego prostego i struktury diamentu.

## 2. Zarys teorii rozpraszania promieni rentgenowskich w cieczech i w roztworach

Informacje o strukturze cieczy molekularnych i ich roztworów są zawarte w wyznaczonych doświadczalnie zmianach natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego, które stanowią sumę wielu czynników aparaturowych i fizykalnych. Eksperymentalnie rejestruje się natężenie promieniowania rozproszonego  $I(\Theta)$  jako funkcję kąta rozpraszania (dyfrakcji)  $2\Theta$ , którą następnie przekształca się w interferencyjną funkcję amplitudy  $I(S)$ .

### 2.1. Wektor rozpraszania

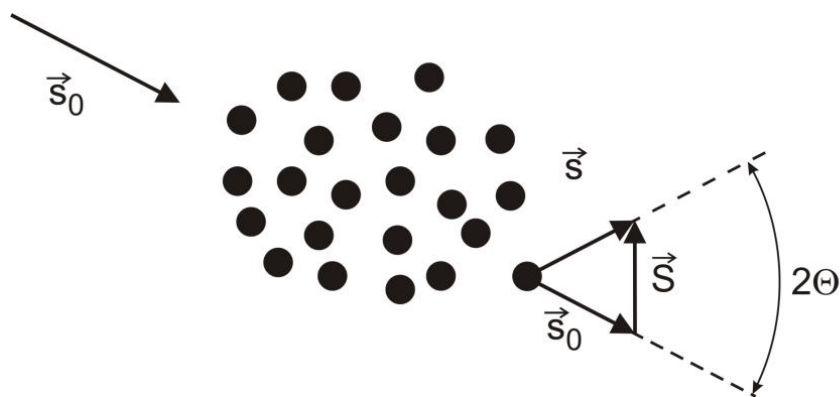
Promieniowanie rentgenowskie jest rozpraszane i pochłaniane przez materię. Te dwa zjawiska składają się na wypadkowe osłabienie wiązki przechodzącej przez materię, mierzone jako  $\frac{\mu}{\rho}$ . Rozpraszanie promieni rentgenowskich zachodzi we wszystkich kierunkach. Jeśli w wiązce przechodzącej nie ma promieniowania rozproszonego można je przyjmować za pochłonięte.

Rozpraszanie można podzielić na rozpraszanie spójne (długość fali pozostaje niezmienna) i niespójne (ze zmianą długości fali). Zjawiska te opisywane są masowymi współczynnikami rozpraszania.

Zdefiniujmy teraz wektor rozpraszania promieniowania w przestrzeni odwrotnej jako:

$$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0, \quad (16)$$

gdzie  $\vec{s}_0$  jest wektorem jednostkowym równoległym do wiązki padającej,  $\vec{s}$  – wektorem jednostkowym równoległym do wiązki ugiętej. Relacje pomiędzy tymi wektorami opisuje rysunek 8.



**Rys. 8.** Schemat rozpraszania promieniowania przez elektrony, na podstawie [54]

W przestrzeni odwrotnej fala elektromagnetyczna opisywana jest wektorem falowym  $\vec{s}$ , który z długością fali związany jest zależnością:

$$|\vec{s}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (17)$$

Wektor  $\vec{S}$  (rys. 8) stanowi podstawę trójkąta równobocznego o bokach utworzonych z wektorów  $\vec{s}$  i  $\vec{s}_0$  i kącie pomiędzy nimi  $2\theta$ . Wobec czego zachodzi równość:

$$\sin \theta = \frac{\frac{|\vec{S}|}{2}}{\frac{2\pi}{\lambda}}, \quad (18)$$

skąd otrzymujemy:

$$|\vec{S}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (19)$$

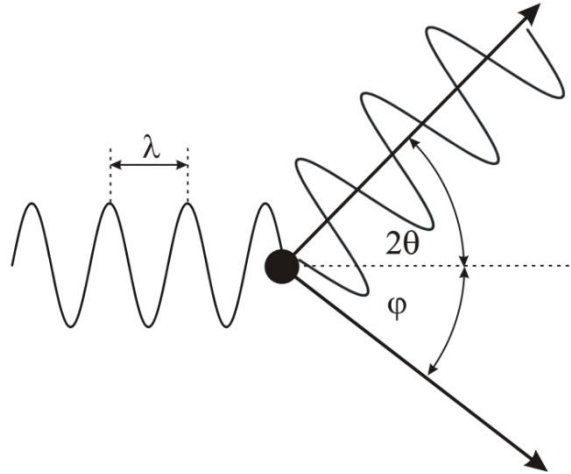
Z równania Braggów (9) wiemy, że:

$$\bar{d} = \frac{\lambda}{2 \sin \bar{\theta}}. \quad (20)$$

Z równań (19) i (20) otrzymujemy wyrażenie na wektor rozpraszania:

$$|\vec{S}| = \frac{2\pi}{\bar{d}}. \quad (21)$$

A. H. Compton założył, że rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego zachodzi na swobodnych lub słabo związanych elektronach oraz, że w momencie zderzenia elektron jest nieruchomy (rys. 9).



Rys. 9. Schemat rozpraszania Comptona

Zderzenie fotonu i elektronu jest zderzeniem sprężystym. Foton padający na nieruchomy elektron ma energię  $E_f = h\nu$  i pęd  $p_f = \frac{h\nu}{c}$ . Po zderzeniu foton zbacza o kąt  $2\theta$ , a elektron zostaje odrzucony o kąt  $\varphi$  od kierunku fotonu padającego. Część energii padającego fotonu zostaje przekazana elektronowi, tak więc energia fotonu po zderzeniu jest mniejsza i wynosi  $E' = h\nu'$ , a pęd  $p' = \frac{h\nu'}{c}$ . Natomiast elektron uzyskuje energię  $K = mc^2$  i pęd  $p_e = mv$ .

Korzystając z zasady zachowania pędu i zasady zachowania energii wyprowadzamy równania:

1. Z zasady zachowania pędu:

$$\begin{cases} p_f = p' \cos 2\theta + p_e \cos \varphi \\ p' \sin 2\theta = p_e \sin \varphi \end{cases}^2$$

$$\begin{cases} (p_f - p' \cos 2\theta)^2 = p_e^2 \cos^2 \varphi \\ p'^2 \sin^2 2\theta = p_e^2 \sin^2 \varphi \end{cases}$$


---


$$p_f^2 - 2p_f p' \cos 2\theta + p'^2 = p_e^2 \tag{22}$$

2. Z zasady zachowania energii:

$$\begin{aligned}E_f + m_0c^2 &= E' + K + m_0c^2 \\E_f &= E' + K.\end{aligned}\tag{23}$$

Rozwiązaniem powyższych układów równań jest:

$$\begin{aligned}\lambda' - \lambda &= 2 \frac{h}{m_0c} \sin^2 \theta \\ \Delta\lambda &= 2 \Lambda \sin^2 \theta.\end{aligned}\tag{24}$$

Na podstawie uprzednich równań możemy zapisać:

$$\lambda' = \lambda + 2 \Lambda \sin^2 \theta.\tag{25}$$

Wielkość  $2\Lambda \sin^2 \theta$  jest wielkością dodatnią, czyli:

$$\lambda' > \lambda.\tag{26}$$

W wyniku rozpraszania Comptona długość fali promieniowania rozproszonego jest zawsze większa od długości fali padającego promieniowania. Długość fali promieniowania rozproszonego zależy od kąta rozpraszania i długości fali padającej. Nie istnieje natomiast zależność między fazami fali pierwotnej i rozproszonej, dlatego rozpraszanie Comptona jest rozpraszaniem niespójnym.

## 2.2. Rozpraszanie przez pojedynczy elektron i atom

Padająca na elektron fala elektromagnetyczna wprawia go w ruch drgający wokół średniego położenia. Drgający elektron emituje falę elektromagnetyczną. Elektrony rozpraszają promieniowanie rentgenowskie we wszystkich kierunkach, jednak nie we wszystkich kierunkach promieniowanie to jest zgodne w fazie. Istnieją kierunki, dla których promienie rozproszone mają fazy przeciwne i ulegają wygaszeniu. Jeśli promienie rozproszone są zgodne w fazie wzmacniają się tworząc wiązkę rozproszoną. Promieniowanie rozproszone, jest więc pewną porcją energii wypromieniowanej przez elektron w wyniku wzbudzenia przez falę elektromagnetyczną.

Częstotliwość fali elektromagnetycznej jest stosunkiem prędkości światła do długości fali:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \quad (27)$$

Częstotliwość drgań wymuszonych jest równa częstotliwości padającej fali promieniowania, zatem promieniowanie rozproszone ma taką samą częstotliwość, co padające.

Jeśli częstotliwości fali padającej i fali rozproszonej są równe, to wobec stałości prędkości światła równe są też ich długości.

Natężeniem promieniowania nazywamy ilość energii, jaka w jednostce czasu przechodzi przez element powierzchni prostopadłej do kierunku padania wiązki. Według teorii J. J. Thomsona [68] natężenie wiązki rozproszonej przez pojedynczy elektron opisane jest wzorem:

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 2\theta}{r^2}, \quad (28)$$

gdzie  $r$  – odległość wiązki rozproszonej od rozpraszającego elektronu, a  $2\theta$  – kąt zawarty między kierunkiem rozpraszania promieni rentgenowskich i kierunkiem wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej.

Promieniowanie rentgenowskie jest rozpraszane we wszystkich kierunkach, a natężenie wiązki rozproszonej zależy od kąta rozpraszania.

We wzorze Thomsona  $m$  oznacza masę elektronu. Wzór ten dotyczy nie tylko rozpraszania na pojedynczym elektronie, ale może być zastosowany także do innych cząstek posiadających ładunek elektryczny. Jednakże pojedynczy elektron jest 1840 razy lżejszy od najlżejszego jądra (atomu wodoru), dlatego natężenie wiązki rozproszonej na takim jądrze jest  $1840^2 = 3.38 \cdot 10^6$  razy mniejsze niż na elektronie. Można zatem przyjąć, że rozpraszanie promieni rentgenowskich zachodzi wyłącznie na elektronach.

Ze wzoru (28) wynika, że natężenie promieniowania wiązki rozproszonej jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości wiązki od rozpraszającego elektronu. Natężenie promieniowania rozproszonego jest tym większe i mniejszy jest kąt rozpraszania  $2\theta$ .

Natężenie promieniowania rozproszonego zależy zarówno od kąta rozpraszania jak i od ilości elektronów w atomie. Ponieważ ciecze molekularne złożone są z różnych rodzajów atomów, czyli o różnych czynnikach atomowych, więc do opisu tych cieczy stosuje się średnią wartość czynnika atomowego przypadającą na jeden elektron. Warren wprowadził w 1969 roku [15] pojęcie zdolności rozpraszania jednego elektronu, którą można wyrazić wzorem:

$$f_{el}(S) = \frac{\sum_{m=1}^p f_m(S)}{\sum_{m=1}^p Z_m}, \quad (29)$$

gdzie  $f_m$  to atomowy czynnik rozpraszania, a  $Z_m$  jest liczbą elektronów w atomie  $m$ -tego rodzaju.

Badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez pojedyncze atomy przeprowadza się w silnie rozrzedzonych gazach. W gazach takich, gdy odległości międzyatomowe są kilkakrotnie większe od długości fali rozproszonego promieniowania przyjmuje się, że nie zachodzi interferencja i każdy atom rozprasza niezależnie.

Czynnikami rozpraszającymi w atomie są mocno związane elektrony lub elektrony słabo związane. Ze względu na występowanie tych dwóch rodzajów elektronów promieniowanie rozproszone może mieć tę samą długość, co promieniowanie padające na dany atom – dla elektronów mocno związanych lub w przypadku rozpraszania na słabo związanych elektronach, promieniowanie rozproszone ma zwiększoną długość fali. Zmiana długości fali ma związek z kątem rozpraszania (24).

Natężenie promieniowania, zarówno spójnego jak i niespójnego, zależy od ilości elektronów w atomie, czyli od liczby atomowej  $Z$  oraz od natężenia promieniowania padającego. Promieniowanie rentgenowskie rozpraszane jest bardzo słabo na atomach lekkich, czyli zawierających mniej elektronów.

Stosunek natężenia promieniowania rozproszonego przez atom do natężenia promieniowania rozproszonego przez elektron tegoż atomu przy tej samej długości fali promieniowania padającego nazywamy amplitudą atomową  $f$  wyrażoną wzorem:

$$f = \frac{A_{at}}{A_{el}}. \quad (30)$$

Amplituda atomowa rozpraszania informuje, ile razy amplituda fali rozproszonej przez atom jest większa od amplitudy fali rozproszonej na pojedynczym elektronie.

Wiadomo, że natężenie promieniowania wyraża ilość energii, jaka w jednostce czasu przechodzi przez element powierzchni prostopadłej do kierunku padania wiązki. Energia promieniowania jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy. Kwadrat amplitudy atomowej można wyrazić przez wyrażenie:

$$f^2 = \frac{I_{at}}{I_{el}}. \quad (31)$$

Przekształcając powyższe wyrażenie otrzymujemy:

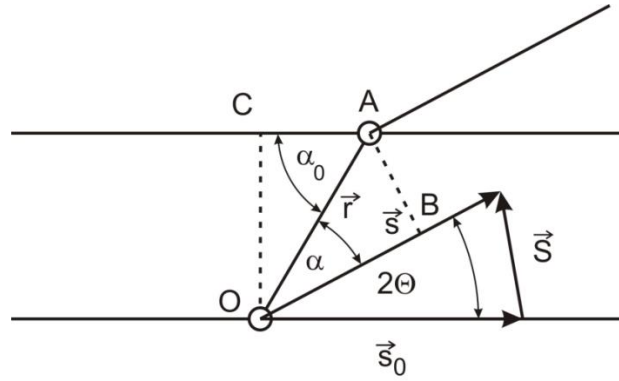
$$I_{at} = f^2 \cdot I_{el}. \quad (32)$$

### 2.3. Rozpraszanie przez molekulę dwuatomową i wieloatomową

W celu określenia natężenia fali powstałej w wyniku interferencji fal rozproszonych na dwóch atomach, należy zsumować fale rozproszone przez poszczególne atomy. Przeanalizujmy więc dwa identyczne atomy  $A$  i  $O$  odległe od siebie o wektor  $\vec{r}$  (rys. 10). Falę pierwotną opisuje wektor jednostkowy  $\vec{s}_0$ , natomiast falę rozproszoną – wektor  $\vec{s}$ .

Różnica dróg optycznych pomiędzy falą rozproszoną na atomie  $O$  i falą rozproszoną na atomie  $A$  wynosi  $\delta = OB - CA$ , czyli:

$$\begin{aligned} \delta &= OA \cdot \cos \alpha - OA \cdot \cos \alpha_0 \\ \delta &= r \cos \alpha - r \cos \alpha_0. \end{aligned} \quad (33)$$



**Rys. 10.** Rozpraszanie promieniowania przez molekułę dwuatomową, na podstawie [53]

Pomiędzy różnicą dróg  $\delta$ , a różnicą faz  $\varphi$  istnieje relacja:

$$\frac{\varphi}{\delta} = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (34)$$

Rozpatrujemy przestrzeń odwrotną opisywaną wektorem jednostkowym  $|\vec{s}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Stosunek różnicy faz  $\varphi$  do różnicy dróg  $\delta$  nazywamy wektorem falowym  $\vec{s}$ . Zatem różnica faz fali rozproszonej na atomie  $O$  i fali rozproszonej na atomie  $A$  wynosi:

$$\begin{aligned} \varphi &= s \cdot \delta \\ \varphi &= s \cdot (r \cos \alpha - r \cos \alpha_0) \\ \varphi &= s \cdot r \cos \alpha - s \cdot r \cos \alpha_0. \end{aligned}$$

Z definicji iloczynu skalarnego dwóch wektorów otrzymujemy:

$$\varphi = \vec{s} \cdot \vec{r} - \vec{s}_0 \cdot \vec{r} = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0).$$

Przy czym wektory  $\vec{s}$  i  $\vec{s}_0$  mają równą wartość. Różnica wektorów  $\vec{s} - \vec{s}_0$  jest wektorem rozpraszania  $\vec{S}$ , możemy zatem zapisać:

$$|\vec{S}| = |\vec{s} - \vec{s}_0|.$$

Ponieważ  $\sin \theta = \frac{1}{2} \frac{|\vec{S}|}{|\vec{s}|}$  otrzymujemy:

$$|\vec{S}| = 2|\vec{s}| \sin \theta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Równanie fali rozproszonej można zapisać w postaci:

$$\psi = f \cdot e^{i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r})} \quad (35)$$

$f$  – oznacza amplitudę atomową, a  $\omega$  – częstość kołową fali padającej.

Postać zespolona funkcji falowej wyraża się poprzez:

$$\psi^* = f \cdot e^{-i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r})}. \quad (36)$$

Iloczyn funkcji  $\psi$  i sprzężonej z nią funkcji  $\psi^*$  wynosi:

$$\begin{aligned} \psi^2 &= \psi \cdot \psi^* = f \cdot e^{i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r})} \cdot f \cdot e^{-i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r})} \\ \psi^2 &= f^2 \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-i\vec{S} \cdot \vec{r}} \cdot e^{-i\omega t} \cdot e^{+i\vec{S} \cdot \vec{r}} \\ \psi^2 &= f^2. \end{aligned} \quad ((37)$$

Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na jednym atomie jest równe kwadratowi amplitudy atomowej  $f$ . Ponieważ rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego zachodzi na dwóch atomach należy wziąć pod uwagę dwie funkcje falowe:

$$\psi_1 = f_1 \cdot e^{i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r}_1)}, \quad (38)$$

$$\psi_2 = f_2 \cdot e^{i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r}_2)} \quad (39)$$

oraz sprzężone do nich funkcje:

$$\psi_1^* = f_1 \cdot e^{-i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r}_1)}, \quad (40)$$

$$\psi_2^* = f_2 \cdot e^{-i(\omega t - \vec{S} \cdot \vec{r}_2)}, \quad (41)$$

gdzie  $\vec{r}_1$  i  $\vec{r}_2$  to wektory odległości atomów  $O$  i  $A$  od wybranego początku układu współrzędnych.

Aby określić natężenie fali powstałej w wyniku interferencji fal rozproszonych na dwóch atomach, należy znaleźć funkcję falową będącą złożeniem funkcji  $\psi_1$  i  $\psi_2$ .

Wypadkowa funkcja falowa przyjmuje postać:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \quad (42)$$

natomiast funkcja do niej sprzężona ma postać:

$$\psi^* = (\psi_1 + \psi_2)^* \quad (43)$$

Natężenie promieniowania rozproszonego na molekuie dwutomowej wynosi:

$$\psi^2 = \psi \cdot \psi^* = (\psi_1 + \psi_2) \cdot (\psi_1 + \psi_2)^*.$$

Podstawiając odpowiednie równania otrzymamy wyrażenie na natężenie promieniowania rozproszonego:

$$\psi^2 = f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 [e^{i\vec{S}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} + e^{-i\vec{S}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}] \quad (44)$$

$$\psi^2 = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos[\vec{S} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)], \quad (45)$$

gdzie  $(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$  to odległość międzyatomowa  $\vec{r}$ , a  $\Psi^2 = I$ . Natężenie promieniowania rozproszonego przez dwuatomową cząsteczkę będzie wynosić:

$$I = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos(\vec{S} \cdot \vec{r}). \quad (46)$$

Funkcja falowa promieniowania rozproszonego na cząsteczce wieloatomowej będzie sumą funkcji falowych promieniowania rozproszonego na poszczególnych atomach cząsteczki:

$$\psi = \sum_j^N \psi_j = e^{i\omega t} \sum_j^N f_j e^{-i\vec{S} \cdot \vec{r}}. \quad (47)$$

Funkcja sprzężona z funkcją  $\psi$  przyjmuje postać:

$$\psi^* = e^{-i\omega t} \sum_i^N f_i e^{i\vec{S} \cdot \vec{r}}. \quad (48)$$

Natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przez molekułę wieloatomową można wyrazić w postaci:

$$I = \psi \cdot \psi^* = \sum_j^N f_j^2 + 2 \sum_j^N \sum_l^N f_j f_l \cos(\vec{S} \cdot \vec{r}) \quad (49)$$

Aby otrzymać takie wypadkowe natężenie należy wyrażenie  $\cos(\vec{S} \cdot \vec{r})$  uśrednić po wszystkich możliwych położeniach i orientacjach w molekułę w danym czasie. Z definicji wartości średniej funkcji wiemy, że:

$$\overline{f(x)} = \int_a^b f(x) p(x) dx, \quad (50)$$

gdzie  $p(x)$  oznacza prawdopodobieństwo znalezienia funkcji  $f(x)$  w przedziale  $(a, b)$ .

Na podstawie definicji (50) można zapisać:

$$\overline{\cos(\vec{S} \cdot \vec{r})} = \int_0^\pi \cos(Sr \cos \alpha) p(\alpha) d\alpha, \quad (51)$$

gdzie  $p(\alpha)$  oznacza prawdopodobieństwo, że kąt zawarty pomiędzy wektorami  $\vec{S}$  i  $\vec{r}$  zawiera się w przedziale  $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ .

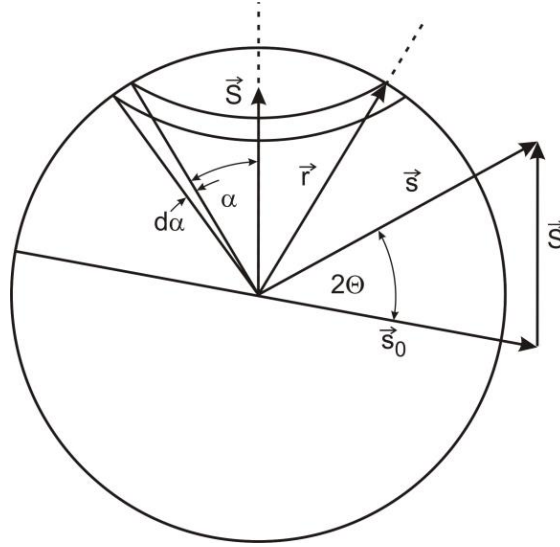
Przy założeniu, że rozkład prawdopodobieństwa ma symetrię kulistą, prawdopodobieństwo to jest równe stosunkowi pola powierzchni pasa kulistego o szerokości  $r d\alpha$  do całej powierzchni koła (rys. 11), czyli:

$$p(\alpha) d\alpha = \frac{2\pi r \sin \alpha \cdot r d\alpha}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha \quad (52)$$

$$\overline{\cos(\vec{S} \cdot \vec{r})} = \int_0^\pi \cos(Sr \cos \alpha) \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha. \quad (53)$$

Podstawiając  $\cos \alpha = t$  oraz  $-\sin \alpha d\alpha = dt$  i zmieniając granice całkowania ( $\cos 0 = 1; \cos \pi = -1$ ) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \cos(Sr \cos \alpha) \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha &= -\frac{1}{2} \int_1^{-1} \cos(Srt) dt = -\frac{1}{2} \frac{\sin(Srt)}{Sr} \Big|_1^{-1} = \\ &= -\frac{1}{2} \left[ -\frac{\sin Sr}{Sr} - \frac{\sin Sr}{Sr} \right] = \frac{\sin Sr}{Sr}. \end{aligned} \quad ((54))$$



**Rys. 11.** Schemat pomocniczy do obliczenia prawdopodobieństwa  $p(\alpha)$ , na podstawie [68]

Wracając do wyrażenia na natężenie promieniowania rozproszonego (49) otrzymujemy:

$$I = \sum_j^N f_j^2 + 2 \sum_j^N \sum_l^N f_j f_l \frac{\sin Sr}{Sr}. \quad (55)$$

W przypadku, gdy wszystkie atomy w molekuie są jednakowe, wtedy  $f_j = f_l = f$  i wyrażenie (55) można będzie zapisać:

$$I = Nf^2 + f^2 \sum_j^N \sum_l^N \frac{\sin Sr}{Sr}. \quad (56)$$

## 2.4. Zjawisko dyfrakcji rentgenowskiej na cieczech i roztworach

W ciałach bezpostaciowych, cieczech i gazach nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu, ale istnieje pewne lokalne uporządkowanie.

W przypadku rozpraszania promieni rentgenowskich w gazach możemy przyjąć, że każdy atom tego ośrodka rozprasza niezależnie od pozostałych. Założenie takie jest słuszne, gdy długość fali promieniowania jest znacznie mniejsza od odległości pomiędzy atomami. Z taką sytuacją mamy do czynienia w rozrzedzonych gazach i parach. W celu uzyskania wypadkowego natężenia promieniowania rozproszonego należy zsumować składowe natężenia promieni rozproszonych przez pojedyncze atomy. Jeśli rozpatrujemy gaz jednoatomowy to wypadkowe natężenie można uzyskać poprzez zsumowanie natężenia promieni rozproszonych na pojedynczym atomie we wszystkich możliwych jego położeniach w analizowanej objętości.

Dla gazów wieloatomowych, cieczy i bezpostaciowych ciał stałych nie możemy zaniedbać interferencji promieniowania rozproszonego [19].

Promieniowanie rentgenowskie rozprasza się na całych powłokach elektronowych, a nie na atomach punktowych, jak to założono przy wyprowadzeniu (55). Wobec tego należy uwzględnić ciągły rozkład ładunku w atomie i sumowanie zastąpić całkowaniem.

Jeśli wszystkie atomy są jednakowe i jest ich  $N$ , to w drugim członie wyrażenia (55) zniknie podwójne sumowanie, ponieważ dla  $j = l$  mamy  $N$  członów.

Wówczas wyrażenie (55) możemy zapisać jako:

$$I = Nf^2 + Nf^2 \sum_j^N \frac{\sin Sr}{Sr}$$
$$I = Nf^2 \left[ 1 + \sum_j^N \frac{\sin Sr}{Sr} \right]. \quad (57)$$

Ponieważ rozkład atomów wokół dowolnie obranego atomu centralnego jest ciągły, sumowanie we wzorze (57) można zastąpić całkowaniem, uwzględniając radialną funkcję gęstości elektronowej. Po raz pierwszy przekształcenia tego dokonali F. Zernike i J.A. Prins [8] otrzymując:

$$I = Nf^2 \left[ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right], \quad (58)$$

gdzie  $\rho(r) = \frac{N}{V}$  jest średnią gęstością atomową w jednostce objętości w odległości  $r$  od rozpraszającego elektronu. Wyrażenie  $4\pi r^2 \rho(r)$  określa liczbę atomów zawartych w warstwie kulistej o promieniu  $r$  i grubości  $dr$ , a  $R$  jest promieniem rozpatrywanej próbki (rys. 2).

Do równania (58) wprowadźmy wyrażenie:

$$4\pi\rho_0 \int_0^\infty r^2 \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \quad (59)$$

gdzie  $\rho_0$  jest średnią liczbą atomów w jednostce objętości. Zamieniając granice całkowania od 0 do  $\infty$ , otrzymujemy:

$$I = Nf^2 \left[ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Sr}{Sr} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right]. \quad (60)$$

Wartość całki (59) jest bliska zeru dla szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Wyrażenie (60) możemy przedstawić zatem następująco:

$$I = Nf^2 \left[ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right]. \quad (61)$$

Przekształcając równanie (61) dostajemy:

$$\begin{aligned} \frac{I}{Nf^2} - 1 &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \{\rho(r) - \rho_0\} \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \\ S \left( \frac{I}{Nf^2} - 1 \right) &= \int_0^\infty 4\pi r \{\rho(r) - \rho_0\} \sin S r dr. \end{aligned} \quad (62)$$

Oznaczmy wyrażenie  $\frac{I}{Nf^2} - 1 = i(S)$ . Teraz wzór (61) będzie miał postać:

$$S \cdot i(S) = \int_0^{\infty} 4\pi r \{\rho(r) - \rho_0\} \sin Srd r. \quad (63)$$

Otrzymano w ten sposób całkowite równanie Fouriera, którego ogólną postać można przedstawić jako:

$$f(S) = \int_0^{\infty} \phi(r) \cdot \sin Srd r. \quad (64)$$

Można je transformować zgodnie z całkowym twierdzeniem Fouriera według wzoru:

$$\phi(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(S) \cdot \sin Srd S. \quad (65)$$

Na podstawie transformaty Fouriera (65) wyrażenie (63) przyjmie postać:

$$4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin Srd S,$$

co po obustronnym pomnożeniu przez  $r$  daje:

$$4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin Srd S \quad (66)$$

i dalej:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S \cdot i(S) \cdot \sin Srd S. \quad (67)$$

Równanie (67) jest fundamentalnym równaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej, umożliwiającym wyznaczenie przebiegu radialnej funkcji gęstości elektronowej  $\rho(r)$  w zakresie argumentu  $0 < \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$ . Równanie to po raz pierwszy wprowadzili Warren i Gingrich [69].

W przypadku ciał składających się z różnych atomów mamy do czynienia z różną zdolnością ich rozpraszania, dlatego w rozważaniach należy uwzględnić efektywną liczbę rozpraszających elektronów w atomie  $m$ :

$$K_m(S) = \frac{f_m(S)}{f_{el}(S)}, \quad (68)$$

gdzie  $f_m(S)$  jest zdolnością rozpraszania atomów, z których zbudowana jest substancja, a  $f_{el}(S)$  to zdolność rozpraszania pojedynczego elektronu.

Zdolność rozpraszania jednego elektronu  $f_{el}(S)$ , wyrażoną wzorem (29), możemy zapisać również w następujący sposób:

$$f_{el}(S) = \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2 + \dots + n_m f_m}{n_1 Z_1 + n_2 Z_2 + \dots + n_m Z_m}. \quad (69)$$

Wszystkie powyższe wyrażenia są funkcją  $S$ , więc należało dokonać uśrednienia wielkości  $K_m(S)$ . Otrzymujemy wówczas średnią efektywną liczbę elektronów w atomie:

$$\bar{K}_m = \frac{1}{S_2 - S_1} \int_{S_1}^{S_2} K_m dS. \quad (70)$$

Granice całkowania wynikają z przedziału określoności krzywych natężeń i są ściśle zdeterminowane początkiem i końcem pomiaru fizycznego. Równanie (67) można więc zapisać w postaci:

$$4\pi r^2 \sum_m^N \bar{K}_m \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_m^N \bar{K}_m \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot \sin Sr dS. \quad (71)$$

Jest to równanie Warrena – Kruttera – Morningstara [10]. W równaniu tym  $\rho(r)$  jest szukaną funkcją rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla danego układu molekularnego, a  $r$  odległością międzyelektronową. Do wzoru (71) wprowadza się czynnik zbieżności, typu czynnika temperaturowego  $\exp(-\alpha^2 S^2)$ , aby usunąć błędne oscylacje na radialnych funkcjach rozkładu, które powstają w wyniku ograniczonego zakresu pomiarowego wektora falowego [45, 49 – 50]. Wartość  $\alpha$  dobierano w ten sposób, aby otrzymać najlepszą zgodność między eksperymentalnymi i teoretycznymi funkcjami radialnymi. Wartość współczynnika  $\alpha$  występująca w całce

$\frac{2r}{\pi} \int_{S_1}^{S_2} S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2) \sin(Sr) dS$  wynosi 0.03 [51]. Warto zauważyć, że czynnik  $\exp(-\alpha^2 S^2)$  ma sens fizyczny: opisuje wychylenia z położeń równowagowych całych molekuł (ruchy oscylacyjne i libracyjne) [53].

Średnia liczba elektronów zawartych w jednostce objętości  $\bar{\rho}_0$ , wyrażona jest wzorem:

$$\bar{\rho}_0 = \frac{N_A \cdot 10^{-24} \cdot d}{M} \sum_m^N \bar{K}_m, \quad (72)$$

gdzie  $N_A = 6,0227 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$  jest liczbą Avogadro,  $d$  to gęstość makroskopowa cieczy

wyrażona w  $\frac{g}{cm^3}$ , natomiast  $M$  jest masą cząsteczkową  $\left[ \frac{g}{mol} \right]$ .

Funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej  $4\pi r^2 \sum_m^N \bar{K}_m \rho(r)$  można wyrazić jako sumę krzywych rozkładu normalnego Gaussa [70]. Gęstość prawdopodobieństwa w rozkładzie normalnym wyraża się wzorem:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (73)$$

gdzie  $m$  jest wartością średnią (oczekiwaną), a  $\sigma^2$  to wariancja. Odchylenie standardowe wartości oczekiwanej wyznaczamy jako pierwiastek kwadratowy wariancji.

Funkcję rozkładu radialnego można również przedstawić następująco [53]:

$$4\pi r^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \bar{K}_j \bar{\rho}_k(r) = \sum_{j,k} \frac{2\bar{K}_j \bar{K}_k}{\sqrt{\pi\sigma_j \sigma_k}} \cdot \exp\left[-\frac{(r-r_{jk})^2}{\sigma_j \sigma_k}\right], \quad (74)$$

gdzie  $r_{jk}$  jest odległością pomiędzy parami atomów  $j$  oraz  $k$ , wartości  $\sigma_{jk}$  to odchylenia standardowe atomów, które można wyrazić w funkcji promieni kowalencyjnych, a mianowicie odchylenie standardowe jest trzecią częścią promienia kowalencyjnego molekuły, których wartości dla atomów wchodzących w skład badanych związków zebrano w tabeli 3 [53, 71].

W tabeli tej podane są także wartości promieni van der Waalsa atomów badanych molekuł.

**Tabela 3**  
Promienie kowalენტne i promienie van der Waalsa wybranych atomów

Atom	Promień kowalენტny [Å]	Promień van der Waalsa [Å]
H	0.300	1.0 – 1.2
O	0.650	1.40
N	0.700	1.50
C	0.771	1.80
Cl	0.990	1.80

Promienie van der Waalsa uwzględniają oddziaływanie odpychania chmur elektronowych kowalencyjnie związanych atomów. Natomiast promienie kowalენტne ukazują najmniejszą odległość na jaką może zbliżyć się inny atom do określonego atomu. Dwa atomy mogą się zbliżyć na odległość nie mniejszą niż suma ich promieni kowalენტnych. Pauling uważa, że promienie van der Waalsa przewyższają promień kowalენტny o 0.8 Å, co z dokładnością  $\Delta r = 0.25 \text{ Å}$  zgadza się z danymi dla atomów molekuł tworzących badane ciecze. Dalsze badania wykazały jednak, że wielkość promienia van der Waalsa zależy od kierunku wiązania.

Dobierając odpowiednio wartości odległości międzyjądrowych  $r_{jk}$  można doprowadzić do dopasowania teoretycznej funkcji Gaussa z doświadczalną funkcją rozkładu radialnego.

### 3. Cele i zakres pracy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest struktura ciekłych roztworów dwuskładnikowych, czyli uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł w roztworach. Poznanie struktury roztworów było możliwe dzięki zastosowaniu metody dyfrakcji promieni rentgenowskich.

W szerokokątowej dyfrakcyjnej analizie rentgenostrukturalnej podstawą do poznania lokalnych zespołów o częściowym uporządkowaniu wewnętrznym były funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej wraz z funkcjami normującymi dane eksperymentalne i oceną niepewności pomiarowych oraz obliczeniowych. Z funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej otrzymano wynik sumaryczny

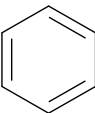
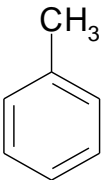
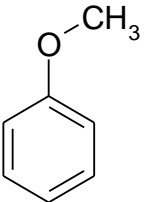
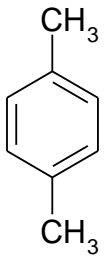
wszystkich średnich odległości wewnątrz- i międzymolekularnych, upakowania i orientacji molekuł w przestrzeni. Poprzez analizę modeli struktur molekuł i ich prostych zespołów, uzupełnioną dodatkowymi danymi z pomiarów przeprowadzonych innymi metodami, określono wpływ lokalnych zespołów o wyższej symetrii na zwiększenie symetrii uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł w strukturze cieczy i roztworów. Metodą tą otrzymano najbardziej prawdopodobne modele zespołów realnych struktur, w których sieć trójwymiarowa, periodyczna, dalekiego zasięgu została sprowadzona do aperiodycznej sieci węzłowej [27, 32], charakteryzującej się występowaniem uporządkowania atomowo-molekularnego bliskiego zasięgu.

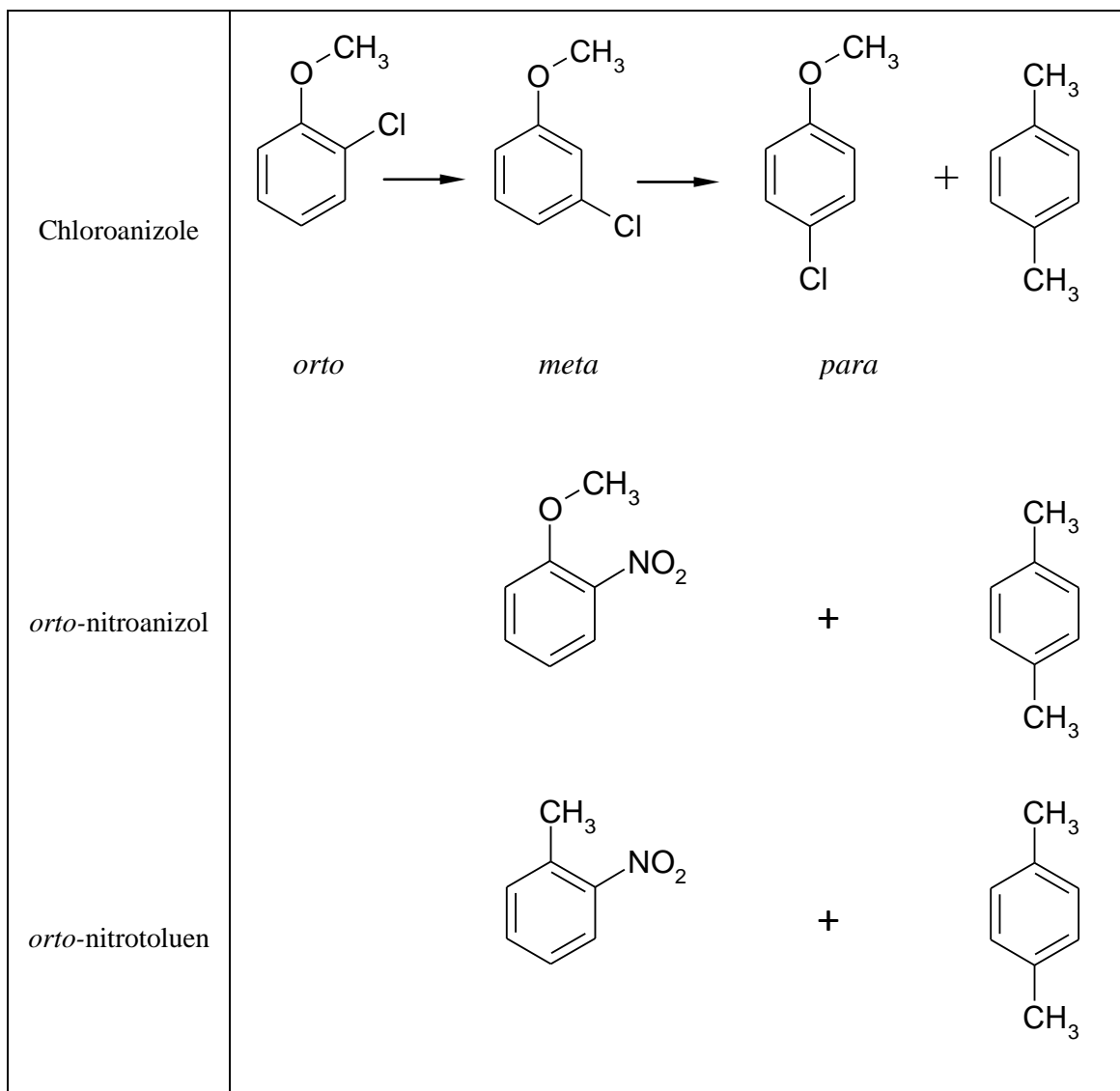
### 3.1. Koncepcja rentgenostrukturalnych badań roztworów pochodnych anizolu i toluenu

Zasadniczym celem niniejszej pracy było zbadanie lokalnej struktury wybranych dwuskładnikowych ciekłych roztworów (tab. 4) metodą dyfrakcji monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego przy zastosowaniu analizy Fouriera. Z tabeli 4 wynika, że obiektem badań były dwupodstawione pochodne benzenu należące do węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych [72]. Badane związki organiczne zawierały następujące grupy funkcyjne:  $-OCH_3$ ,  $-NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $-Cl$ .

Tabela 4

Idea rentgenowskiej analizy strukturalnej roztworów chloropochodnych anizolu oraz nitropochodnych toluenu i anizolu w 1,4-dimetylobenzenie

Ciecze bazowe			
			
Benzen	Toluen	Anizol	<i>para</i> -ksylen



Przeprowadzona analiza numeryczna funkcji szerokokątowego rozpraszania prowadziła do obliczenia parametrów lokalnego uporządkowania. Stosując metodę szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i wyniki z analizy Fouriera wyznaczono:

- ilościowe parametry struktury cieczy i ich roztworów,
- najbardziej prawdopodobne wzajemne ułożenia i orientacje molekuł badanych cieczy i roztworów,
- najprostsze konfiguracje molekularne.

Wyznaczone średnie parametry strukturalne stanowiły podstawę w ustaleniu rozmiarów sfer koordynacyjnych oraz średnich liczb koordynacyjnych molekuł w zakresie odległości do 20 Å. Równocześnie określono możliwość stosowalności

zmodyfikowanego równania Warrena, Kruttera i Morningstara w metodzie szerokokątowej do analizy badanych układów molekularnych.

W przypadku cieczy i roztworów nie można posługiwać się pojęciem sieci przestrzennej, istotnym dla kryształów. Stąd też informacje o strukturze, jakie uzyskuje się na podstawie obrazów dyfrakcyjnych dla cieczy i roztworów, wynikają z modelowych interpretacji teoretycznych [73].

Stopień wewnętrznego uporządkowania w pierwszej sferze koordynacyjnej badanych cieczy i ich roztworów przedstawiono za pomocą modeli van der Waalsa molekuł, które pozwoliły uwzględnić zarówno ich kształt, orientacje i ułożenia, jak również upakowanie.


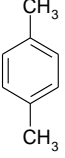
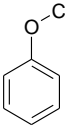
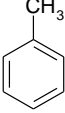
Metoda badań oddziaływań międzymolekularnych, zastosowana w rozprawie, opiera się na wykorzystaniu metody redukcji Mozzi i Warrena [16] do interpretacji eksperymentalnych kątowych rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego. Metoda Mozzi i Warrena została po raz pierwszy zastosowana dla ustalenia struktury molekuł chloropochodnych anizolu i nitropochodnych toluenu i anizolu.

### **3.2. Fizykochemiczne właściwości badanych cieczy i ich roztworów**

Jako niedipolowe ciecze testowe do badań wybrano benzen, który stanowił osnowę wszystkich badanych cieczy i ich roztworów oraz 1,4-dimetylobenzen (*para*-ksylen), pełniący rolę rozpuszczalnika (tab. 4). Natomiast dipolowymi cieczami wzorcowymi były metylobenzen (toluen) i anizol, które stanowiły podstawowy szkielet strukturalny w badaniach roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenu (tab. 4). Właściwości fizykochemiczne cieczy wzorcowych zebrano w tabeli 5.

**Tabela 5**

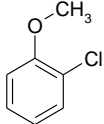
Podstawowe właściwości fizykochemiczne cieczy wzorcowych ( $d$  – gęstość makroskopowa,  $M$  – masa cząsteczkowa,  $T_t$  – temperatura topnienia,  $T_w$  – temperatura wrzenia)

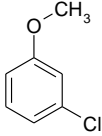
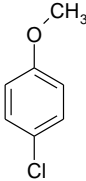
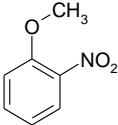
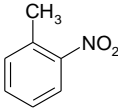
Ciecze wzorcowe	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	$d$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	$M$ [ $\frac{g}{mol}$ ]	$T_t$ [°C]	$T_w$ [°C]
Benzen	$C_6H_6$		0.874	78.11	5	80
<i>para</i> -ksylen	$C_6H_4-(CH_3)_2$		0.866	106.17	13	183
Anizol	$C_6H_5-OCH_3$		0.995	108.14	-37	154
Toluen	$C_6H_5-CH_3$		0.865	92.14	-93	111

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki rentgenostrukturalnych badań anizolu, toluenu, *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu, nitroanizolu i nitrotoluenu oraz roztworów tych cieczy w 1,4-dimetylobenzenu. Badano rozkłady kątowe monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ;  $\Delta\lambda = 0.00027 \text{ \AA}$ ) w cienkich warstwach cieczy i ich roztworów. Właściwości fizykochemiczne chloropochodnych anizolu i nitropochodnych anizolu oraz toluenu przedstawia tabela 6.

**Tabela 6**

Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych chloropochodnych anizolu i nitropochodnych anizolu i toluenu ( $d$  – gęstość makroskopowa,  $M$  – masa cząsteczkowa,  $T_t$  – temperatura topnienia,  $T_w$  – temperatura wrzenia)

Ciecze czyste	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	$d$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	$M$ [ $\frac{g}{mol}$ ]	$T_t$ [°C]	$T_w$ [°C]
<i>orto</i> -chloroanizol	$C_6H_4-O-CH_3-Cl$		1.123	142.585	-	195
<i>meta</i> -chloroanizol	$C_6H_4-O-CH_3-Cl$		1.164	142.585	-	193

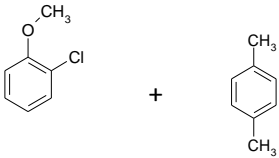
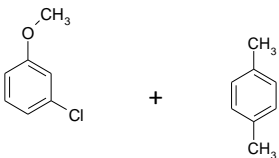
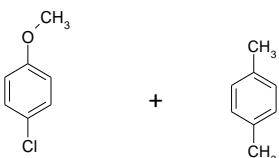
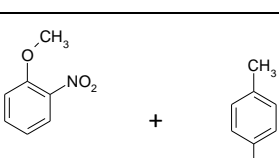
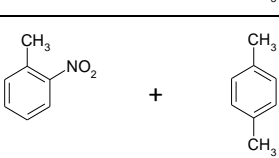
						
<i>para</i> -chloroanizol	$C_6H_4-O-CH_3-Cl$		1.164	142.585	-18	198
<i>orto</i> -nitroanizol	$C_6H_4-O-CH_3-NO_2$		1.254	153.14	9	273
<i>orto</i> -nitrotoluen	$C_6H_4-CH_3-NO_2$		1.163	137.138	-4	225

Wzory sumaryczne i strukturalne badanych roztworów chloropochodnych i nitropochodnych anizolu oraz nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenie przedstawia tabela 7.

**Tabela 7**

Zestawienie badanych 10% roztworów chloro- i nitropochodnych anizolu oraz nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenie

10% roztwory	Wzory sumaryczne	Wzory strukturalne
--------------	------------------	--------------------

<i>orto</i> -chloroanizol + + 1.4-dimetylobenzen	$C_6H_4-O-CH_3-Cl + C_6H_4-(CH_3)_2$	
<i>meta</i> -chloroanizol + + 1.4-dimetylobenzen	$C_6H_4-O-CH_3-Cl + C_6H_4-(CH_3)_2$	
<i>para</i> -chloroanizol + + 1.4-dimetylobenzen	$C_6H_4-O-CH_3-Cl + C_6H_4-(CH_3)_2$	
<i>orto</i> -nitroanizol + + 1.4-dimetylobenzen	$C_6H_4-O-CH_3-NO_2 + C_6H_4-(CH_3)_2$	
<i>orto</i> -nitrotoluen + + 1.4-dimetylobenzen	$C_6H_4-CH_3-NO_2 + C_6H_4-(CH_3)_2$	

Badane ciecze o czystości 99% były zakupione z firm: *Aldrich-Chemie* (Niemcy) i *Fluka* (Szwajcaria).

Ciecłe chloroanizole i nitropochodne anizolu i toluenu oraz ich roztwory ciecłe nie były dotychczas badane metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

### 3.3. Badane ciecze czyste i ich roztwory w świetle literatury

Niniejsza praca przedstawia po raz pierwszy rezultaty rentgenowskich badań strukturalnych *orto*-nitroanizolu i *orto*-nitrotoluenu w fazie ciekłej i stanowi uzupełnienie informacji o ich strukturze uzyskanych metodą Kerra i Cottona – Moutona [74 – 82].

Badania efektu Kerra w ekstremalnie rozcieńczonych roztworach cieczy zawierających grupy  $-NO_2$  pokazały [83], że molekuly *orto*-nitrotoluenu i *meta*-nitrotoluenu wykazują niewielkie różnice struktury elektronowej i w zjawiskach orientacji molekularnej zachowują się analogicznie jak nitrobenzen.

Badania efektu Cottona – Moutona w chlorowcowych pochodnych anizolu prowadzą do wniosku, że najmniejszą anizotropię optyczną ma molekula anizolu. Spośród trzech pochodnych anizolu: *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu, największą anizotropię optyczną wykazuje *para*-chloroanizol [84], co uzasadnia maksymalną wartość stałej Cottona – Moutona dla tej cieczy:  $C = 1.72 \cdot 10^{-14} A^{-2} m$ .

Prace nad rozwojem metod rentgenowskiej analizy strukturalnej pozwalających na rozszyfrowanie struktury roztworów ciekłych mogą być stymulatorem badań nad mechanizmami oddziaływań międzymolekularnych. Poznanie aranżacji przestrzennych (ułożeń i orientacji) molekuł umożliwi dokładniejsze wyjaśnienie wielu procesów chemicznych zachodzących w roztworach. Współczesne wyniki badań komputerowej symulacji procesów fizykochemicznych (Molecular Modelling) [85] wymagają eksperymentalnej weryfikacji metodami dyfrakcji rentgenowskiej.

## 4. Struktura elektronowa badanych związków aromatycznych i oddziaływania międzymolekularne w roztworach

Podstawowymi jednostkami materii są cząstki elementarne, atomy i molekuly. Pojęcie molekuly znane jest od 1860 roku [86]. Oddziaływanie pomiędzy atomami nazwano wiązaniem chemicznym. Poznanie molekularnej budowy cieczy silnie wiąże się z teorią wiązania atomowego [87]. Atomy bowiem dążą do takiego połączenia, które odpowiada trwałości powłoki elektronowej. Jest to możliwe dzięki uwspólnieniu

elektronów zewnętrznych powłok elektronowych atomów. Powstaje w ten sposób wiązanie walencyjne.

W pojedynczym atomie elektron znajduje się pod wpływem tylko jednego jądra. Gdy natomiast dwa atomy zbliżą się do siebie elektron ten ulega też wpływowi drugiego jądra. Takie wzajemne oddziaływanie dwóch atomów prowadzi do przegrupowania elektronów na powłokach elektronowych. Teoria orbitali molekularnych zakłada, że elektrony w molekuale mogą się poruszać w obrębie całej molekuly, jako całości. Natomiast teoria wiązania walencyjnego zakłada jedynie uwspólnienie elektronów walencyjnych, a nie wszystkich elektronów.

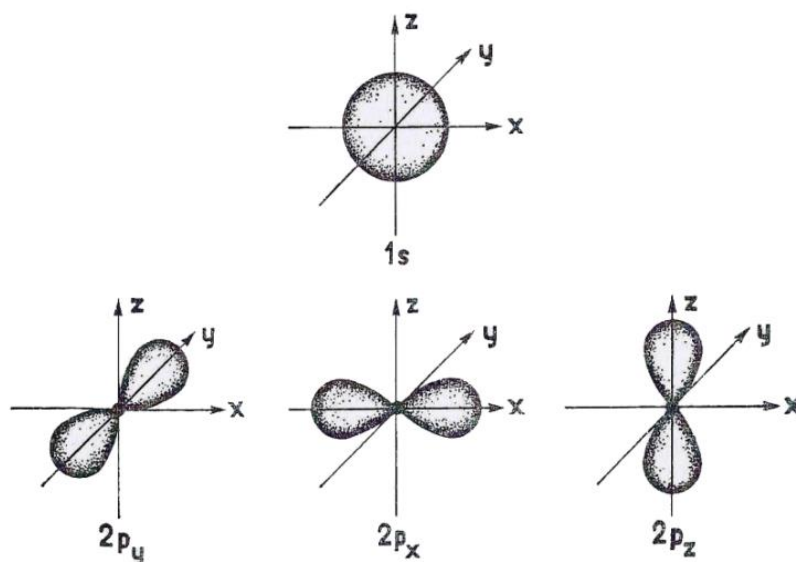
#### 4.1. Orbitale elektronowe a wiązania chemiczne

Mechanika kwantowa uzasadniła pojęcie liczb kwantowych, wprowadziła pojęcie orbitali elektronowych w atomach i pojęcie chmury elektronowej (chmury ładunku). Orbital jest wielkością matematyczną, która opisuje stan energetyczny elektronu w atomie lub molekuale. Wyrażamy go za pomocą funkcji falowej  $\Psi$  otrzymanej z rozwiązania równania Schrödingera. Wartość liczbowa funkcji falowej  $\Psi$  może być zarówno dodatnia, jak i ujemna.

Chmura elektronowa wskazuje na przestrzenny rozkład gęstości elektronowej w atomie lub molekuale i jest funkcją  $\Psi^2$ . Wartość liczbowa  $\Psi^2$  jest zawsze dodatnia niezależnie od znaku  $\Psi$ . Przestrzenny rozkład orbitalu  $\Psi$  nazywamy jego konfiguracją, natomiast przestrzenny rozkład chmury ładunku nazywamy jej kształtem. Według Heisenberga funkcja  $\Psi^2$  ma charakter statystyczny i wyraża prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w określonym obszarze przestrzeni.

Orbitale elektronowe oznaczamy literami  $s, p, d, f$ . Orbital  $s$  jest zawsze kulisto-symetryczny, czyli we wszystkich kierunkach w danej odległości od jądra prawdopodobieństwo znalezienia elektronu (gęstość chmury elektronowej) jest zawsze jednakowe. Dlatego też orbital  $s$  ma charakter bezkierunkowy (rys. 12). Orbitale  $s$  różnią się między sobą jedynie długością promienia, który wzrasta ze wzrostem głównej liczby kwantowej  $n$  (energia danego elektronu zależna jest od  $n$ ). Wynika z tego, że promień orbitalu  $2s$  jest większy niż  $1s$ , a mniejszy niż  $3s$ .

Dla orbitalu  $p$  charakterystyczna jest wartość pobocznej liczby kwantowej  $l$  (określa kształt orbitalu) równa jeden. Istnieją więc dla danego podpoziomu  $p$  – trzy orbitale  $p$ , które w charakterystyczny sposób układają się względem siebie w przestrzeni (rys. 12). Można je przedstawić na prostokątnym trójwymiarowym układzie współrzędnych. Ich osie symetrii mają kierunki zgodne z kierunkami osi w układzie kartezjańskim. Jeżeli założymy, że w punkcie przecięcia się tych osi znajduje się jądro atomowe, to prawdopodobieństwo znalezienia się w tym punkcie elektronu wynosi zero. Rysunek 12 przedstawia obszary najbardziej prawdopodobnego występowania elektronów wzdłuż osi  $x$ ,  $y$ ,  $z$  oznaczane jako orbitale  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

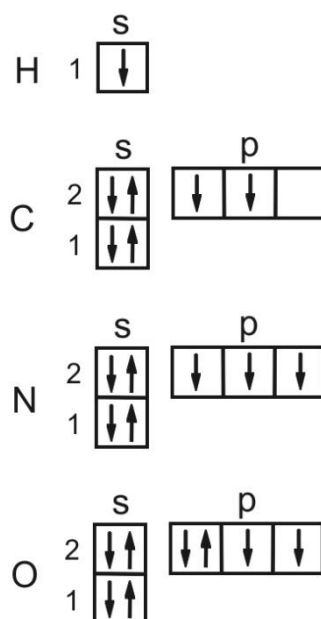


**Rys. 12.** Kształt chmur elektronowych orbitali  $s$  i  $p$ ; orbitale  $p$  mają kształt hantli. Za pomocą gęstości kropkowania przedstawione jest prawdopodobieństwo występowania elektronów na orbitalach  $s$  i  $p$

Kierunki i kształt orbitali  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  podano na oddzielnych schematach. Chmury elektronowe orbitali  $p$  przyjmują kształt przestrzennej ósemki. Maksymalne wartości funkcji  $\Psi$  pokrywają się z kierunkiem dodatnim i ujemnym osi  $x$ ,  $y$  i  $z$ . Z tego powodu trzy orbitale  $p$  oznacza się właśnie symbolami  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ . Orbitale  $p$  mają więc wyraźnie kierunkowy charakter i dlatego w decydujący sposób wpływają na właściwości stereochemiczne molekuł.

Znajomość rozmieszczenia orbitali daje podstawy do przewidywania, jaki jest kształt oraz kąty między wiązaniami. Oznaczając orbitale  $s$ ,  $p$  za pomocą odpowiednich

kwadratów, a elektrony za pomocą strzałek oraz uwzględniając zakaz Pauliego (atom nie może mieć dwóch elektronów, dla których wszystkie cztery liczby kwantowe miałyby tę samą wartość) i regułę Hunda, można obrazowo przedstawić konfigurację elektronową atomów w stanie podstawowym (rys. 13). W zapisie tym zwrot strzałek wskazuje znak spinu („krętu”) elektronu.



**Rys. 13.** Konfiguracja elektronowa atomów pierwiastków na przykładzie atomów występujących w *o*-nitroanizolu: cyfry 1, 2 oznaczają główną liczbę kwantową, litery *s*, *p* – kształt orbitalu

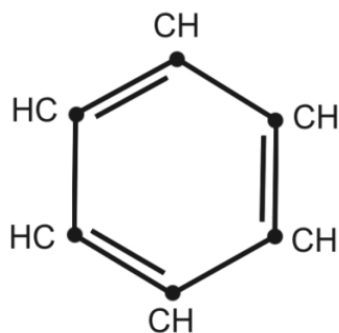
Analiza rysunku 13 prowadzi do następujących konkluzji:

- Wodór posiada jeden elektron ( $Z = 1$ ). Elektron ten zajmuje orbital o najniższej energii, czyli orbital  $1s$  lub  $1s^1$ .
- Węgiel posiada 6 elektronów ( $Z = 6$ ). Zgodnie z zasadą Hunda szósty elektron wypełnia kolejny orbital  $2p$  w taki sposób, by jego spin zgodny był ze spinem piątego elektronu. Otrzymujemy więc  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

- c) Azot posiada 7 elektronów ( $Z = 7$ ):  $1 s^2 2 s^2 2 p^3$ . Na każdym orbitalu  $2 p$  znajduje się w atomie azotu jeden elektron. Zgodnie z regułą Hunda elektrony te muszą mieć jednakowy spin.
- d) Tlen zawiera 8 elektronów ( $Z = 8$ ). Dwa z nich wypełniają orbital  $1 s$ , dwa orbital  $2 s$ , a cztery orbital  $2 p$ . Dlatego konfiguracja elektronów przedstawia się następująco:  $1 s^2 2 s^2 2 p^4$ .

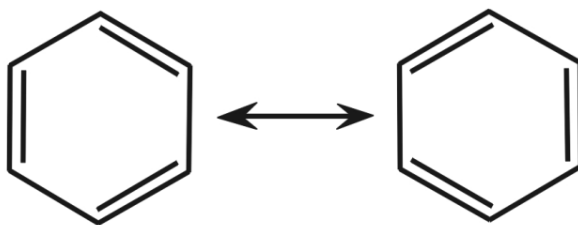
## 4.2. Istota wiązania aromatycznego

Benzen (cykloheksatrien-1.3.5) – głowa rodziny związków aromatycznych – stanowi osnowę wszystkich badanych w niniejszej pracy złożonych cieczy i roztworów dwuskładnikowych. Został on wyodrębniony już w roku 1825 ze smoły węglowej przez Michaela Faradaya i przez niego zidentyfikowany [88]. Wzór benzenu podał chemik niemiecki August Kekulé, w czasie piastowania katedry chemii, na uniwersytecie w Gandawie (Belgia) [89]. W 1865 roku Kekulé w pracy ogłoszonej w *Bulletin de la Société Chimique de Paris* wysunął przypuszczenie, że w benzenie istnieje łańcuch zamknięty, złożony z sześciu czterowartościowych atomów węgla połączonych na przemian wiązaniem pojedynczym i podwójnym (rys. 14). Sześć pozostałych jednostek wartościowości wysycone jest przez sześć atomów wodoru. Taki pierścień benzenowy występuje we wszystkich związkach aromatycznych. W sposób graficzny wzór pierścienia benzenowego przedstawił Kekulé w drugim tomie swego podręcznika chemii organicznej, który ukazał się w roku 1866.



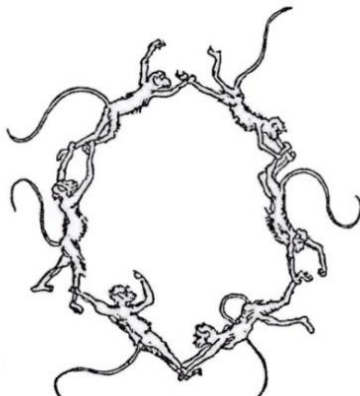
**Rys. 14.** Wzór Kekulégo benzenu  $C_6H_6$ : sześć grup CH jest umieszczonych symetrycznie w wierzchołkach płaskiego sześciokąta foremnego

Ze wzoru Kekulégo (rys. 14) wynika, iż w molekułe benzenu są trzy podwójne wiązania. Nie można jednak doświadczalnie wykryć w benzenie żadnych cech charakterystycznych dla związków nienasyconych. Benzen nie wykazuje nawet śladu nienasyconego charakteru, który musi towarzyszyć każdemu wiązaniu podwójnemu. Sam Kekulé, aby wytłumaczyć równocześnie wszystkie sześć wiązań w molekułe benzenu, wysunął w roku 1872 hipotezę o oscylacji wiązań, czyli o nieustannym przechodzeniu nawzajem w siebie dwóch następujących odmian (rys. 15):



**Rys. 15.** Ilustracja hipotezy Kekulégo o oscylacji wiązań w benzenie

Wzór Kekulégo wprawdzie nie tłumaczy wszystkich cech benzenu, jednak żaden inny schemat graficzny nie jest lepszy. Toteż wzór ten utrzymał się dotąd jako umowny symbol benzenu. Istnieje zabawny rysunek molekuły benzenu (rys. 16) w postaci sześciu małp, które schwyciwszy się kolejno za kończyny, na przemian po jednej i po dwie, utworzyły zamknięte koło. Cztery kończyny małpy obrazują tutaj cztery jednostki wartościowości. Rysunek ten znakomicie przedstawia istotę wzoru benzenu według Kekulégo. Ukazał się on w 1886 roku w wydawnictwie Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego z okazji Zjazdu Przyrodników.



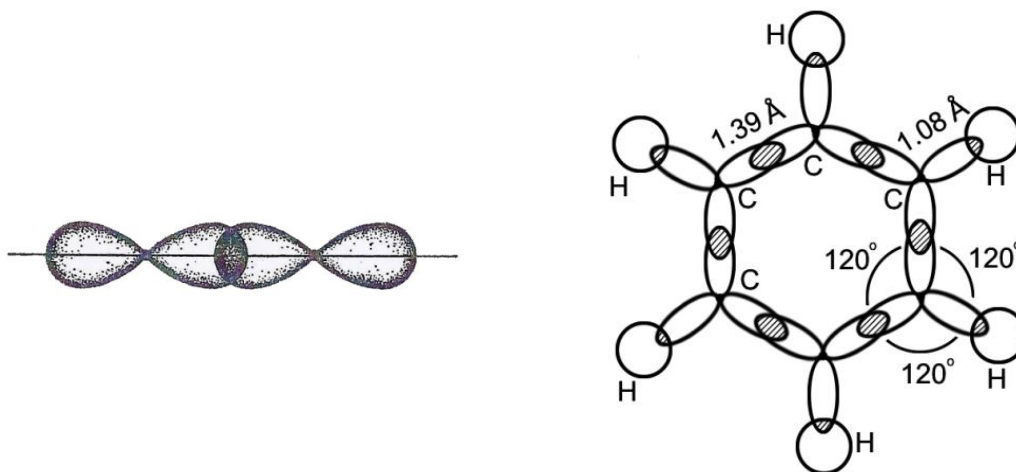
**Rys. 16.** Żartobliwe przedstawienie wzoru benzenu: czterorękie mały ilustrujące czterowartościowe atomy węgla, trzymając się za kończyny (pojedyncze i podwójne wiązania), utworzyły koło obrazujące pierścień benzenowy

Odkrycie elektronowej budowy atomów pozwoliło zrozumieć sens fizyczny teorii struktury związków organicznych. Kreska Kekulégo we wzorze budowy molekuly (rys. 15) reprezentuje dublet elektronów wiążących dane dwa atomy. Elektrony nie są jednak nieruchome, wykazują bardzo złożone ruchy z dużą prędkością. Z rozdziału 4.1 wiemy, że obszar, w którym prawdopodobieństwo przebywania elektronu przybiera znaczne wartości, nazywamy chmurą elektronową. W różnych punktach tej chmury (rys. 12) elektron znajduje się względnie często. Im częściej się tam znajduje, tym gęstsza jest chmura w danym miejscu. Chmurę elektronową możemy więc traktować jako elektron rozmazany w przestrzeni.

Dopiero mechanika kwantowa w ścisły sposób powiązała kształt i położenie chmury elektronowej ze stanem elektronu, który ona przedstawia.

Jeżeli dwa elektrony tworzą wiązanie, to musi istnieć wspólny obszar chmur reprezentujących te elektrony: chmury obu tych elektronów muszą się częściowo przenikać (nakładać). Mechanika kwantowa podaje kształt chmur przedstawiających elektrony uczestniczące w wiązaniach pierścienia benzenowego.

Każdy atom węgla w molekuie benzenu wnosi do wiązania cztery elektrony. Trzem odpowiadają chmury w postaci gruszkowatych wypustek, których osie leżą w płaszczyźnie molekuly tworząc z sobą kąty po  $120^\circ$ . Dwie z tych wypustek tworzą połączenia atomu węgla, z którego pochodzą, z sąsiednimi atomami węgla. Trzecia wypustka gruszkowata jest użyta na połączenie z atomem wodoru. Połączenia tworzone przez te trzy elektrony nazywamy wiązaniami  $\sigma$ ; są to wiązania pojedyncze. Wynika z tego, iż są to wiązania zhybrydyzowane typu  $sp^2$ . Schemat tych wiązań przedstawia rysunek 17. W molekuie benzenu zakładamy więc trygonalną hybrydyzację orbitali każdego atomu węgla: każdy z tych atomów tworzy dwa wiązania typu  $\sigma$  z sąsiednimi atomami węgla w pierścieniu i jedno z atomem wodoru.



**Rys. 17.** Wiązania  $\sigma$  w molekule benzenu według C.A. Coulsona [90]: zlokalizowane między atomami węgla w pierścieniu i atomami wodoru tworzą kąty po  $120^\circ$

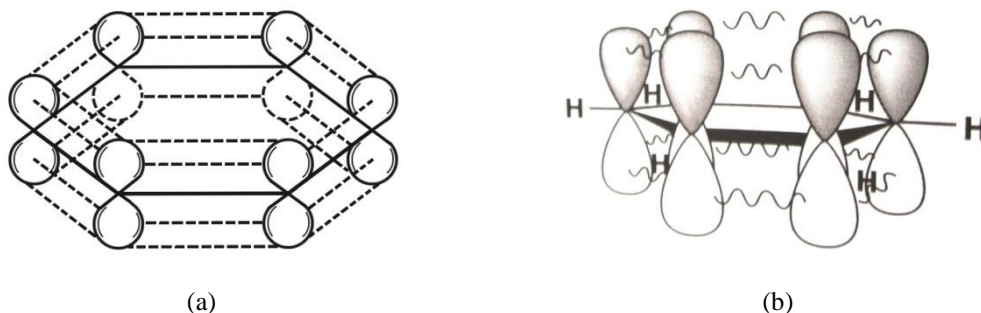
Czwarty elektron tworzy chmurę w kształcie ósemki przestrzennej (rys. 12) o osi prostopadłej do płaszczyzny molekuly (do płaszczyzny wiązań  $\sigma$ ), przy czym na tej płaszczyźnie znajduje się przewężenie „ósemki”: jedna jej część przypada po jednej stronie molekuly, druga – po drugiej. Z każdego z sześciu atomów węgla wychodzi taka „ósemka”. Każda „ósemkowa” chmura przenika sąsiednie chmury z obu stron tworząc dodatkowe wiązanie, zwane wiązaniem  $\pi$  (rys. 18).



**Rys. 18.** Wiązanie typu  $\pi$

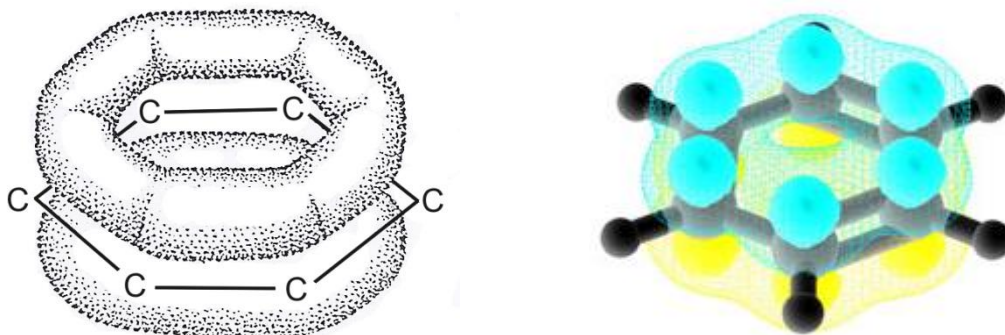
Osie „ósemkowych” chmur elektronowych są względem siebie równoległe (rys. 18) i prostopadłe do płaszczyzny wiązań  $\sigma$ . Ich poprzeczne przenikanie się (każda taka chmura przenika sąsiednie chmury z obu stron) tworzy właśnie wiązania  $\pi$ . Przy każdym atomie węgla w benzenie istnieje więc orbital  $2p_z$ , skierowany prostopadłe do płaszczyzny tej molekuly. W ostatecznym wyniku 6 ósemkowych chmur stanowi sekstet elektronów  $\pi$  [87]. Elektrony te tworzą jedno wiązanie, obejmujące

wszystkie atomy węgla pierścienia benzenowego. Wiązanie takie nazywa się wiązaniem zdelokalizowanym – jest ono cechą charakterystyczną wszystkich związków aromatycznych. Rysunek 20 ilustruje zdelokalizowane orbitale cząsteczkowe  $\pi$  w benzenie.



**Rys. 19.** Perspektywiczny schemat rozmieszczenia niezhydryzowanych elektronów  $p$  w molekuie benzeny (a). Każdy z orbitali  $p$  składa się z dwóch części, z których jedna położona jest nad, a druga pod płaszczyzną pierścienia (b)

Sekstet elektronów  $\pi$  tworzy łączną chmurę elektronową w kształcie dwóch obarząnków: jeden po jednej, drugi – po drugiej stronie molekuły (rys. 20). Sześć orbitali  $2p_z$  tworzy w molekuie benzeny pod i nad płaszczyzną jednorodny pierścień rozkładu gęstości elektronów.



**Rys. 20.** Kształt orbitalu molekularnego  $\pi$

Wiązania między każdą parą sąsiednich atomów węgla w molekuie benzeny są jednakowe, czyli wszystkie atomy węgla w tej molekuie są równocenne.

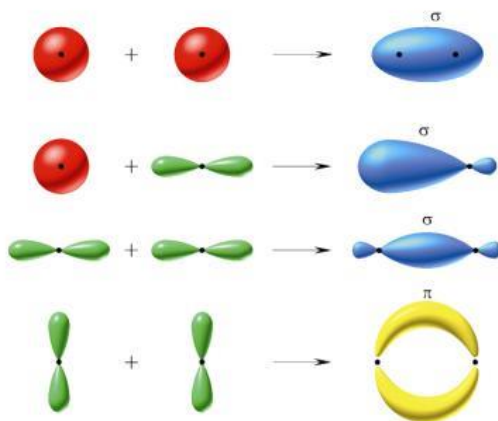
Opisany powyżej schemat dobrze tłumaczy również inne osobliwości benzeny, wobec których chemia klasyczna była bezsilna.

Ten typ wiązania występuje we wszystkich związkach aromatycznych i jest odpowiedzialny za zespół cech, które chemia organiczna obejmuje ogólnym

określeniem charakteru aromatycznego. Dlatego też wiązanie to nazywamy wiązaniem aromatycznym.

Z przedstawionych powyższych rozważań wynika, że związkami aromatycznymi nazywa się związki chemiczne, których molekule mają budowę pierścieniową (cykliczną) i zawierają wiązanie zdelokalizowane, łączące wszystkie atomy tworzące pierścień.

W molekułach z orbitali atomowych powstają wiązania atomowe. Zgodnie z zakazem Pauliego elektrony jednego atomu wiążą się z elektronami innego atomu tylko wtedy, gdy mają przeciwny spin [87]. Tworzenie się wiązań molekularnych przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Wiązania molekularne

Kształt chmury elektronowej  $\sigma$  zależy od rodzaju atomów. Jest ona zlokalizowana wzdłuż osi łączącej jądra atomowe i może obracać się wokół tej osi. Narysowany kształt wiązań jest przybliżony i wskazuje obszar, w którym gęstość chmury elektronowej wynosi około 90 %.

#### 4.3. Chmura *p*-elektronowa atomu tlenu grupy $-\text{OCH}_3$ w anizolu

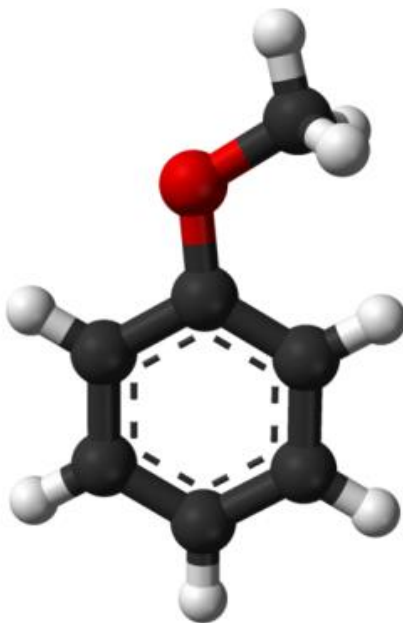
Atom lub grupę atomów, które zastępują atom wodoru przy atomie węgla w molekule związku organicznego nazywamy podstawnikiem lub grupą funkcyjną. Rodzaj grupy funkcyjnej decyduje o charakterze chemicznym związku i w zasadniczy sposób zmienia jego właściwości.

Oddziaływanie grup funkcyjnych jest oddziaływaniem elektronowym: 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  $I = 0$ . Wielkość efektu indukcyjnego zależy od rodzaju grup funkcyjnych.

Działanie indukcyjne grup przyciągających elektrony maleje w następującym szeregu:  $-Cl > -OCH_3 > -OH > -C_6H_5 > -H$  [91].

W grupie  $O-CH_3$  sześciowartościowy atom tlenu wiąże się z węglem pierścienia benzenowego i węglem z grupy metylowej (rys. 22).



Rys. 22. Molekuła anizolu:  $C_6H_5-O-CH_3$

Wiązanie tlenu z węglem pierścienia benzenowego jest wiązaniem podwójnym. Występowanie tego wiązania warunkuje płaską budowę molekuły anizolu. Jednakże dwa elektrony atomu tlenu pozostają niezwiązane tworząc chmurę  $p$ -elektronową.

Zakłada się, że zachodzi maksymalne nakrywanie się chmury  $p$ -elektronowej atomu tlenu z chmurą  $\pi$ -elektronową wiązań podwójnych pierścienia benzenowego. Efektowi temu towarzyszyć musi przesunięcie znacznej części ładunku z pierścienia fenylowego do grupy  $-OCH_3$ .

#### 4.4. Dodatni efekt mezomeryczny grupy metylowej w toluenie

Efekt mezomeryczny ( $\pm M$ ) zwany też efektem sprzężenia polega na zmianie rozkładu gęstości elektronowej w molekułach związków organicznych, zawierających wiązanie podwójne lub sprzężone układy wiązań podwójnych, wywołanej przez podstawnik z wolną parą elektronową. Efekt mezomeryczny jest więc wynikiem sprzężenia elektronów  $\pi$  molekuly z wolnymi parami elektronów grupy funkcyjnej.

Efekt mezomeryczny ma znak dodatni, gdy elektrony przemieszczane są z grupy funkcyjnej do łańcucha lub pierścienia molekuly.

Dodatni efekt mezomeryczny  $+M$  wywiera grupa metylowa  $-CH_3$  w toluenie, która nie ma wolnego elektronu. Przyczyną tego efektu jest hiperkoniugacja: sprzężenie między elektronami  $\sigma$  wiązań  $C-H$  grupy metylowej i sąsiadujących z nimi elektronami  $\pi$  wiązań podwójnych.

#### 4.5. Oddziaływania międzymolekularne w badanych roztworach

Rozpatrywane w niniejszej Rozprawie struktury, które istnieją w badanych roztworach pochodnych toluenu i anizolu powstają przez połączenie różnych molekuł za pomocą sił van der Waalsa. Oddziaływania van der Waalsa są oddziaływaniami bliskiego zasięgu.

Na oddziaływania van der Waalsa składają się trzy efekty: orientacyjny Keesoma, indukcyjny Debye'a i dyspersyjny Londona. Całkowita energia wiązania  $E_w$  siłami międzymolekularnymi jest sumą energii składowych wyżej wymienionych efektów:

$$E_w = E_K + E_D + E_L, \quad (75)$$

gdzie  $E_K, E_D, E_L$  oznaczają odpowiednio energię oddziaływania typu Keesoma, Debye'a i Londona. Równanie (75) przedstawia więc energię całkowitą układu przyciągających się molekuł.

Oddziaływania van der Waalsa mają naturę elektromagnetyczną. Podział na trzy różne typy (75) wynika z różnic w mechanizmie powstawania tych sił, a nie ze względu na naturę samego oddziaływania.

W.H. Keesom jako pierwszy podał [92] przybliżoną zależność na średnią energię potencjalną przyciągania dwóch różnych molekuł o trwałym momencie dipolowym ( $\mu_A, \mu_B$ ):

$$\langle E_K \rangle = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{k_B T r_{AB}^6}. \quad (76)$$

W równaniu tym  $k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$  jest stałą Boltzmanna,  $T$  oznacza temperaturę w skali bezwzględnej [ $K$ ], natomiast  $r$  – odległość między molekułami  $A$  i  $B$ .

Średnia energia Keesoma  $\langle E_K \rangle$  ma wartość ujemną, gdyż jest tracona przez układ przyciągających się wzajemnie dipoli. Dipole wytwarzają wokół siebie pole elektryczne. Molekuły ulegają wzajemnej orientacji i dążąc do najkorzystniejszego stanu energetycznego starają się ustawić zgodnie z kierunkiem linii sił pola. Równanie (76) uczy, że orientacja molekuł jest zależna od temperatury, a przy wyższych jej wartościach staje się chaotyczna i przypadkowa. Siła oddziaływania dwóch molekuł – dipoli zależy więc od ich wzajemnej orientacji. Mnożnik  $2/3$  w równaniu (76) wynika z uśredniania dipoli po wszystkich orientacjach. Chaotyczny ruch cieplny molekuł cieczy powoduje zmianę tych orientacji i dlatego istotna jest średnia wszystkich możliwych ustawień.

Ze wzoru (76) wynika również ważna konsekwencja: energia wzajemnego przyciągania bardzo szybko maleje wraz ze wzrostem odległości między oddziałującymi na siebie molekułami.

Warunkiem istnienia oddziaływań Keesoma (orientacyjnych) jest trwała polaryzacja molekuł.

Efekt indukcyjny wynika bezpośrednio z faktu istnienia trwałego momentu elektrycznego, dlatego wnosi on niewielki wkład w oddziaływanie molekuł polarnych, powodując dodatkowe wzmocnienie trwałego momentu dipolowego.

Wyrażenie na średnią energię oddziaływania indukcyjnego dipol trwały – dipol trwały podał Debye [93]:

$$\langle E_D \rangle = - \frac{\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2}{r_{AB}^6}, \quad (77)$$

gdzie  $\alpha_A, \alpha_B, \mu_A, \mu_B$  to polaryzowalności i wartości trwałych momentów elektrycznych molekuł A i B.

Średnia energia Debye'a  $\langle E_D \rangle$  w odróżnieniu od energii Keesoma nie zależy od temperatury.

F. London wykazał konieczność uwzględnienia trzeciego rodzaju oddziaływania między walencyjnie obojętnymi molekułami – oddziaływania dyspersyjnego. Oddziaływanie dyspersyjne okazało się bardzo uniwersalne i niezwykle powszechne: pojawia się niezależnie od tego, czy przyciągające się molekuły są polarne czy też nie. W przypadku pierwszym siły dyspersyjne wnoszą znaczny wkład w energię wiązania molekuł, w przypadku drugim są jedyną formą wzajemnego ich oddziaływania.

Siły dyspersyjne Londona są pochodzenia kwantowo-mechanicznego i wynikają z kwantowych stanów elektronów walencyjnych molekuł. Istnieją takie stany w atomach molekuł, w których odpowiednie ustawienie jąder jest przyczyną powstania chwilowego momentu elektrycznego. Pulsujący nieustannie i niezwykle szybko dipol indukuje swym polem elektrycznym moment w molekułach sąsiednich. One z kolei oddziałują z molekułami dalszymi. Siły dyspersyjne są więc wzajemnym efektem indukcyjnym wywołanym przez dipole chwilowe.

Wzór na średnią energię dyspersji, przyciągających się wzajemnie chwilowych dipoli podany przez Londona [92] ma postać:

$$\langle E_L \rangle = - \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{(I_A I_B) r_{AB}^6}. \quad (78)$$

We wzorze (78)  $\alpha_A, \alpha_B, I_A, I_B$  to odpowiednio polaryzowalności i pierwsze potencjały jonizacji.

Energia oddziaływań van der Waalsa między molekułami w cieczy wynosi około  $3 \frac{kcal}{mol} (0.15 eV)$ , z czego największa część przypada na oddziaływania dyspersyjne Londona.

Podsumowując najistotniejsze informacje o oddziaływaniach międzymolekularnych van der Waalsa, należy stwierdzić, że:

- występują one między wszystkimi molekułami bez względu na to, jakim typem wiązania chemicznego są związane,
- działają jedynie na niewielkich odległościach międzymolekularnych (rzędu kilku dziesiątych nanometra) i maleją odwrotnie proporcjonalnie z szóstą potęgą odległości między molekułami /równania (76) – (78)/,
- siły te są niekierunkowe,
- stan walencyjnych powłok elektronowych molekuł charakteryzowany jest przez elektryczny moment dipolowy i polaryzowalność.

Molekuły rozpuszczalnika (*p*-ksylenu) w badanych roztworach należą do węglowodorów aromatycznych niepolarnych, a więc należy się spodziewać, że jedyny wkład w oddziaływania wnoszą siły dyspersyjne Londona. Założyć można, że w 10 % roztworach pochodnych toluenu i anizolu w 1.4-dimetylobenzenie dominują oddziaływania dyspersyjne Londona. Znaczna część całkowitej energii oddziaływań van der Waalsa między molekułami w tych roztworach przypada również na oddziaływania Keesoma (orientacyjne). Oddziaływania międzymolekularne w analizowanych roztworach można więc sprowadzić do formy oddziaływania van der Waalsa typu dipol trwały – dipol trwały: dyspersyjne, orientacyjne, indukcyjne.

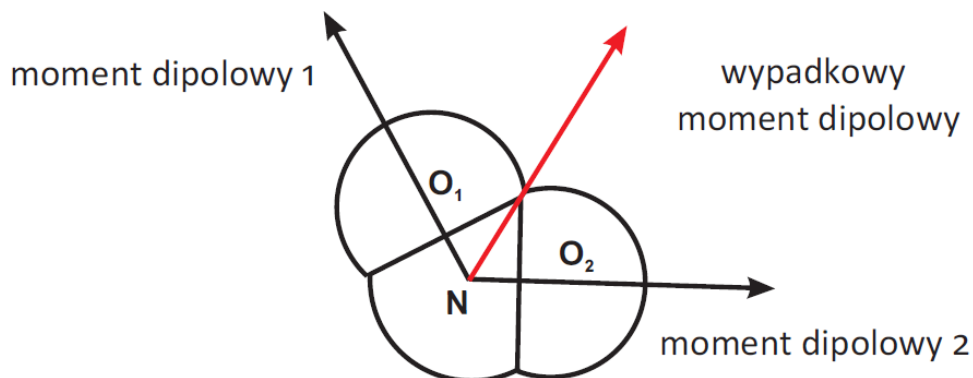
## 5. Obliczanie wartości momentów dipolowych badanych molekuł

Dipol elektryczny jest układem dwóch ładunków punktowych równych co do wartości, ale o przeciwnym znaku ( $+q$ ,  $-q$ ), znajdujących się w pewnej odległości ( $l$ ) od siebie. Moment dipolowy molekuły jest wektorem o kierunku zgodnym z osią dipola i zwrocie od ładunku ujemnego do dodatniego. Iloczyn

$$\mu = q \cdot l \quad (79)$$

nazywamy wartością momentu elektrycznego dipola (momentu dipolowego). Moment dipolowy wyrażamy w debajach [ $D$ ], gdzie  $1D = 3.33564 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ , przy czym można go przedstawić jako sumę momentów dipolowych poszczególnych wiązań w molekule (rys. 23):

$$\bar{\mu} = \sum_i \bar{\mu}_i \quad (80)$$

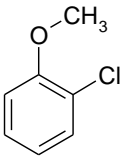
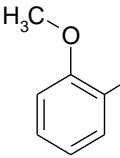
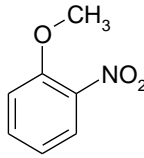
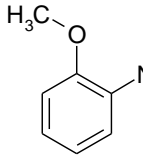


**Rys. 23.** Wypadkowy moment dipolowy molekuly  $\text{NO}_2$ . Grupa nitrowa stanowiła podstawnik w badanych cieczach: *orto*-nitrotoluenie  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-NO}_2$  i *orto*-nitroanizolu  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3\text{-NO}_2$

Moment dipolowy dostarcza informacji o symetrii molekuly oraz o rozkładzie gęstości ładunku. Nie może on ulec zmianie pod wpływem operacji wykonywanych na molekule (na przykład obrotów wokół osi symetrii). Jednak położenie grupy funkcyjnej w pozycji *orto*-, *meta*- lub *para*- oraz jej obrót względem układu aromatycznego ma istotny wpływ na wartość wypadkowego momentu dipolowego molekuly (tab. 8).

**Tabela 8**

Momenty dipolowe wybranych molekuł dla podstawników w pozycji *cis* i *trans*

Molekuła	Konformacja	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
<i>orto</i> -chloroanizol	 1.20 D	 2.60 D
<i>orto</i> -nitroanizol	 2.77 D	 4.93 D

Najtrwalszą konformacją molekuly będzie taka, w której centra ładunków dodatnich znajdują się jak najdalej od ładunków ujemnych oraz gdy środki ładunków jednoimiennych znajdują się blisko siebie.

Przyjęcie konfiguracji *trans orto*-nitroanizolu powoduje maksymalne nakrywanie się chmury *p*-elektronowej atomu tlenu z chmurą  $\pi$ -elektronową wiązań podwójnych pierścienia benzenowego.

## 5.1. Doświadczalne metody wyznaczania momentów dipolowych

Metody doświadczalne wyznaczania momentów dipolowych można podzielić na dwie grupy [94]. Grupę pierwszą stanowią metody oparte na pomiarze przenikalności dielektrycznej cieczy polarnych, a następnie obliczeniu momentu dipolowego molekuly na podstawie jednego z poniższych równań:

a) Równanie Debye'a (polarne gazy pod bardzo niskim ciśnieniem, skrajnie rozcieńczone roztwory substancji polarnych w niepolarnych):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right), \quad (81)$$

gdzie:

$P_e$  – polaryzacja elektronowa

$P_a$  – polaryzacja atomowa

$P_{or}$  – polaryzacja orientacyjna

b) Równanie Lorenza-Lorentza:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_D + \frac{4}{3} \pi N \alpha_a + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu_0^2}{3kT}, \quad (82)$$

gdzie:  $R_D$  – pole reakcji cząsteczek

c) Równanie Onsagera:

$$\frac{4\pi N}{3V} \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT} = \frac{(\varepsilon_s - n^2)(2\varepsilon_s + n^2)}{\varepsilon_s (n^2 + 2)^2}, \quad (83)$$

$n$  – współczynnik załamania światła

$V$  – objętość molowa cząsteczki

$\varepsilon_s$  – statystyczna przenikalność dielektryczna czystej cieczy polarnej.

d) Równanie Kirkwooda:

$$\frac{(\varepsilon_s - 1)(2\varepsilon_s + 2)}{9\varepsilon_s} = \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha_d + \frac{\mu_0^2 g}{3kT} \right), \quad (84)$$

gdzie  $g = 1 + \overline{z \cos \gamma}$  średnia wartość kosinusa kąta pomiędzy dipolami sąsiednich cząsteczek; wymagana jest znajomość struktury molekuly i oddziaływań międzycząsteczkowych, natomiast  $z$  jest liczbą najbliższych sąsiadów danej molekuly.

e) Równanie Osangera – Kirkwooda – Fröhlicha dla elipsoidalnych molekuł:

$$g \mu_g^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{3\varepsilon_s} \left( \frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} \right)^2 \frac{3V k T n}{4\pi N_1} = \mu_c^2, \quad (85)$$

gdzie:  $\mu_c$  – moment dipolowy cząsteczki w nieskończenie rozrzedzonych gazie,  $N_1$  – liczba molekuł zawarta w objętości  $V$ .

Kolejną grupę stanowią metody spektroskopii mikrofalowej i rezonansu mikrofalowego. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego ulega zmianie energia poziomów energetycznych; efektem jest przesunięcie i rozszczenie linii widmowych. Jedną z metod wyznaczania momentu dipolowego jest pomiar wielkości rozszczenia linii widmowych w wysoce jednorodnym polu elektrycznym, czyli efekt Starka:

$$U = -(\vec{\mu} \vec{E}). \quad (86)$$

Ważną metodą jest rezonans elektryczny, w którym mierzy się wartość częstotliwości  $\nu$  pola elektrycznego, przy której występuje rezonans cząsteczek. Molekuly przechodzą do stanów o różnych orientacjach momentu dipolowego, zmieniają tor ruchu i nie trafiają do detektora.

Metoda ta pozwala wyznaczyć moment dipolowy liniowej molekuly ze wzoru:

$$h\nu = \frac{3(\mu E_0)^2}{20 \left( \frac{\hbar^2}{2B} \right)} - \frac{0.00959(\mu E_0)^4}{\left( \frac{\hbar}{2B} \right)^3}. \quad (87)$$

Ciecze polarne w obszarze wysokich częstotliwości mają szerokie pasmo pochłaniania z maksimum częstości:  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau}$ , gdzie  $\tau$  – średni czas relaksacji związany z orientacją

dipoli cząsteczkowych. Zmieniając temperaturę lub częstotliwość można wyznaczyć moment dipolowy metodą strat dielektrycznych w obszarze mikrofalowym korzystając z pomiaru tangensa kąta stratności:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\varepsilon + 2)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{4 \pi \mu^4 c N \nu}{27 k T \nu_0 \left[ 1 + \left( \frac{\nu}{\nu_0} \right)^2 \right]^3}, \quad (88)$$

gdzie  $\varepsilon$  – statystyczna przenikalność dielektryczna roztworu,  $c$  – stężenie roztworu.

## 5.2. Geometryczne metody wyznaczania momentów dipolowych

W 1923 Thomson wykazał, że moment dipolowy molekuly  $\bar{\mu}$  jest sumą momentów dipolowych wiązań molekuly  $\bar{\mu}_i$ . Znając geometrię molekuly, moment dipolowy znajduje się za pomocą addytywnego momentu dipolowego.

Moment dipolowy można wyznaczyć korzystając z wartości elektroujemności pierwiastków (tab. 9) [71].

$$\mu_{i-j} = 4.8 \cdot r_{ij} \cdot i, \quad (89)$$

gdzie:  $r_{ij}$  – długości wiązania pomiędzy atomami,  $i$  – jonowość wiązania, liczona na podstawie elektroujemności  $X_{i,j}$

$$i = 1 - e^{-0.25(X_i - X_j)^2}. \quad (90)$$

**Tabela 9**

Elektroujemność wybranych pierwiastków

Pierwiastek	H	C	N	Cl	O
Elektroujemność	2.1	2.5	3.0	3.0	3.5

Wygodniej jest posługiwać się momentem dipolowym całej grupy funkcyjnej niż obliczać moment wypadkowy jako sumę poszczególnych wiązań. Moment dipolowy danej grupy funkcyjnej zależy od molekuly, w której skład wchodzi. Różny jest moment dipolowy grupy funkcyjnej w alifatycznym i aromatycznym związku

chemicznym. Jako moment dipolowy grupy funkcyjnej w związku aromatycznym przyjmuje się jednopodstawioną pochodną benzenu, w związku alifatycznym – jednopodstawioną pochodną metanu (tab. 10).

**Tabela 10**

Momenty dipolowe [D] jednopodstawionych benzenu i metanu

	Pochodna benzenu	Pochodna metanu
+ CH <sub>3</sub>	0.37	0
+ OCH <sub>3</sub>	1.28	1.28
- Cl	1.59	1.87
- C - N	4.05	3.47
- NO <sub>2</sub>	4.01	3.10

Wolna para elektronów atomów N, O i Cl wnosi własny moment z niewiążącego zhybrydyzowanego orbitalu.

Częściowy przepływ ładunku niewiążących elektronów *p* atomu chloru do pierścienia benzenowego powoduje, że moment dipolowy chlorometanu jest większy niż moment dipolowy chlorobenzenu [95]. Niewiążące elektrony *p* ulegają sprzężeniu z układem  $\pi$ -elektronowym.

W grupie nitrowej oba atomy tlenu są równocenne, a długość obu wiązań wynosi 1.22 Å, co stanowi wartość średnią pomiędzy typowym wiązaniem pojedynczym między atomem azotu i atomem tlenu (N - O = 1.30 Å), a długością wiązania podwójnego (N = O = 1.16 Å). Grupa nitrowa, podobnie jak benzen, może być traktowana jako hybryda dwóch struktur rezonansowych [96].

Siły przyciągania występujące podczas zbliżania dwóch molekuł posiadających moment dipolowy są odwrotnie proporcjonalne do trzeciej potęgi odległości między dipolami oraz odwrotnie proporcjonalne do przenikalności dielektrycznej ośrodka  $\epsilon$ :

$$F \sim \frac{\mu_1 \mu_2}{\epsilon r^3}. \quad (91)$$

Trwałość powstałego dimeru zależy od energii przyciągania. Jeśli jest ona większa od  $kT$  to dimer będzie trwały. Dla cząsteczek o dużych momentach dipolowych można oczekiwać trwałości takich dimerów.

W cieczech molekuly dipolowe będą dążyły do takiego ustawienia, w którym dodatnio naładowana część jednej molekuly będzie w bliskim sąsiedztwie ujemnie naładowanej części innej molekuly. Taka orientacja momentów dipolowych sugeruje antyrównoległe ułożenie molekuł w cieczech dipolowych.

### 5.3. Obliczone wartości momentów dipolowych badanych molekuł

W przypadku badanych związków chemicznych liczba składowych  $\vec{\mu}_i$  równania (80) sprowadza się do dwóch. Należy zatem w przypadku wszystkich badanych pochodnych złożyć dwa wektory i obliczyć wektor wypadkowy jako:

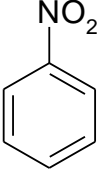
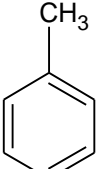
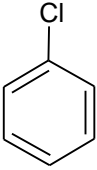
$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \phi}, \quad (92)$$

gdzie  $\phi$  to kąt zawarty między wektorami składowych momentów dipolowych (rys. 24). Do obliczeń wartości momentów dipolowych badanych molekuł posłużyły wartości momentów dipolowych poszczególnych grup funkcyjnych (tab. 10) i pochodnych benzenu (tab. 11) oraz tablica elektroujemności pierwiastków (tab. 9).

**Tabela 11**

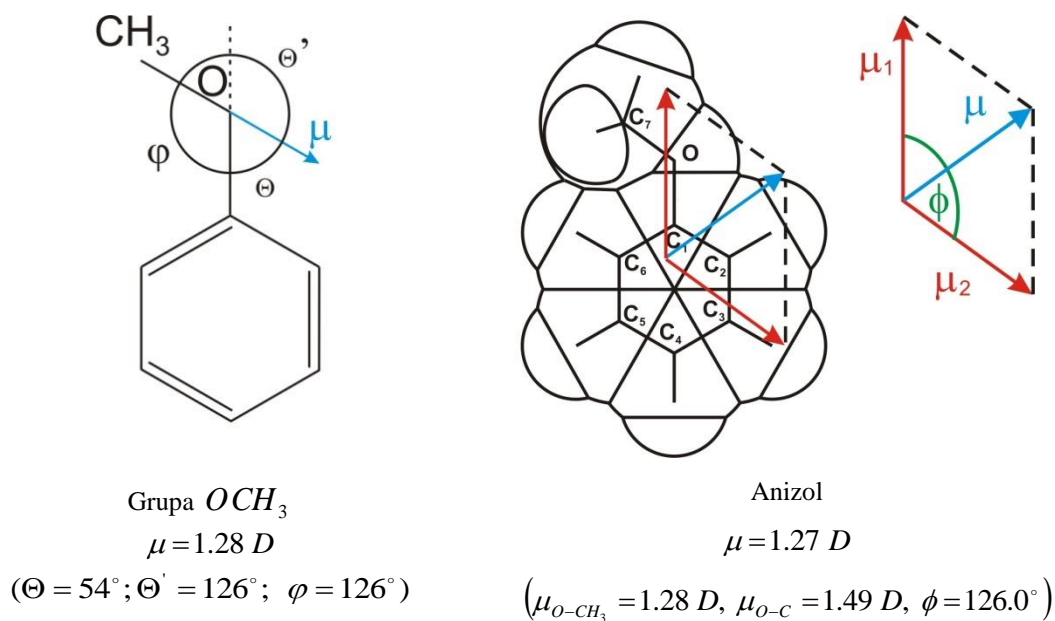
Momenty dipolowe pochodnych benzenu i pochodnych metanu

Molekuła	Wzór strukturalny	Moment dipolowy [D]
----------	-------------------	---------------------

Nitrobenzen		3.95
Toluen		0.40
Chlorobenzen		1.50
Nitrometan	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	3.46
Chlorometan	$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$	1.87

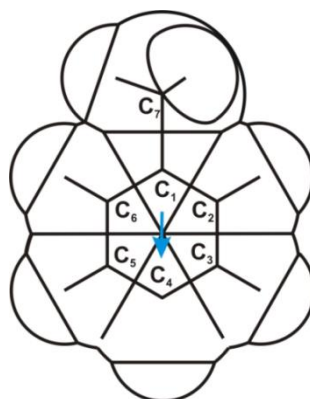
Moment dipolowy grupy funkcyjnej  $O-CH_3$  wynosi 1.28 D, a dodatni biegun wektora stanowi atom węgla. Moment dipolowy wiązania  $C_1-O$  wyznaczono z równań (89) i (90) na podstawie elektroujemności atomów tlenu i węgla; wynosi on  $\mu_{O-C_1} = 1.49 D$ . Wektor momentu dipolowego wiązania  $C_1-O$  skierowany jest w stronę atomu o większej elektroujemności, czyli atomu tlenu.

Grupa  $O-CH_3$  jest niesymetryczna, może rotować wokół wiązania  $O-C$ . Posiada w szeregu aromatycznym moment dipolowy  $\mu$  o wartości  $\mu = 1.28 D$ , którego kierunek nachylony jest pod kątem  $\Theta$  do wiązania  $\Theta-C_{ar}$  (rys. 24).



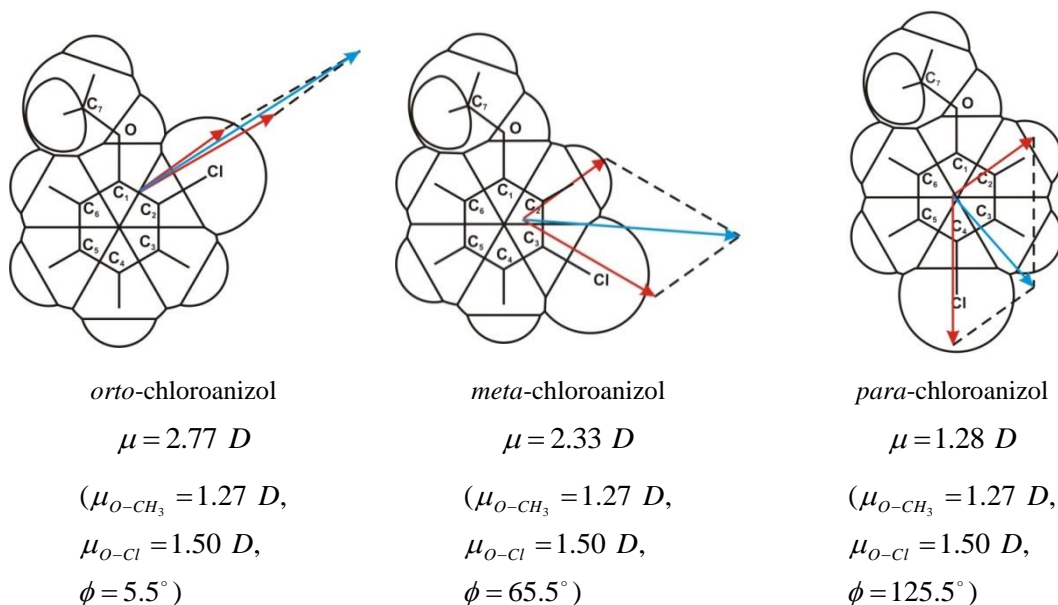
**Rys. 24.** Moment dipolowy grupy  $O-CH_3$  i anizolu

Ilustrację momentu dipolowego molekuly toluenu przedstawia rysunek 25.



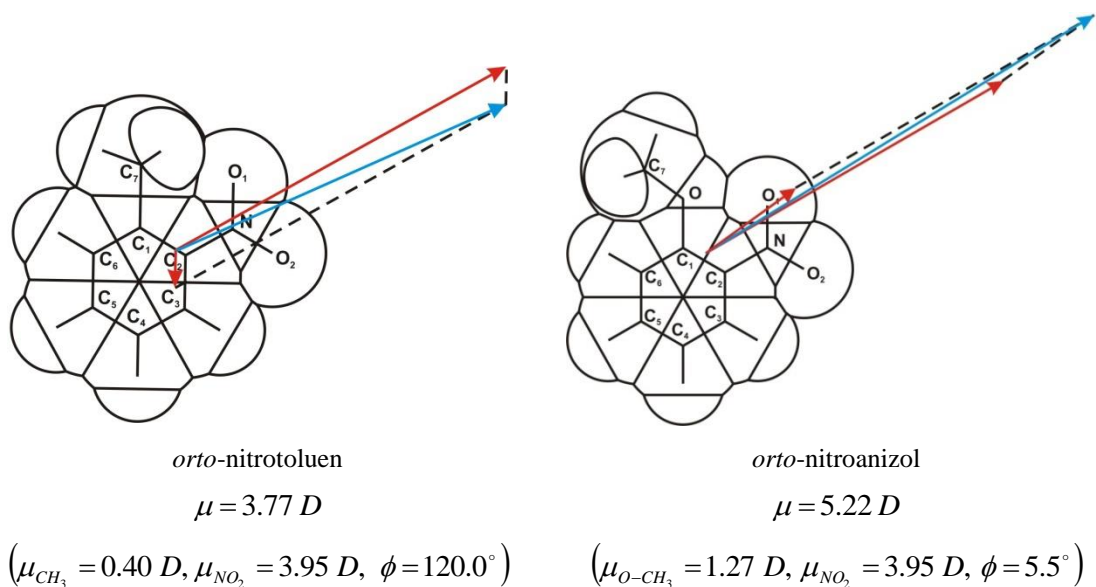
**Rys. 25.** Moment dipolowy toluenu  $\mu = 0.375 D$

Momenty dipolowe szeregu homologicznego poszczególnych chloroanizoli (rys. 26) różnią się. Stąd wniosek, że o wypadkowym momencie dipolowym chloroanizoli decyduje kąt między momentami dipolowymi grup funkcyjnych. Kąt, który tworzą wektory składowe rośnie od położenia *orto*- przez *meta*- do *para*-, więc wypadkowy moment dipolowy chloroanizolu maleje.



**Rys. 26.** Obliczone momenty dipolowe molekuł chloropochodnych anizolu

Na rysunku 27 przedstawiono sposoby graficznego wyznaczania i obliczania momentów dipolowych nitropochodnych toluenu i anizolu.



**Rys. 27.** Obliczone momenty dipolowe molekuł nitropochodnych toluenu i anizolu

Porównując obliczone momenty dipolowe dla anizolu, *ortho*-chloroanizolu i *ortho*-nitrotoluen z wartościami literaturowymi [94, 97] stwierdzono dużą zgodność otrzymanych wartości momentów dipolowych (tab. 12). Wartości momentów dipolowych uzyskane na drodze doświadczalnej są mniejsze.

**Tabela 12**

Momenty dipolowe obliczone i doświadczalne w zestawieniu z obliczeniami własnymi dla anizolu, *orto*-chloroanizolu i *orto*-nitrotolenu

Molekuła	$\mu_{\text{obl}}$ [D]	$\mu_{\text{dośw}}$ [D]	Obliczenia własne $\mu$ [D]
Anizol	2.60	1.16	1.27
<i>orto</i> -chloroanizol		2.50	2.77
<i>orto</i> -nitrotoluen		3.65	3.77

Tabela 13 przedstawia zestaw wartości momentów dipolowych dla *orto*-nitroanizolu wyznaczone na drodze doświadczalnej.

**Tabela 13**

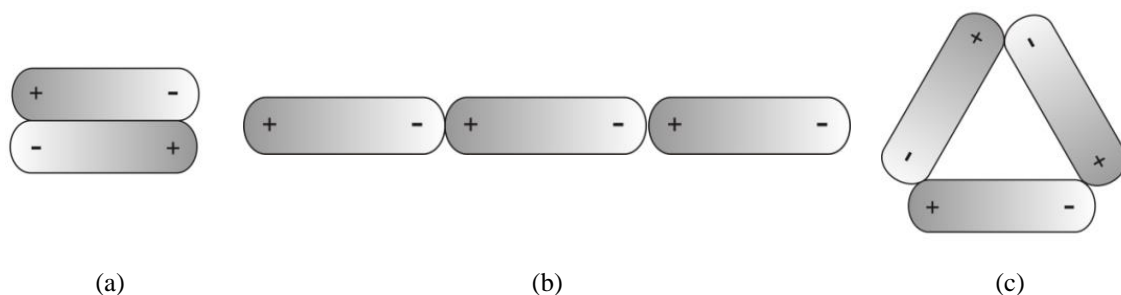
Wartości momentów dipolowych *orto*-nitroanizolu wyznaczone eksperymentalnie;  $\mu$  [D] oznacza moment dipolowy

$\mu$ [D]	Literatura
4.74	[98]
4.77	[99]
4.78	[100]
4.81	[101]
4.82	[102]
4.83	[103]

Obliczony moment dipolowy *orto*-nitroanizolu wynosi  $\mu = 5.22 D$ , przy założeniu modelu tej molekuly, którą przedstawiono na rysunku 27. Obliczona wartość najbardziej odpowiada wartości  $\mu = 4.83 D$ , podanej przez grupę badaczy japońskich [103] oraz wartości  $\mu = 4.82 D$  cytowanej za Chełkowskim [102]. Różnica między wartością obliczoną a uzyskaną doświadczalnie wynosi  $\Delta D = 0.39 D$ .

## 5.4. Zjawisko asocjacji dipolowej w cieczach polarnych

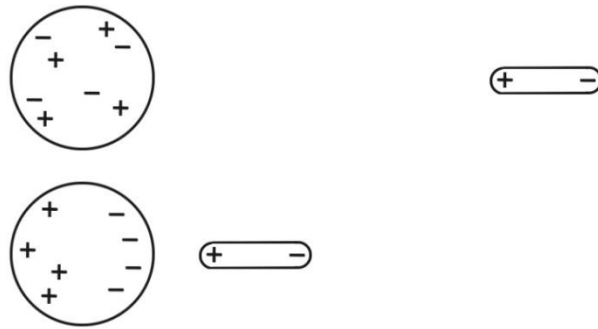
Pomiędzy molekułami polarnymi w cieczach zachodzą oddziaływania elektrostatyczne. Różnoimienne bieguny molekuł dipolowych przyciągają się wzajemnie, a jednoimienne – odpychają. Duże momenty dipolowe molekuł w cieczach prowadzą więc do asocjacji, czyli wiązania się pojedynczych molekuł w zespoły [104]. Tworzenie się asocjatów może zwiększać lub zmniejszać moment dipolowy (rys. 28). Ciecze dipolowe występują zawsze w stanie zasocjowanym.



**Rys. 28.** Asocjacja dipolowa w cieczy polarnej prowadząca do obniżenia momentu dipolowego (a) i zwiększenia momentu dipolowego (b)

W roztworach cieczy polarnych w niepolarnych rozpuszczalnikach silne oddziaływanie elektrostatyczne molekuł dipolowych utrudnia „wciśnięcie się” między nie molekuł nieoddziaływujących. Wobec czego powstałe w cieczy polarnej asocjaty nie zostaną zniszczone w roztworze.

Istotne jest zrozumienie mechanizmu oddziaływania dipola na molekułę niedipolową. Pole dipola powoduje rozsunięcie ładunków elektrycznych w niepolarnej molekułe (przesunięcie elektronów, czyli deformację elektronowych powłok atomów), a więc polaryzację molekuły – wytwarza w niej dipol (rys. 29). Dipol ten nazywamy dipolem wzbudzonym lub indukowanym.



**Rys. 29.** Mechanizm polaryzacji molekuly niepolarniej przez dipol trwały: biegun dodatni dipola trwałego przyciąga ładunki ujemne molekuly niepolarniej i odpycha dodatnie, wytwarzając dipol indukowany

Po zniknięciu pola zewnętrznego rozsunięte ładunki przeciwnych znaków zajmą pod wpływem przyciągania pierwotne położenia i molekula straci dipol. Natomiast dipol molekuly polarnej istnieje również w nieobecności pola zewnętrznego i dlatego nazywamy go trwałym.

## 6. Aparatura rentgenowska i technika pomiarów.

Realizacja dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i rejestracja rozproszonego i ugiętego promieniowania na cieczech i roztworach była możliwa dzięki zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego.

### 6.1. Dyfraktometr rentgenowski

Dyfraktometr rentgenowski to zestaw aparatury składający się z trzech głównych części: źródła promieniowania ze stabilizowanym zasilaniem, horyzontalnego goniometru licznikowego i detektora promieniowania z elektronicznym układem pomiarowo-rejestrującym.

Do badań używałam jako źródła promieniowania lampy rentgenowskiej z żarzoną katodą, o próżni rzędu  $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ Tr}$  ( $133.0 \div 13.3 \text{ mPa}$ ). Katoda, żarzona prądem o natężeniu kilkunastu amperów, nagrzewała się do temperatury  $T \approx 2500 \text{ K}$ . Stała się więc – zgodnie z prawem Richardsona [105] – źródłem swobodnych elektronów. Używano promieniowania charakterystycznego otrzymanego z lampy rentgenowskiej pracującej przy wartościach napięcia  $U = 40 \text{ kV}$  i natężenia prądu  $I = 35 \text{ mA}$  (rys. 30).

Elektrony emitowane przez katodę, po uformowaniu przez cylinder Wehnelta, były przyspieszane wysokim napięciem przyłożonym do elektrod i uzyskiwały dużą energię kinetyczną. W wyniku nagłego zahamowania na anodzie elektrony te tracą swą energię i jednocześnie wywołują szereg niezależnych od siebie zjawisk:

- powstaje rentgenowskie promieniowanie hamowania, mające widmo ciągłe [106],
- wytwarzane jest promieniowanie charakterystyczne o widmie liniowym [106],
- zachodzi podwyższenie temperatury anody [107]. Ciepło wytworzone w lampie rentgenowskiej było odprowadzane przez wodę, która przepływała przez głowicę anody.

Oba widma promieniowania otrzymywanego z lampy rentgenowskiej nakładają się addytywnie na siebie.



**Rys. 30.** Lampa rentgenowska zastosowana w badaniach jako źródło charakterystycznego promieniowania  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )

Natężenie promieniowania charakterystycznego  $I_{ch}$  zależy od napięcia i natężenia prądu płynącego przez lampę rentgenowską:

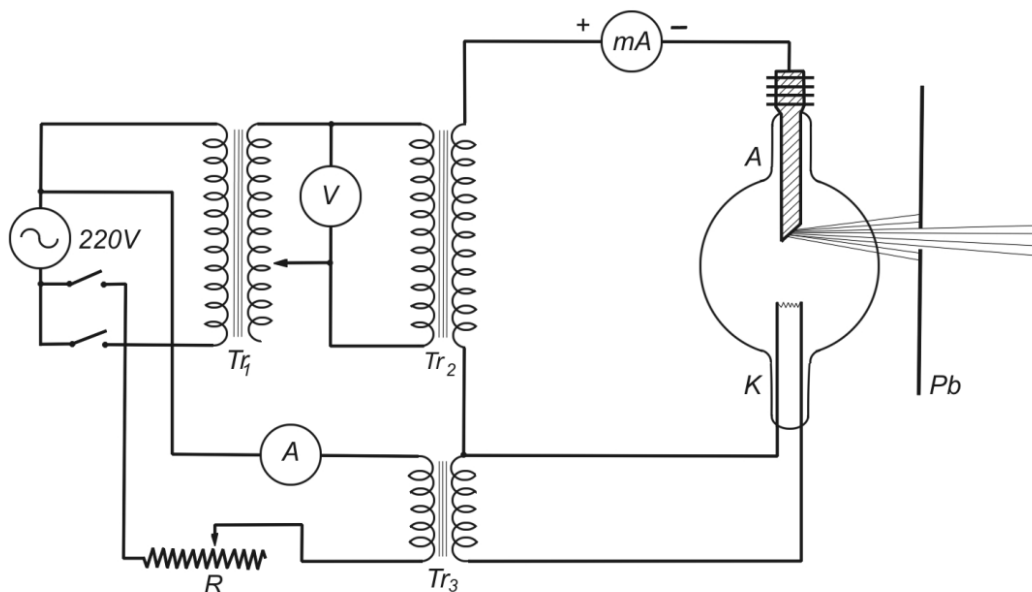
$$I_{ch} = C \cdot I (U - U_{wzb})^n, \quad (93)$$

gdzie  $C$  jest stałą,  $I$  – natężenie prądu,  $U$  oznacza napięcie przyłożone do lampy rentgenowskiej,  $U_{wzb}$  – napięcie wzbudzenia danej serii promieniowania charakterystycznego,  $n \approx 1.5 \div 1.7$ .

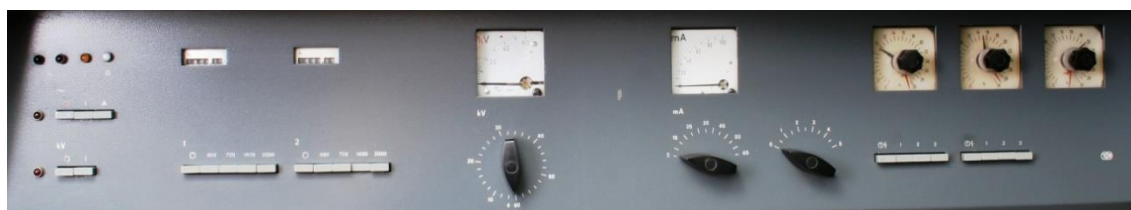
Natężenie prądu i napięcie przyłożone do lampy były utrzymane z dużą dokładnością na określonym stałym poziomie. W celu zapewnienia stałości natężenia promieniowania stosowana była elektroniczna stabilizacja (0.05 %).

W rentgenowskiej analizie strukturalnej wykorzystano tylko tę część promieniowania, która wychodziła przez okienka berylowe o średnicy 1 *cm* i grubości 1 *mm*. Taka konstrukcja okienek pozwoliła wytrzymać różnicę ciśnień między wnętrzem lampy a otoczeniem [108].

Badania rentgenostrukturalne cieczy i ich roztworów przeprowadzono przy użyciu aparatu rentgenowskiego TuR M-62, wyposażonego w generator wysokonapięciowy (rys. 31 i rys. 32) i goniometr licznikowy HZG-3 (rys. 33).



**Rys. 31.** Ideowy schemat połączeń układu: generator wysokonapięciowy – źródło promieniowania (lampa rentgenowska)

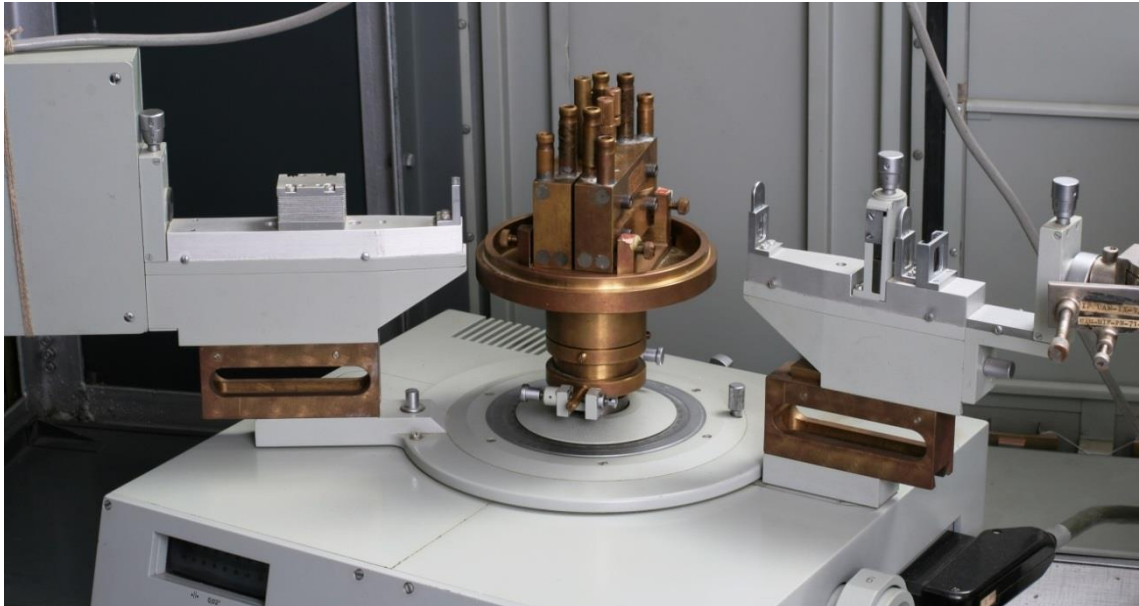


**Rys. 32.** Pulpit generatora wysokonapięciowego TuR M-62 w laboratorium rentgenowskim Zakładu Optyki

Na preparacie ciekłym była realizowana dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego. Nastawianie odpowiednich kątów dokonywano z dokładnością  $\Delta\Theta = \pm 0.01^\circ$ . Odczytywanie ich wartości umożliwiał układ optyczny. Funkcje poszczególnych szczelin w goniometrze licznikowym (rys. 34) wynikają z analizy wpływu ich wielkości na natężenie linii dyfrakcyjnych. Szczelina wejściowa goniometru (o stałej wysokości 1 cm i regulowanej szerokości 1 mm) ustalała wielkość natężenia pierwotnego promieniowania wchodzącego do goniometru. Szczelina rozbieżności (o stałej wysokości i regulowanej szerokości) odpowiadała za poziomą rozbieżność pierwotnej wiązki promieniowania.



**Rys. 33.** Goniometr licznikowy – najważniejsza część dyfraktometru rentgenowskiego (widok ogólny).  
W tle widać lampę rentgenowską zamocowaną poziomo na kołpaku

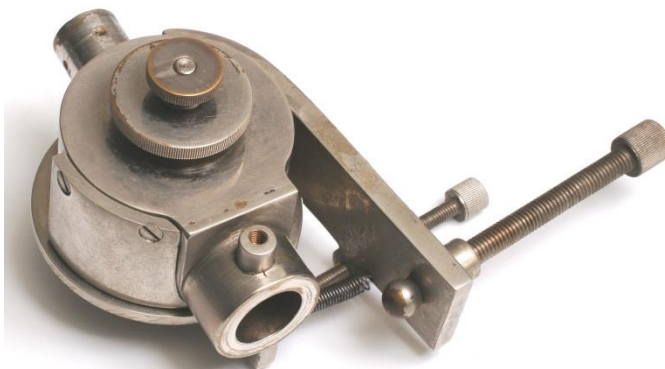


**Rys. 34.** Szczeliny w goniometrze licznikowym: wejściowa i rozbieżności; po stronie wiązki dyfrakcyjnej umieszczone są poziome szczeliny Sollera; w osi goniometru znajduje się regulowany stolik z kufwą cieczową (wykonane z mosiądzu)

Pomiary rentgenowskiego natężenia promieniowania rozproszonego wykonywano w zakresie kątów  $6^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$  skokowo co  $(0.2 \pm 0.01)^\circ$  metodą transmisyjną [109, 110]. Wyniki w obszarze rozpraszania niskokątowego  $0^\circ \leq 2\Theta \leq 6^\circ$  ekstrapolowano do początku układu współrzędnych.

W eksperymencie dyfrakcyjnym zastosowano monochromator (rys. 35), który stanowił płaski kryształ grafitowy, pracujący w metodzie odbiciowej (zorientowany w płaszczyźnie odbicia /002/) [111]. Monochromator ten był umieszczony za lampą rentgenowską i przed próbką (rys. 33).

Promieniowanie rentgenowskie było monochmatyzowane przez odbicie od kryształu grafitu (rys. 35). W monochromatorze zastosowano kryształ grafitu o rozmiarach  $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ .



**Rys. 35.** Widok ogólny monochromatora grafitowego

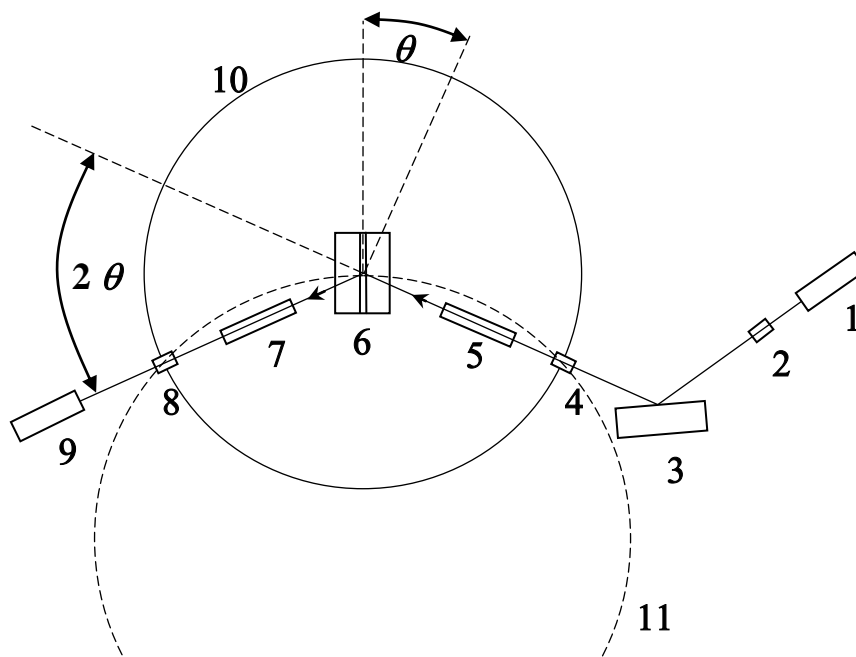
Zasada ogniskowania Bragga–Brentano stanowiła podstawę działania goniometru licznikowego: ognisko lampy rentgenowskiej, preparat, oraz szczelina wejściowa licznika leżały na wspólnym okręgu ogniskowania (rys. 36). W ten sposób, jeżeli powierzchnia preparatu (stale styczna do koła ogniskowania) ustawiona była w stosunku do wiązki pierwotnej promieniowania pod kątem  $\Theta$ , to licznik znajdował się w położeniu określonym przez kąt  $2\Theta$ . Pomiar zachodził więc na kole goniometru w punkcie  $2\Theta$ . Ruch licznika po kole goniometrycznym był sprzężony z obrotem stolika, wokół pionowej osi goniometru w stosunku 2:1. Płaski preparat z cieczą lub roztworem obracał się z prędkością dwa razy mniejszą od prędkości obrotu licznika.

Promień okręgu ogniskowania zależy od kąta dyfrakcji  $\Theta$  i określa go wzór:

$$r_{ogn} = \frac{R}{2 \sin \Theta}, \quad (94)$$

gdzie  $R$  jest promieniem goniometru.

Ze wzoru (94) wynika, że promień okręgu ogniskowania ma największe wartości dla małych kątów dyfrakcji, natomiast ze wzrostem kąta dyfrakcji jego wartość maleje.

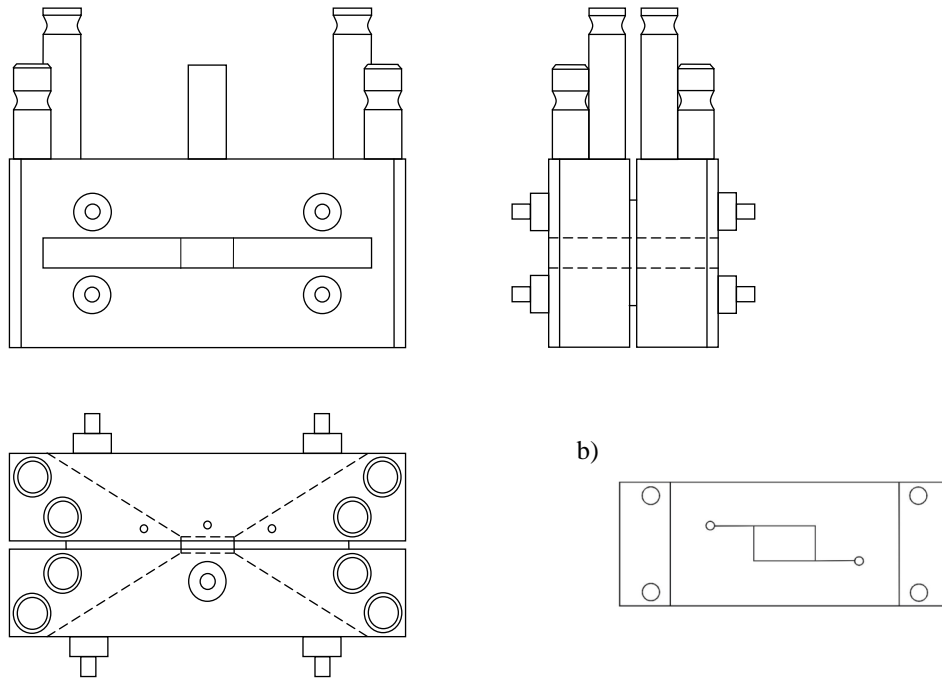


**Rys. 36.** Ogniskowanie promieniowania rentgenowskiego w goniometrze licznikowym: 1 – anoda lampy rentgenowskiej, 2 – szczeliny wyjściowe lampy, 3 – monochromator grafitowy, 4 – szczeliny wejściowe goniometru, 5 – szczeliny regulujące szerokość i rozbieżność wiązki, 6 – stolik goniometru z próbką cieczy (roztworu), 7 – szczeliny Sollera, 8 – szczeliny wyjściowe, 9 – licznik proporcjonalny promieniowania, 10 – pomiarowe koło goniometru, 11 – okrąg ogniskowania Rowlanda

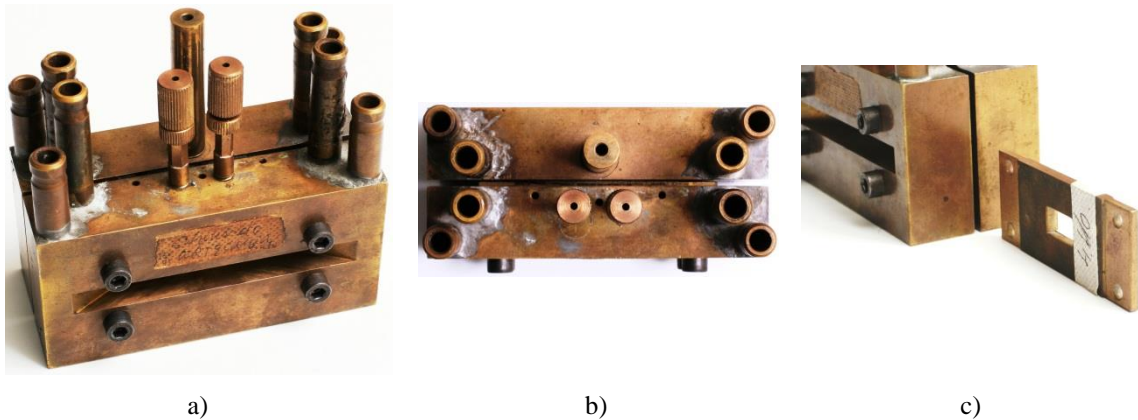
Do badań rentgenostrukturalnych użyto specjalnie w tym celu skonstruowanej rozbieralnej mosiężnej kuwety cieczowej z wymiennymi wkładkami [53, 54], zamykanymi cienkościnnymi okienkami z folii styrofleksowej o grubości  $0.01 \text{ mm}$  (rys. 37, 38).

Taka konstrukcja kuwety (rys. 37, 38) umożliwiła łatwe napełnianie komory, justowanie w uchwycie goniometrycznym i termostatowanie.

a)



**Rys. 37.** Schemat kuwety cieczowej zastosowanej do pomiarów rozkładów kątowych natężenia promieniowania rozproszonego (a); wkładka dystansowa o grubości 2 mm (b)



**Rys. 38.** Kuweta cieczowa wykonana z mosiądzu: a) widok z boku, b) widok z góry, c) płytki dystansowa

Zarówno folia styrofleksowa, jak i niewielka grubość okienek kuwety, pozwoliły na zaniechanie absorpcji w materiale okienek. Stwierdzono to doświadczalnie przed przystąpieniem do właściwych pomiarów. Okazało się wówczas, że natężenie wiązki rentgenowskiej przechodzącej przez folię nie różniło się od natężenia wiązki rozchodzącej się tylko w powietrzu. Możliwość zaniechania absorpcji w okienkach kuwety znacznie ułatwiła dalszy proces analizy uzyskanych wyników z pomiarów.

Kuwetę cieczową połączono z ultratermostatem przepływowym U-10 produkcji Prüfgerate-Werk-Medingen (Niemcy). Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze  $T = 293\text{ K}$ , kontrolowanej przy użyciu termopary różnicowej miedź-konstantan i czułego galwanometru zwierciadłowego GL-1. Ponadto temperaturę cieczy w samej kuwecie kontrolowano również w trakcie pomiarów elektronicznie czujnikiem firmy Testoterm GmbH & Co Lenzkirch z dokładnością  $\Delta T = \pm 0.1\text{ K}$ .

Natężenie promieniowania rozproszonego mierzono licznikiem proporcjonalnym VA-G-120 (rys. 39) sprzężonym z przelicznikiem impulsów, a otrzymane wyniki rejestrowano na drukarce cyfrowej VAG-24A i zbierano w komputerze. Licznik proporcjonalny promieniowania zamocowany był na ramieniu poruszającym się dookoła osi goniometru za pomocą silnika o stałej, regulowanej skokowo prędkości kątowej (rysunki 33 i 34).



**Rys. 39.** Licznik proporcjonalny z otwartą pokrywą czołową (wypełniony mieszaniną Ar + 10 % metanu)

Używana przez mnie aparatura rentgenowska w Zakładzie Optyki umożliwiła całkowitą automatyzację procesu pomiaru i rejestracji natężenia rozproszonego promieniowania.



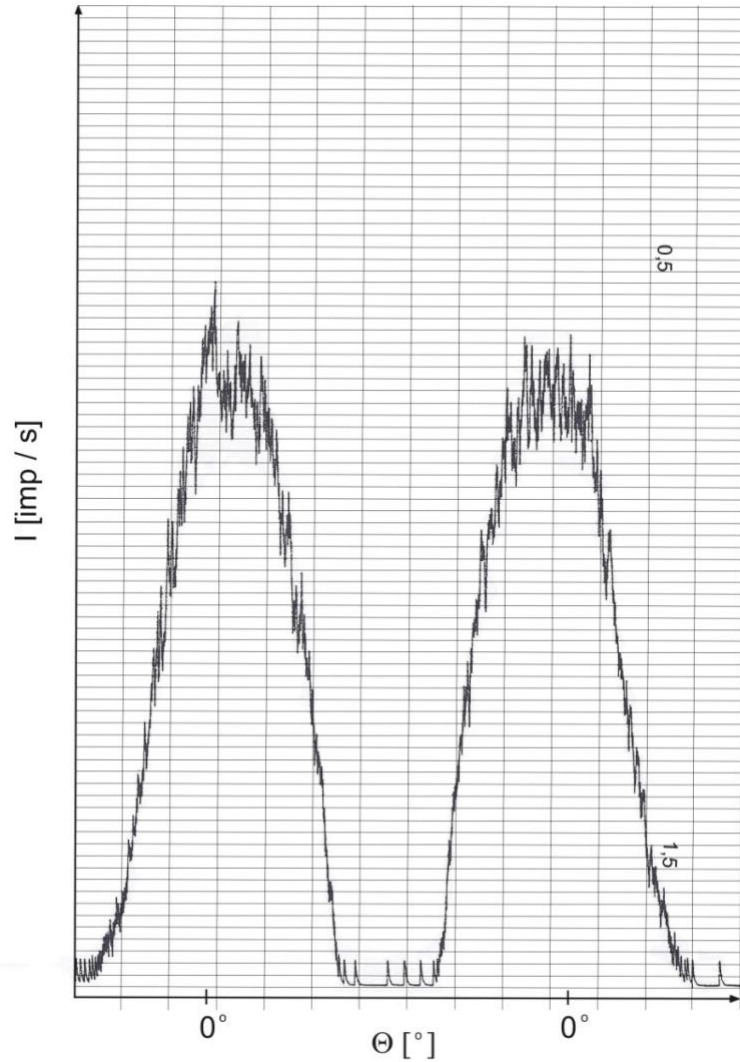
## 6.2. Justowanie goniometru i uchwytu preparatu

Podstawa goniometru wyposażona była w dwie śruby justujące (rys. 33) umieszczone pod płytą czołową. Śruby te umożliwiały przesuw goniometru w płaszczyźnie poziomej wokół pionowej osi przechodzącej przez szczelinę wejściową i wyjściową oraz równoległe w przód i w tył. Przed justowaniem podstawa wraz z goniometrem została przysunięta do obudowy lampy rentgenowskiej w taki sposób, aby pokrywa ochronna (zabezpieczająca przed promieniowaniem) przylegała do głowicy ochronnej lampy. Położenie wiązki pierwotnej sprawdzono za pomocą przenośnego ekranu fluorescencyjnego ustawionego na kątowniku. Wyjustowana wiązka pierwotna trafiała w środek szczeliny wejściowej i biegła równoległe do linii zerowej goniometru.

W celu wizualnego sprawdzenia wiązki ustawiono ramię detektora w pobliżu kąta  $\Theta = 0^\circ$ . Następnie szczelinę wejściową licznika proporcjonalnego zabezpieczono absorbentami i fotometrowano wiązkę pierwotną przy szerokościach szczelin:  $S_1 = 0.1 \text{ mm}$ ,  $S_2 = 0.1 \text{ mm}$ ,  $S_3 = 0.1 \text{ mm}$ . Przy kolejnym doborze szczelin fotometrowano wiązkę pierwotną przy pracy goniometru z prędkością  $v = 1 \text{ cm} / 20 \text{ s}$ . Ostatecznie wybrano szczeliny o następujących szerokościach:  $S_1 = 0.3 \text{ mm}$ ,  $S_2 = 1.0 \text{ mm}$ ,  $S_3 = 0.4 \text{ mm}$ . Wiązkę pierwotną uzyskaną podczas rejestracji ciągłej przedstawia rysunek 40. W przypadku ciągłej rejestracji miernik szybkości zliczania impulsów był połączony z rejestratorem kompensacyjnym, który umożliwiał zapis zmian napięcia lub natężenia prądu w układzie pomiarowym stosowanego detektora promieniowania. Względna niepewność pomiarowa natężenia promieniowania wynosi:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{\sqrt{2 v R C}}, \quad (95)$$

gdzie  $v$  jest szybkością zliczania impulsów [ $s^{-1}$ ],  $R C$  – stała czasowa obwodu całkującego [ $s$ ].



Rys. 40. Rejestracja ciągła wiązki pierwotnej przy justowaniu goniometru

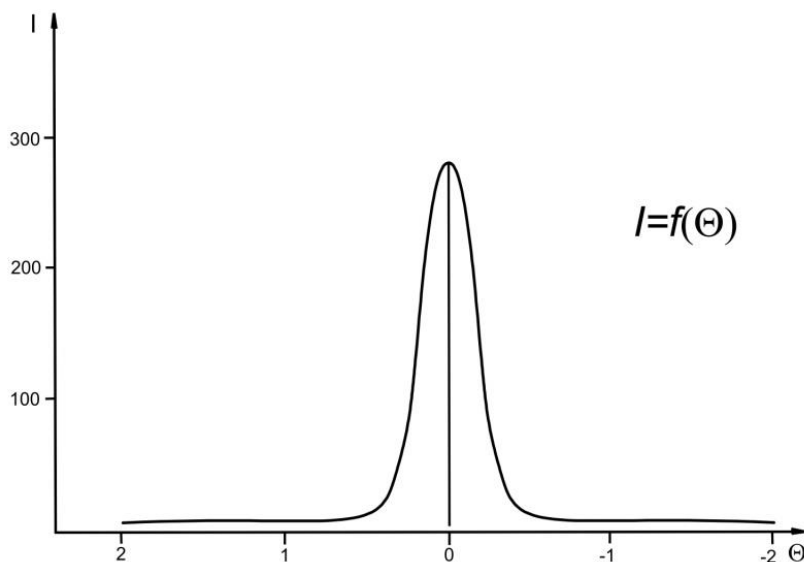
Następnie fotometrowano wiązkę pierwotną przy numerycznej rejestracji promieniowania, aby wyeliminować niepewność pomiarową spowodowaną bezwładnością pisaka rejestracyjnego. Dyskretny sposób rejestracji był realizowany za pomocą przelicznika elektronowego, czasomierza liczącego i urządzenia drukującego, dołączonego do wyjścia analizatora amplitudy. Zastosowano metodę wyboru czasu pomiaru, polegającą na liczeniu impulsów w ciągu zadanego czasu  $t = const$ . Gęstość impulsów ma rozkład Gaussa ze względu na statystyczny charakter emisji kwantów promieniowania rentgenowskiego.

Odchylenie standardowe  $N$  impulsów obliczamy ze wzoru:

$$\sigma = \sqrt{N}. \quad (96)$$

Wzór powyższy uczy, że wartość odchylenia standardowego ( $\sigma$ ) zależy jedynie od ilości zliczanych impulsów, natomiast nie zależy od gęstości impulsów.

Symetryczny kształt wiązki pierwotnej (rys. 41) wskazuje na właściwe wyjustowanie goniometru. Dlatego przed przystąpieniem do pomiarów właściwych zarejestrowano wiązkę pierwotną.



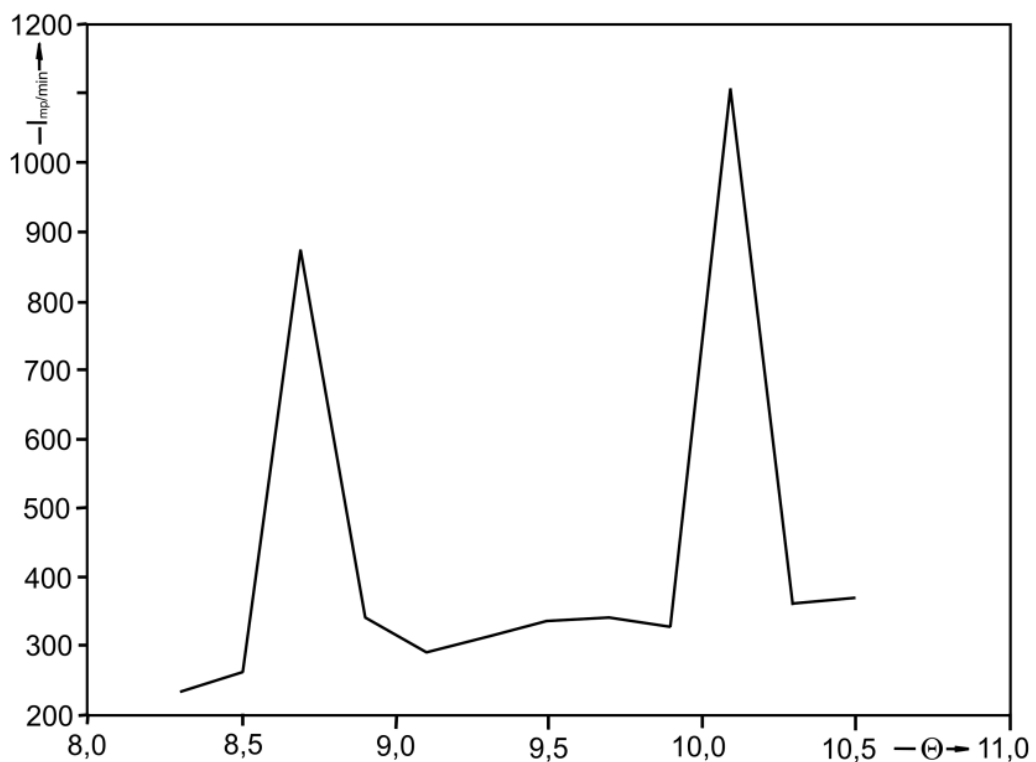
**Rys. 41.** Profil pierwotnej wiązki promieniowania rentgenowskiego uzyskany w rejestracji skokowej

Badana warstwa cieczy (roztworu) musiała znajdować się w osi goniometru, a wiązka pierwotna w zerowym położeniu goniometru musiała padać prostopadle do powierzchni warstwy substancji badanej. Nieprawidłowe ustawienie badanej warstwy cieczy powoduje błędny odczyt kąta  $\Theta$ . Przeprowadzono więc justowanie uchwytu preparatu. Do justowania uchwytu preparatu zastosowano wąską szczelinę o długości  $40\text{ mm}$  i szerokości  $0.12\text{ mm}$ , skonstruowaną z dwóch płaskich i równoległych płytek szklanych. Szczelinę umieszczono w uchwycie preparatu (w środku koła goniometru). Za szczeliną ustawiono ekran fluorescencyjny. Po zabezpieczeniu stanowiska i wyłączeniu oświetlenia otwarto okienko berylowe lampy rentgenowskiej. Następnie specjalnym kluczem „sztorcowym” regulowano uchwyt preparatu.

Justowanie polegało na ustawieniu uchwytu preparatu w takim położeniu, aby wiązka promieniowania pierwotnego przeszła przez szczelinę i padała na ekran fluorescencyjny.

W wyposażeniu goniometru znajdowała się płytka z aluminium ( $Al$ ), dla której podano charakterystyczne położenia refleksów:  $(111) = (8.724 \pm 0.048)^\circ$  oraz

$(200) = (10.087 \pm 0.058)^\circ$  dla promieniowania  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ). Płytkę tę posłużyła do sprawdzenia poprawności prawidłowego wyjustowania goniometru. Pomiar przeprowadzono dla rejestracji ciągłej w pobliżu charakterystycznych refleksów przy prędkości przesuwu ramienia licznika  $5^\circ/\text{min}$  oraz znaczniku  $0.04^\circ$  i prędkości przesuwu papieru  $1 \text{ cm}/20 \text{ s}$ . Następnie przeprowadzono rejestrację metodą skokową przy  $t = 1200 \text{ s}$ . Z otrzymanej funkcji  $I [\text{imp}/\text{min}] = f(\Theta)$  (rys. 42) wynika, że wiązka została prawidłowo ustawiona, ponieważ odczytane wartości mieszczą się w granicach niepewności pomiarowych.



**Rys. 42.** Wiązka dyfrakcyjna na płytce aluminiowej zarejestrowana metodą dyskretną wyboru czasu pomiaru ( $t = 1200 \text{ s}$ )

Pomiary natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla wszystkich badanych cieczy i ich roztworów wykonano w identycznych ustalonych eksperymentalnie warunkach pracy dyfraktometru (tab. 14).

**Tabela 14**

Ustalone eksperymentalnie warunki pracy dyfraktometru rentgenowskiego podczas pomiarów natężenia rozproszonego promieniowania w cieczach i ich roztworach

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

### 6.3. Czynniki korekcyjne zmierzonego natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego

Zmierzone natężenie rozproszone przez próbkę cieczy i roztworu zostało skorygowane ze względu na rozpraszanie w powietrzu i szumy własne aparatury [112], absorpcję [113], polaryzację wiązki przy odbiciach od monochromatora i próbki [114], niekoherentne rozpraszanie Comptona [115], drgania termiczne [116], anomalną dyspersję [117].

Otrzymane po uwzględnieniu poprawek rozkłady natężeń promieniowania rozproszonego w badanych cieczech przeliczono na jednostki elektronowe. W tym celu wyznaczono współczynniki normujące  $C_n$ , spełniające zależność:

$$I_{el}(S) = C_n I(S), \quad (97)$$

gdzie  $I_{el}(S)$  oznacza natężenie promieniowania wyrażone w jednostkach elektronowych. Współczynniki  $C_n$  wyznaczono na podstawie porównania natężeń doświadczalnych funkcji z odpowiednimi funkcjami gazowego rozpraszania obliczonymi teoretycznie.

Natężenie promieniowania rozproszonego na badanych materiałach wyznaczono na podstawie uzyskanego doświadczalnie  $I_{exp}(S)$  promieniowania rozproszonego według wzoru:

$$I(S) = I_{exp}(S) \cdot A(\Theta) \cdot P(\Theta), \quad (98)$$

gdzie  $P(\Theta)$  oznacza czynnik polaryzacyjny, zaś  $A(\Theta)$  - czynnik na absorpcję.

W eksperymencie dyfrakcyjnym zastosowano monochromator odbiciowy (rys. 35), na którym promieniowanie rentgenowskie ulegało częściowej polaryzacji, dlatego wprowadzono poprawkę na polaryzację [53]:

$$P(\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\Theta}{1 + \cos^2 2\alpha}, \quad (99)$$

gdzie  $\Theta$  jest kątem Bragga, natomiast  $\alpha$  jest kątem odbicia promieni od powierzchni monochromatora.

Dla monochromatora płaskiego (kryształ grafitu) zastosowanego w doświadczeniu i promieniowania rentgenowskiego pochodzącego z anody lampy molibdenowej kąt monochromatyzacji wynosił  $\alpha = 6^{\circ}00'$  [118].

Pochłanianie promieniowania zależy od obranej metody pomiarowej, kształtu i rozmiarów preparatu, współczynnika absorpcji badanej cieczy ( $\mu$ ) oraz od kąta rozpraszania. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego jest większa dla większych kątów  $\Theta$  ze względu na dłuższą drogę wiązki w preparacie. Czynniki korekcyjne na absorpcję wynosi [119]:

$$A(\Theta) = \cos \Theta \cdot \exp\left(\frac{\mu l (1 - \cos \Theta)}{\cos \Theta}\right), \quad (100)$$

gdzie  $\mu$  jest liniowym współczynnikiem absorpcji próbki, a  $l$  – grubością preparatu ( $l = 2 \text{ mm}$ ).

Aby obliczyć absorpcję należy znać wartość liniowego współczynnika absorpcji  $\mu$  dla badanych cieczy. Współczynniki te wyznaczono korzystając ze wzoru:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^N C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (101)$$

w którym  $C_i$  oznacza procentowy udział masowy poszczególnych atomów w molekuły, zaś  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  to masowe współczynniki absorpcji wybranych pierwiastków. Wartości masowych współczynników absorpcji dla promieniowania  $MoK_{\alpha}$  zebrano w tabeli 15, natomiast liniowe współczynniki absorpcji badanych cieczy przedstawia tabela 16.

**Tabela 15**

Masowe współczynniki absorpcji  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  dla promieniowania  $MoK_{\alpha}$  [120]

Pierwiastek	H	C	N	O	Cl
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left[\frac{cm^2}{g}\right]$	0.38	0.70	1.10	1.50	11.62

**Tabela 16**

Liniowe współczynniki absorpcji ( $\mu$ ) badanych cieczy dla promieniowania  $MoK_{\alpha}$  [120]

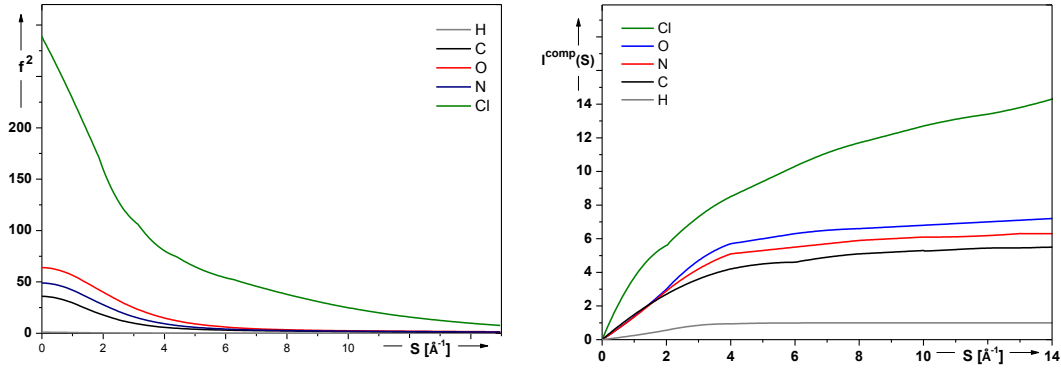
Badany związek	$\mu [cm^{-1}]$
Toluen	1.00
Anizol	0.79
<i>orto</i> -chloroanizol	3.49
<i>meta</i> -chloroanizol	3.49
<i>para</i> -chloroanizol	3.49
<i>orto</i> -nitrotoluen	0.91
<i>orto</i> -nitroanizol	0.97

Rozkład kątowy uśrednionego natężenia promieniowania rozproszonego uzyskany po uwzględnieniu poprawek na absorpcję i polaryzację wyrażony jest w dowolnych jednostkach. Otrzymaną w ten sposób funkcję należało więc unormować do jednostek elektronowych według formuły (97).

Normowanie to odbywa się poprzez porównanie pól powierzchni pod krzywą kąтового rozkładu natężenia promieniowania i teoretycznej krzywej rozpraszania gazowego, uzyskanej po zsumowaniu natężenia koherentnego i niekoherentnego:

$$I^{teor} = \sum_{i=1}^N (f_i^2(S) + I_i^{ink}(S)), \quad (102)$$

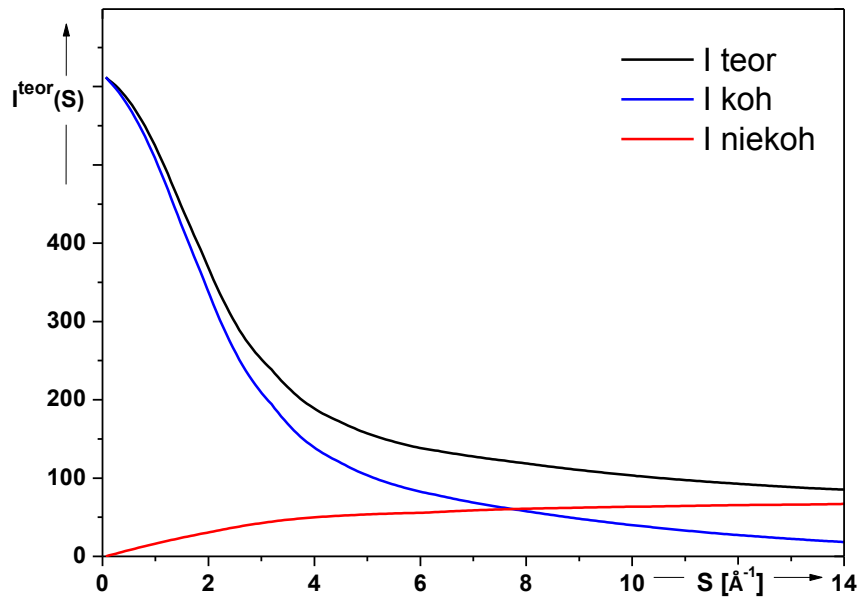
gdzie  $f_i^2(S)$  jest kwadratem atomowych czynników rozpraszania dla poszczególnych pierwiastków (rys. 43 a), a  $I_i^{ink}(S)$  jest natężeniem niekoherentnego promieniowania rozproszonego Comptona (rys. 43 b).



**Rys. 43.** Przebiegi natężenia promieniowania koherentnego (a) i promieniowania niekoherentnego (b) dla wybranych pierwiastków występujących w badanych molekułach

Pola powierzchni pod funkcją doświadczalną i funkcją teoretyczną powinny być równe, gdyż zachodząca interferencja na różnych kombinacjach par atomów nie zmienia całkowitego natężenia promieniowania rozproszonego, a jedynie rozkłada je kątowno w ściśle określony sposób.

Przykładową krzywą teoretyczną rozpraszania gazowego dla chloroanizolu przedstawiono na rysunku 44.



**Rys. 44.** Przebieg sumarycznego natężenia promieniowania koherentnego i niekoherentnego dla chloroanizolu w zależności od wektora falowego  $S$

Wykorzystane w pracy programy komputerowe [53, 85, 121, 122] pozwoliły na wykonanie korekt doświadczalnego natężenia promieniowania rozproszonego na badanych cieczach i roztworach.

#### 6.4. Przygotowanie roztworów do pomiarów

Stężeniem roztworu nazywamy ilość (objętość lub masę) substancji rozpuszczonej zawartej w danym roztworze. Stężenie procentowe określa zawartość gramów substancji rozpuszczonej w 100 g roztworu.

W celu sporządzenia roztworu o danym stężeniu, posłużyłam się wzorem określającym stężenie procentowe:

$$C_p = \frac{m_{\text{substancji}}}{m_{\text{roztworu}}} \cdot 100 \%. \quad (103)$$

Masę roztworu stanowi łączna masa substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika:

$$C_p = \frac{m_{\text{substancji}}}{m_{\text{rozpuszczalnika}} + m_{\text{substancji}}} \cdot 100 \%. \quad (104)$$

Chcąc uzyskać roztwór 10 % należało do zadanej ilości rozpuszczalnika dodać odpowiednią ilość roztworu. Dla roztworu 10 % będzie zachodziła zależność:

$$m_{\text{substancji}} = \frac{1}{9} m_{\text{rozpuszczalnika}}. \quad (105)$$

Na przykładzie roztworu *orto*-nitroanizolu w *p*-ksylenie pokazano kolejne etapy postępowania. Korzystając z wagi analitycznej o dokładności  $\Delta m = 0.0002 \text{ g}$ , odważono 29.5700 g rozpuszczalnika, czyli 1.4-dimetylobenzenu. Następnie do rozpuszczalnika dodano 3.2864 g *orto*-nitroanizolu, co stanowi około 1/9 masy rozpuszczalnika.

Po uzyskaniu tak sporządzonego roztworu ponownie przeliczono jego stężenie procentowe, uzyskując wartość:

$$C_p = \frac{3.2864 [g]}{29.5700 [g] + 3.2864 [g]} \cdot 100 \%.$$

$$C_p = 10.00 \%.$$

Analogicznie przygotowano wszystkie badane roztwory uzyskując założone stężenie procentowe z dokładnością  $\Delta C_p = 0.005 \%$ .

Kolejnym etapem obliczeń było wyznaczenie wartości masowych współczynników osłabienia promieni rentgenowskich przez badane roztwory. Obliczono je jako średnią ważoną masowych współczynników absorpcji pierwiastków składowych: wodoru, węgla, tlenu, azotu i chloru (tab. 15).

Aby wyznaczyć masowy współczynnik absorpcji badanych roztworów musimy znać ich masę cząsteczkową, a do wyznaczenia liniowego współczynnika absorpcji potrzebna jest gęstość roztworów. Wyznaczenie masy cząsteczkowej roztworu jest stosunkowo proste, jeśli zaś chodzi o gęstość roztworu należy wykonać kilka obliczeń.

Na przykładzie 10% roztworu *orto*-nitroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie pokazano sposoby przeprowadzanych obliczeń. Stosunek masy substancji rozpuszczonej do masy rozpuszczalnika w tym roztworze wynosi 1:9, czyli masa substancji stanowi dziewiątą część masy rozpuszczalnika, co zapiszemy jako:

$$m_r = 9 m_s. \tag{106}$$

Gęstość dowolnej materii można wyrazić zależnością:

$$\rho = \frac{m}{V}, \tag{107}$$

gdzie  $V$  jest objętością zadanej próbki o masie  $m$ .

Przekształcając wzór (107) otrzymujemy:

$$V = \frac{m}{\rho}. \tag{108}$$

Objętość rozpuszczalnika wynosi  $V_r = \frac{m_r}{\rho_r} = \frac{9 \cdot m_s}{0.866}$ , natomiast objętość substancji

rozpuszczonej  $V_s = \frac{m_s}{\rho_s} = \frac{m_s}{1.248}$ . Stosunek objętościowy rozpuszczalnika do substancji

rozpuszczonej, zgodnie z powyższymi wzorami, wyrazić można jako:

$$\frac{V_r}{V_s} = \frac{9 \cdot m_s}{0.866} \cdot \frac{1.248}{m_s} = 12.97. \quad (109)$$

Zatem objętość badanego roztworu wynosi:

$$V = V_r + V_s = 12.97 \cdot V_s + V_s = 13.97 \cdot V_s. \quad (110)$$

Natomiast masa roztworu:

$$m = m_r + m_s = 9 \cdot m_s + m_s = 10 \cdot m_s. \quad (111)$$

Gęstość roztworu opisuje zależność:

$$\rho = \frac{10 \cdot m_s}{13.97 \cdot V_s}. \quad (112)$$

Ponieważ objętość substancji rozpuszczonej  $V_s = \frac{m_s}{1.248}$ , więc gęstość 10% roztworu *orto*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie wynosi:

$$\rho = \frac{10 \cdot m_s}{13.97 \cdot m_s} \cdot 1.248,$$

$$\rho = 0.893 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

Masa cząsteczkowa 10% roztworu *orto*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie ma wartość:

$$M = 0.1 \cdot (9 \cdot M_\gamma + M_s), \quad (113)$$

czyli:

$$M = 0.1 \cdot (9 \cdot 106.17 + 153.14) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 110.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}.$$

Znając gęstość roztworu i jego masę cząsteczkową wyznaczono masowy współczynnik absorpcji według wzoru:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mo}^{roztwór} = C_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C + C_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H + C_3 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_N + C_4 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O, \quad (114)$$

gdzie  $C_1, C_2, C_3$  i  $C_4$  to udziały masowe pierwiastków, kolejno: węgla, wodoru, azotu i tlenu. Współczynniki te wyznaczono z proporcji zawartej w tabeli 17.

**Tabela 17**

Procentowa zawartość poszczególnych atomów w 10 % roztworze o-nitroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie

	Pierwiastek	Masa	Proporcja	Udział masowy
$c_1$	Węgiel	$m_C \cdot (9 \cdot 8 + 7)$ $= 948.8453$	1108.67 – 100% 948.8453 – $x\%$	85.58%
$c_2$	Wodór	$m_H (9 \cdot 10 + 7)$ $= 97.7663$	1108.67 – 100% 97.7633 – $x\%$	8.82%
$c_3$	Azot	$m_N \cdot 1$ $= 14.0067$	1108.67 – 100% 14.0067 – $x\%$	1.26%
$c_4$	Tlen	$m_O \cdot 3$ $= 47.9982$	1108.67 – 100% 47.9982 – $x\%$	4.33%

Stosując formułę (101) obliczono wartość masowego współczynnika absorpcji dla badanego roztworu:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mo}^{roztwór} = 0.711386 \frac{cm^2}{g}.$$

Dla obliczenia liniowego współczynnika absorpcji badanego roztworu, należało otrzymaną powyżej wartość masowego współczynnika absorpcji dla tego roztworu pomnożyć przez wyznaczoną wcześniej gęstość roztworu, czyli:

$$\mu = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Mo}^{roztwór} \cdot \rho. \quad (115)$$

Zatem szukana wartość liniowego współczynnika absorpcji dla 10% roztworu *orto*-nitroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie wynosi:

$$\mu = 0.635 \frac{1}{\text{cm}}$$

Przyjmując, że optymalna grubość preparatu powinna się zawierać w przedziale [53]:

$$\frac{1}{\mu} < l < \frac{2}{\mu}, \quad (116)$$

dla badanych roztworów otrzymano przedział wartości  $1.57 \text{ cm} < l < 3.15 \text{ cm}$ .

Przy takich grubościach preparatów nie mogłyby być jednak spełnione dwa podstawowe wymogi dotyczące przeprowadzanego eksperymentu: szczelności kuwety oraz płaskości preparatu. Z tego względu pomiary rozpraszania promieniowania charakterystycznego molibdenu przeprowadzono przy takich samych grubościach preparatów jak w przypadku promieniowania charakterystycznego miedzi. Masowe współczynniki absorpcji dla promieniowania charakterystycznego miedzi zamieszczono w tabeli 18 [120].

**Tabela 18**

Masowe współczynniki absorpcji  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$  dla promieniowania  $\text{CuK}_\alpha$

Pierwiastek	H	C	N	O	Cl
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\right]$	0.46	5.50	8.51	12.70	103.0

Z porównania danych z tabel 15 i 18 wynika, że masowe współczynniki absorpcji tych samych pierwiastków są w przybliżeniu dziesięciokrotnie większe dla promieniowania  $\text{CuK}_\alpha$  niż dla promieniowania  $\text{MoK}_\alpha$ . Można przypuszczać, że liniowy współczynnik absorpcji będzie również o rząd wielkości większy, przy stosowaniu lampy o anodzie miedzianej, niż o anodzie molibdenowej. Optymalna grubość preparatu, wyznaczona na podstawie zależności (116), będzie z kolei o rząd wielkości większa dla promieniowania  $\text{MoK}_\alpha$  niż dla  $\text{CuK}_\alpha$ .

Dla promieniowania charakterystycznego pochodzącego z anody lampy miedzianej liniowy współczynnik absorpcji wynosi:

$$\mu = 4.83 \frac{1}{cm}.$$

Zatem grubość preparatu powinna się znajdować w przedziale:

$$0.21 \text{ cm} < l < 0.41 \text{ cm}.$$

Powyższa nierówność była podstawą do wyboru płytek dystansowych (rys. 38) w tym przedziale grubości. Tak dobrane grubości można uznać za optymalne tylko dla rozpraszania promieniowania  $CuK_{\alpha}$ . Dla promieniowania  $MoK_{\alpha}$  grubości te są około 10-krotnie większe, co okazało się technicznie niewykonalne. Dlatego ustalono optymalną grubość preparatów  $l = 2 \text{ mm}$ .

## 6.5. Pojęcie efektywnej molekuly

W przypadku cieczy czystych możliwe jest jednoznaczne wyznaczenie gęstości i współczynnika absorpcji, ponieważ obliczenia dotyczą tylko jednego rodzaju molekuł. Przy obliczeniach tych wielkości dla roztworów, analiza nie jest już tak oczywista. W związku z tym wprowadzono pojęcie „efektywnej molekuly” [30]. Znając stężenie procentowe badanego roztworu oraz masy molowe składników tego roztworu można uzyskać teoretyczny wzór sumaryczny roztworu. Powstałą w ten sposób molekułę przyjmuje się za centrum rozpraszające. W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania efektywnej cząsteczki na przykładzie 10% roztworu *orto*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenu.

Rozpatrzmy 1000 g badanego roztworu. W 1000 g 10% roztworu na 900 g rozpuszczalnika przypada 100 g substancji rozpuszczonej. Znając masy molekuł rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej (tab. 19) obliczono ilość molekuł przypadających na 100 i 900 g substancji.

**Tabela 19**

Masy molowe składników roztworu

Substancja	Wzór sumaryczny	Masa [g/mol]
<i>orto</i> -chloroanizol	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OCl	142.582
1.4-dimetylobenzen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.17

W 100 g *o*-chloroanizolu znajduje się  $0.701 \cdot N_A$  molekuł *orto*-chloroanizolu, natomiast na 900 g *p*-ksylenu przypada  $8.477 \cdot N_A$  molekuł, gdzie  $N_A$  jest liczbą Avogadro. Dzieląc ilość molekuł rozpuszczalnika przez ilość molekuł substancji rozpuszczonej otrzymujemy liczbę molekuł rozpuszczalnika przypadającą na jedną molekułę substancji rozpuszczonej. Dla 10% roztworu *orto*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie na jedną molekułę substancji rozpuszczonej przypada więc 12.093 molekuł rozpuszczalnika (tabele 20 i 21).

**Tabela 20**

Liczba molekuł rozpuszczalnika przypadająca na jedną molekułę substancji rozpuszczonej

Substancja	Ilość molekuł	Ilość atomów			
		C	H	O	Cl
<i>orto</i> -chloroanizol	1	7	7	1	1
1.4-dimetylobenzen	12.093	8	10	-	-

W tabeli 21 zebrano informacje o liczbie molekuł substancji rozpuszczalnika przypadających na jedną molekułę substancji rozpuszczonej dla wszystkich badanych roztworów.

**Tabela 21**

Liczba molekuł rozpuszczalnika przypadająca na jedną molekułę substancji rozpuszczonej

Roztwór	Ilość molekuł rozpuszczalnika
Chloroanizol + 1.4-dimetylobenzen	12.093
Nitroanizol + 1.4-dimetylobenzen	12.982
Nitrotoluen + 1.4-dimetylobenzen	11.625

Suma atomów jednej molekuly substancji rozpuszczonej i przypadających na nią  $n$  molekul rozpuszczalnika, podzielona przez  $n+1$  molekul stanowi „efektywną molekulę”. Jeżeli na jedną molekulę *o*-chloroanizolu przypada  $n = 12.093$  molekul rozpuszczalnika, to liczba atomów węgla  $N_C$  znajdująca się w  $n + 1 = 13.093$  molekul roztworu wynosi:

$$N_C = 1 \cdot 7 + 12.093 \cdot 8 = 103.744.$$

Dzieląc otrzymany wynik przez liczbę 13.093 otrzymujemy ilość atomów węgla w efektywnej molekuie 10% roztworu *o*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie, która wynosi 7.92.

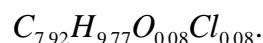
Analogicznie postępujemy dla pozostałych atomów:

$$N_H = 1 \cdot 7 + 12.093 \cdot 10 = 127.93,$$

$$N_O = 1 \cdot 1 + 12.093 \cdot 0 = 1,$$

$$N_{Cl} = 1 \cdot 1 + 12.093 \cdot 0 = 1.$$

Ostatecznie wzór sumaryczny dla efektywnej molekuly 10% roztworu *o*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie przypiera postać:



W tabeli 22 zebrano wzory efektywnych molekul badanych roztworów.

**Tabela 22**

Efektywne molekuly 10% roztworów chloro- i nitro pochodnych anizolu i toluenu

Roztwór	Wzory sumaryczne składników roztworu	Wzór sumaryczny efektywnej molekuly
Chloroanizol + 1.4-dimetylobenzen	$C_7H_7OCl + C_8H_{10}$	$C_{7.92}H_{9.77}O_{0.08}Cl_{0.08}$
Nitroanizol + 1.4-dimetylobenzen	$C_7H_7O_3N + C_8H_{10}$	$C_{7.93}H_{9.79}O_{0.21}N_{0.07}$
Nitrotoluen + 1.4-dimetylobenzen	$C_7H_7O_2N + C_8H_{10}$	$C_{7.92}H_{9.76}O_{0.16}N_{0.08}$

## 7. Wyznaczanie struktury molekuł analizowanych związków aromatycznych metodą redukcji Mozzi – Warrena

Badania struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w ciekłych pochodnych anizolu i toluenu przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich i analizy fourierowskiej. Do analizy rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego badanych cieczy zastosowano metodę redukcji Mozzi i Warrena [16, 17], która pozwoliła ustalić poprawne konformacje molekuł. Metoda ta pozwoliła ustalić średnie odległości między parami atomów  $\bar{r}_{ij}$  oraz średnie amplitudy drgań  $\bar{u}_{ij}$  badanych molekuł.

### 7.1. Istota metody redukcji Mozzi – Warrena

Warunkiem podstawowym otrzymania poprawnych informacji o strukturze badanych cieczy była znajomość przebiegów doświadczalnych funkcji  $\bar{I}_{j.el.}(S)$  w szerokim zakresie wartości argumentu kąta rozpraszania  $6^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$ . Podstawą rentgenowskich badań strukturalnych cieczy molekularnych była analiza Fouriera funkcji zredukowanego natężenia  $i(S)$ , które jest sumą dwóch następujących wyrażeń:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S), \quad (117)$$

gdzie:  $i_m(S)$  jest zmodyfikowaną molekularną funkcją struktury, opisującą rozpraszanie pojedynczej molekuly. Funkcja ta – wzór (4) – została omówiona w rozdziale 1.2. We wzorze (117)  $i_d(S)$  stanowi wyraźną funkcję struktury, która informuje o międzymolekularnych korelacjach na podstawie danych doświadczalnych.

Dla wartości  $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$  spełniona jest zależność:

$$i(S) \approx i_m(S). \quad (118)$$

Metoda redukcji Mozzi – Warrena [16], rozwinięta następnie przez Bluma i Nartena [17], umożliwiła wyizolowanie funkcji  $i(S)$  od całkowitej wartości zmierzonego natężenia  $\bar{I}_{j.el.}(S)$ . Przebiegi funkcji natężeń promieniowania rozproszonego dla cieczy molekularnych uwarunkowane są interferencjami wewnątrz- i międzymolekularnymi.

Zredukowane natężenie  $i(S)$  obliczono ze wzoru [123, 124]:

$$i(S) = \frac{\bar{I}_{j.el.}(S) - N \sum_{j.s.} n_j f_j^2}{N g^2(S)}, \quad (119)$$

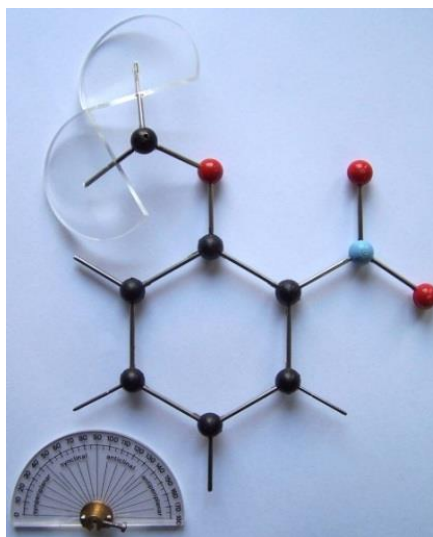
gdzie  $\bar{I}_{j.el.}(S)$  jest całkowitym natężeniem rozproszonego promieniowania rentgenowskiego wyznaczonego eksperymentalnie,  $\sum_{j.s.}$  oznacza sumowanie po atomach molekuly. Wielkość  $g(S)$  jest czynnikiem oberwania [15], dobranym w ten sposób, aby dla  $S = 0$  był w przybliżeniu równy jedności i malał wraz ze wzrostem wartości  $S$ . Według Warrena [15] zachodzi związek:  $g(S) = f_{el}(S)$ , gdzie  $f_{el}(S)$  jest czynnikiem rozpraszania przypadającym na jeden elektron, zdefiniowanym równaniami (29) i (69). Natomiast  $n_j$  jest liczbą atomów  $j$ -tego rodzaju w molekule,  $f_j(S)$  jest czynnikiem rozpraszania  $j$ -tego atomu,  $N$  oznacza liczbę molekuł.

Po obliczeniu i wykreśleniu eksperymentalnych całkowitych funkcji interferencyjnych  $i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$  – zgodnie z równaniem (119) – dla odpowiednio dobranych wartości parametrów molekularnych  $\bar{r}_{ij}$  i 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  $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ . Okazało się, że funkcje te bardzo dobrze pokrywały się w przedziale wektora falowego  $\approx 5.00 \leq S \leq 14.01 \text{ \AA}^{-1}$ , co odpowiada zanikowi korelacji międzymolekularnych z odległością. Fakt ten wykorzystano do sprawdzenia poprawności przyjętych założeń o strukturze molekuł oraz do rozdzielenia korelacji wewnątrz- i międzymolekularnych.

W tym celu porównywano zmierzone 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 prawidłowo wyznaczonych strukturach molekularnych.

## 7.2. Weryfikacja przyjętych założeń do modeli badanych molekuł

Do analizy konformacyjnej badanych związków chemicznych (wiązania chemiczne) użyto modeli Dreidinga [125]. Modele te umożliwiły badania różnych konformacji molekuł dzięki obrotowi atomów połączonych wiązaniem pojedynczym. W modelach Dreidinga długości wiązań odpowiadają odległościom między jądrami w skali  $1 : 2.5 \cdot 10^8$ . Przezryste płytki w kształcie ściętego krążka (rys. 45) zakreślały przy obrocie sferę oddziaływania atomów wodoru. Posłużyły one do sprawdzenia przeszkód sferycznych.



Rys. 45. Model Dreidinga molekuły anizolu  $C_6H_5 - OCH_3$

Modele Dreidinga odwzorowały molekułę jako układ wiązań, zachowując przy tym możliwie dokładnie proporcje ich długości oraz wartości kątów między nimi. Atomy w modelach Dreidinga były wykonane w postaci kul z tworzywa sztucznego, a wiązania w postaci sztywnych prętów. Na modelach Dreidinga dokonywane były

wstępne pomiary odległości między środkami atomów (kulek) z dokładnością do 0.5 mm, co odpowiadało odległościom między jądrami atomów molekuly z dokładnością do 0.02 Å. Pomiary przeprowadzono bezpośrednio i wstępnie za pomocą linijki i kątomierza (rys. 45). Określone w ten sposób odległości między atomami niezwiązanymi pozwoliły na wstępną ocenę wzajemnego oddziaływania tych atomów w badanych molekułach. Przez konformację rozumie się sposoby ułożenia atomów w obrębie molekuly powstające wskutek obrotu lub skręcenia wokół pojedynczego wiązania.

Aby uzyskać wgląd w obraz upakowania przez atomy wchodzące w skład molekuly oraz odtworzyć kształt i wymiary atomowe stosowano modele czasowe Stuarta-Briegleba [95, 126]. Służyły one do uwidocznienia odległości między jądrami oraz wypełnienia przestrzeni powłokami elektronowymi.

W modelach tych, atomy były przedstawione w postaci brył, które wyrażały 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  $\sigma$  można prześledzić swobodę obrotu. Skala przyjęta dla tych modeli to 1 :  $1.5 \cdot 10^8$ . Promienie van der Waalsa mają 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). Znajomość wartości promieni kowalencyjnych pozwoliła wyznaczyć odległości międzyatomowe w molekułach. Wartości promieni van der Waalsa dla atomu wodoru określone są w przedziale od 1.00 Å do 1.40 Å, natomiast dla atomu węgla średnio od 1.70 Å do 1.85 Å [71].

W celu przedyskutowania najbardziej prawdopodobnych ułożeń molekuł w badanych cieczach i ich roztworach przyjęto następujące założenia odnośnie modeli struktur badanych pochodnych związków aromatycznych. Założenia te dotyczą dwupodstawionych pochodnych benzenu, a więc zarówno pierścienia benzenowego, jak i grup funkcyjnych.

- Pierścień benzenowy ma symetrię  $D_{6h}$ , a wszystkie atomy znajdują się w płaszczyźnie pierścienia.
- Pierścień fenyłowy nie jest zdeformowany przez dołączone grupy funkcyjne (podstawniki) 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  $\bar{r} > 5 \text{ \AA}$ ).
- Istnieje swobodna rotacja w położeniach *ortho*-, *meta*- i *para* atomu chloru, który należy do grup funkcyjnych o dodatnim efekcie mezomerycznym (+ *M*).
- W toluenie grupa metylowa  $-CH_3$  ma symetrię przestrzenną trójkrotną  $C_{3v}$  (rys. 46).



**Rys. 46.** Grupa metylowa w jednym z rzutów ortogonalnych z uwzględnieniem promieni van der Waalsa ( $\angle HCH \approx 109^\circ$ )

- W toluenie występuje efekt hiperkoniugacji.
- Zachodzi maksymalne nakrywanie się chmury *p*-elektronowej atomu tlenu z chmurą  $\pi$ -elektronową wiązań podwójnych pierścienia benzenowego dla anizolu i jego pochodnych.
- Grupa nitrowa  $-NO_2$  dołączona do pierścienia benzenowego należy do grup funkcyjnych o ujemnym efekcie mezomerycznym ( $-M$ ). W tym przypadku mniejsza gęstość elektronowa występuje w układzie aromatycznym, a większa w grupie funkcyjnej.
- Zakłada się płaskie konformacje molekuly anizolu i nitroanizolu.

Na podstawie powyższych założeń dotyczących 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 (rozdziały 8 – 12). Na podstawie uzyskanych funkcji rozkładów oddziaływań międzymolekularnych wyznaczono

najkrótsze i najbardziej prawdopodobne odległości międzymolekularne w tych cieczach.

Ilość wiązań w badanych molekułach wyznaczono za pomocą symbolu Newtona

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!},$$

który określa liczbę podzbiorów  $k$  – elementowych w zbiorze  $n$  – elementowym. Interesuje nas liczba wiązań występujących w molekułach pomiędzy parami atomów, a więc zmienna  $k$  w tym wyrażeniu przyjmie wartość 2, natomiast  $n$  będzie liczbą atomów w rozpatrywanej molekułach. Wzór ten można więc rozwinąć i zapisać w postaci:

$$\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (120)$$

Wyznaczoną liczbę wiązań dla badanych molekuł zebrano w tabeli 23.

**Tabela 23**

Ilość atomów oraz liczba wiązań pomiędzy parami atomów w badanych molekułach

Molekuła	Toluen	Anizol	Chloroanizol	Nitrotoluen	Nitroanizol
Ilość atomów	7	8	9	10	11
Ilość wiązań między parami atomów	21	28	36	45	55

### 7.3. Wpływ grup funkcyjnych na geometrię badanych molekuł

Znajomość i zrozumienie wpływu grup funkcyjnych na właściwości związków organicznych jest niezwykle ważkim zagadnieniem zarówno w chemii organicznej, jak i w badaniach strukturalnych. Niestety, brak jest całościowego i zwartego opracowania na ten temat. Monografie naukowe i podręczniki traktują zagadnienie grup funkcyjnych bardzo pobieżnie i wyrywkowo.

Pierwszą próbę głębszej analizy tego problemu podjął K. Nowakowski w swojej rozprawie doktorskiej [127] w kontekście badań izomerii położenia podstawnika w metylo pochodnych cykloheksanu oraz pochodnych cykloheksanu.

Izomerią nazywa się fakt istnienia związków chemicznych o tym samym wzorze sumarycznym, ale różnej budowie molekuł. Przejawem tego są ich różne właściwości fizyczne i chemiczne.

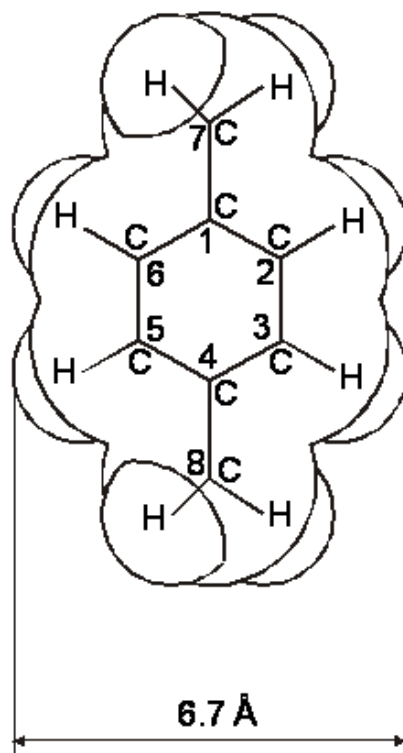
W niniejszej pracy analizowano izomerię położenia podstawnika (izomeria podstawienia) w dwupodstawionych pochodnych benzenu. Izomery podstawienia różniły się tylko położeniem atomów chloru związanych z takim samym szkieletem węglowym. Przedmiotem analiz była więc izomeria konstytucyjna położenia podstawnika chlorowego.

Przeprowadzono badania izomerii położenia atomów chloru w *orto*-, *meta*-, *para*-chloroanizolu. Celem tych badań było ustalenie wpływu zmiany położenia atomu chloru – *Cl* w chloropochodnych anizolu na strukturę i korelacje molekularne.

Badania rentgenostrukturalne potwierdziły, że grupy funkcyjne: – $CH_3$ , – $NO_2$ , – $OCH_3$  pełnią podstawową rolę w upakowaniu i orientacjach sąsiednich molekuł chloroanizoli  $C_6H_4 - OCH_3 - Cl$  [128, 129], nitrotoluenu  $C_6H_5 - CH_3$  [130] i nitroanizolu  $C_6H_4 - OCH_3 - NO_2$  [131] w fazie ciekłej.

## 8. Rentgenowska analiza strukturalna wzorcowych cieczy niedipolowych i dipolowych

Z testowych cieczy niedipolowych, w niniejszej rozprawie omówiono benzen, związek wielokrotnie wcześniej badany, którego pierścień stanowi osnowę wszystkich badanych cieczy i ich roztworów oraz 1.4-dimetylobenzen (*para*-ksylen), który pełni rolę rozpuszczalnika (rys. 47).



Rys. 47. Model van der Waalsa molekuly 1.4-dimetylobenzenu (widok z góry)

Jako dipolowe ciecze wzorcowe do badań w niniejszej pracy wybrano: metylobenzen (toluen) i anizol, które zbadano w laboratorium rentgenowskim Zakładu Optyki. Te substancje makromolekularne stanowią addytywny składnik w badanych roztworach pochodnych anizolu i toluenu w 1.4-dimetylobenzenu (tab. 4).

Pojedyncze, izolowane molekuly posiadające symetryczną budowę są pozbawione stałych momentów dipolowych. Brak momentu dipolowego w molekułach niedipolowych zadecydował, że rozpuszczalniki niedipolowe były do niedawna używane do eliminacji oddziaływań między molekułami substancji rozpuszczonej. Sądzono, że w układach niedipolowych można zaniedbać oddziaływania molekularne.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że w molekułach niedipolowych poszczególne wiązania są obdarzone momentem dipolowym i tylko na skutek symetrii moment dipolowy całej molekuly jest równy zero. W fazie skondensowanej na małych odległościach między molekułami oddziałują ze sobą pojedyncze wiązania i to powoduje uprzywilejowanie pewnych orientacji. Chociaż energia tych orientacji w układach niedipolowych jest bardzo mała w porównaniu z ruchami termicznymi, to jednak tworzą się wiązania międzymolekularne [132]. W ostatnich latach coraz wyraźniej zaczyna przeważać pogląd, że również w cieczach niedipolowych istnieją dość silne oddziaływania, które należy uwzględnić. Jeżeli porównamy molowe ciepło parowania benzenu w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem jednej atmosfery ( $7.4 \text{ kcal/mol}$ ) z molowym ciepłem parowania cieczy dipolowych (aceton:  $7.2 \text{ kcal/mol}$ , metanol:  $8.4 \text{ kcal/mol}$ ) to zaniedbanie oddziaływań molekularnych w rozpuszczalnikach niedipolowych nie wydaje się być uzasadnione. Molowe ciepło parowania jest w pewnym stopniu miarą sił molekularnych.

We wszystkich molekułach symetrycznych może nastąpić chwilowa polaryzacja uwarunkowana drgającymi ruchami elektronów. Taka przypadkowa, zmienna polaryzacja nosi nazwę efektu dyspersyjnego. Związane z nią przyciąganie molekularne lub międzyatomowe jest słabe. Oddziaływania molekularne w układach niepolarnych – z punktu widzenia sił van der Waalsa – uwarunkowane są efektem dyspersyjnym.

Wzajemne oddziaływanie molekuł jest zorientowane głównie na zewnętrzną część ich chmur elektronowych, które decydują o polaryzowalności i momencie dipolowym [94].

O istnieniu oddziaływań molekularnych w cieczach niedipolowych świadczą badania rentgenowskie tych cieczy (rozd. 7.1).

W przypadku molekuł dipolowych (rozd. 7.2) w związku z występowaniem sił orientacyjnych i indukcyjnych, oddziaływania międzymolekularne zależą silnie od wzajemnego ułożenia molekuł. Molekuły dążą do zajęcia położeń sprowadzających ich energię potencjalną do minimum.

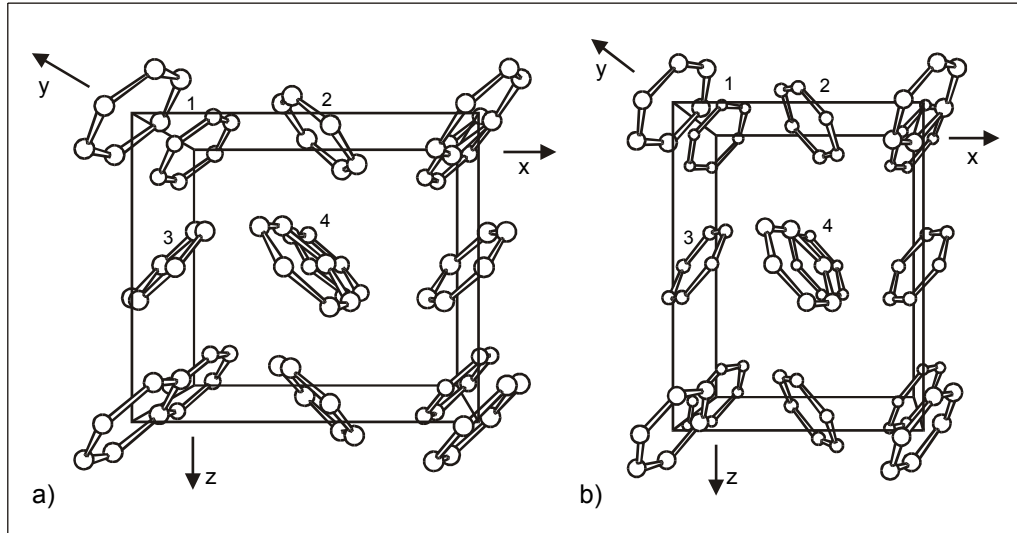
## 8.1. Lokalna struktura ciekłego benzenu $C_6H_6$

### i 1.4-dimetylobenzenu $C_6H_4(CH_3)_2$

Benzen był pierwszą cieczą molekularną poddaną badaniom rentgenowskim w 1916 roku przez P. Debye'a i P. Scherrera [6]. Dalsze prace L. Paulinga [133 – 135] i O. Bastiansena [136] dotyczyły benzenu w stanie gazowym. Strukturę krystalicznego benzenu wyznaczyli E.G. Cox [137] oraz Cox, D.W.J. Cruickshank i J.A.S. Smith [138], którzy stwierdzili płaszczyznowe ułożenie atomów, z dopuszczalnym wychyleniem atomów węgla z płaszczyzny pierścienia benzenowego wynoszącym  $0.0013\text{Å}$ . Średnia odległość między atomami węgla w pierścieniu benzenowym wynosi  $C(1) - C(2) = 1.39\text{Å}$ , czyli jest to wartość pośrednia między odpowiednią wartością dla wiązania pojedynczego (w związkach nasyconych, np. w etanie  $1.54\text{Å}$ ) a wartością odpowiadającą wiązaniu podwójnemu ( $1.34\text{Å}$  w etylenie). Struktura benzenu jest podobna do struktury grafitu krystalicznego: sześciokąty, z których jest ułożona „posadzka” płaszczyzn kryształu, mają odległość  $C - C$  równą  $1.42\text{Å}$ , różniącą się tylko o  $0.03\text{Å}$  od długości wiązania  $C - C$  w benzenie. Komórka elementarna krystalicznego benzenu (układ rombowy, grupa przestrzenna  $Pbca$ ) [138, 139] ma wymiary  $a = 7.034\text{Å}$ ,  $b = 7.460\text{Å}$ ,  $c = 9.666\text{Å}$  i zawiera cztery molekuly. Inna odmiana krystalicznego benzenu, tak zwany benzen II, występuje pod wysokim ciśnieniem. Należy on do układu jednoskośnego [140, 141] (grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ,  $a = 5.376\text{Å}$ ,  $b = 5.417\text{Å}$ ,  $c = 7.351\text{Å}$ ,  $\alpha = 110^\circ$ ) [141].

Najbardziej istotny wkład we współczesne badania ciekłego benzenu wniósł A.H. Narten w latach 1968 – 1977 [142, 143], który wykazał, że ciekły benzen ma lokalną strukturę podobną do struktury krystalicznej (rys. 48), którą wyznaczyli Cox, Cruickshank i Smith [138]. Zarówno Cox, jak i Narten odróżniają molekuly benzenu (oznaczone cyframi 1, 2, 3 i 4 na rysunku 48), które leżą w różnych odległościach i pod różnymi kątami względem siebie. Najbliższe odległości między molekułami w ciekłym benzenie, według Nartena, wynoszą  $r_{1,4} = r_{2,3} = 5.64\text{Å}$ ,  $r_{1,2} = r_{3,4} = 5.92\text{Å}$  (oznaczenia molekuł na rysunku 48 b). Odległości między molekułami benzenu 1 i 3 oraz 2 i 4 wynoszą  $6.64\text{Å}$ .

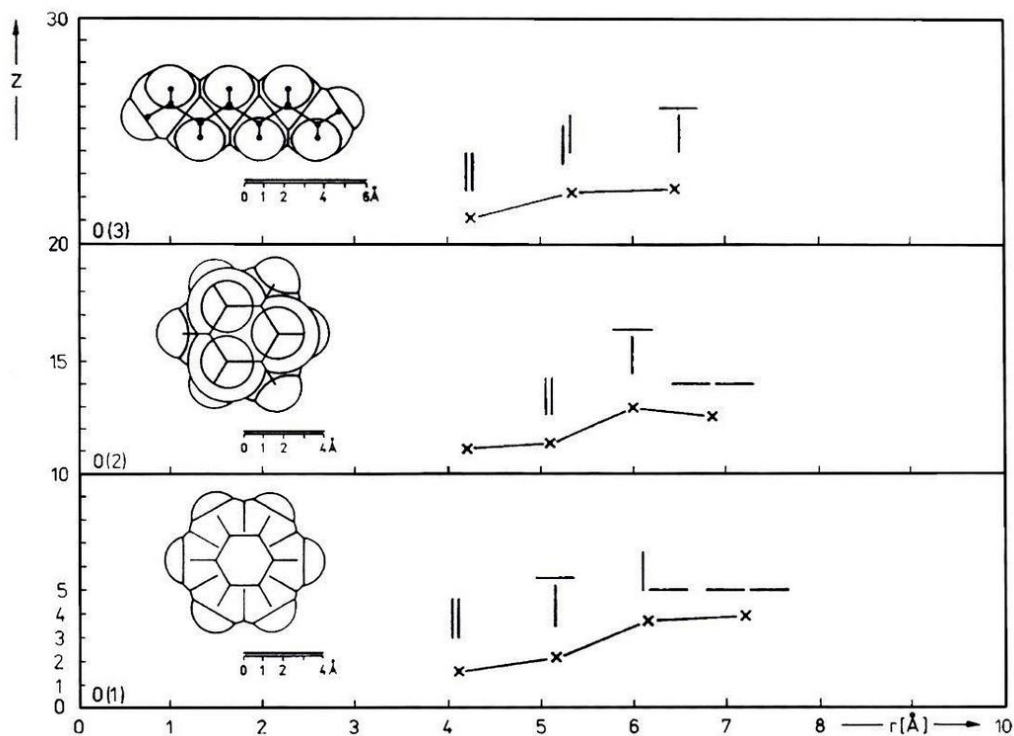
Płaszczyzna molekuly benzeny typu 1 jest nachylona względem płaszczyzny molekuly typu 2 pod kątem  $90^\circ$  w kryształach [138] i  $79^\circ$  w cieczy [142]. Badania Z. Bochyńskiego [144] pokazały, że w ciekłym benzenie istnieją trzy rodzaje upakowania molekuł: prostopadłe, płaskorównoległe i współpłaszczyznowe.



**Rys. 48.** Kryształowa (a) i ciekła struktura benzeny (b) [142]

S. Woźniak [145] badał wpływ konfiguracji molekularnych bliskiego zasięgu (równoległej, prostopadłej i współpłaszczyznowej) w ciekłym benzenie na efektywną anizotropię optyczną. Wykorzystał on fakt, że w cieczy złożonej z molekuł o stałej anizotropowej polaryzowalności liniowej mogą pojawić się fluktuacje anizotropii optycznej związane z orientacyjnymi (kątowymi) oddziaływaniami między molekułami. W rezultacie efektywna anizotropia optyczna może różnić się od zera i ciecz może wykazywać rozpraszanie światła o charakterze anizotropowym [146, 147]. S. Kielich i Woźniak [148] wyznaczyli efektywną anizotropię optyczną dla konfiguracji równoległej, prostopadłej i współpłaszczyznowej oraz dla przypadku molekuł nie wykazujących uporządkowania, co w zestawieniu z danymi eksperymentalnymi z pomiarów rozpraszania światła umożliwiło ustalenie procentowego udziału poszczególnych konfiguracji. W 1999 roku Bochyński i H. Drozdowski [149] wykonali pierwszą porównawczą analizę rentgenowską stopnia wewnętrznego uporządkowania w benzenie z innymi cieczami niedipolowymi. Zaproponowany przez nich procentowy udział poszczególnych konfiguracji molekuł w ciekłym benzenie (rys. 49) potwierdza obliczenia Kielicha i Woźniaka.

Taką strukturę ciekłego benzenu potwierdzają pomiary stałej Cottona – Moutona [150], stopnie depolaryzacji światła rozproszonego [75] oraz temperaturowej zależności optycznej efektu Kerra [151].



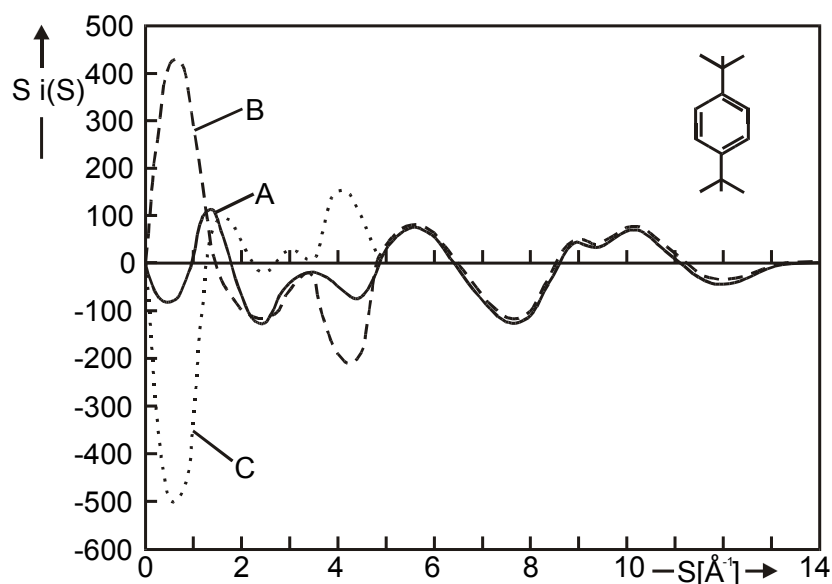
**Rys. 49.** Korelacje odległości ( $r$ ), średnich liczb koordynacyjnych ( $Z$ ) i ułożeń molekuł w pierwszej sferze koordynacyjnej dla wybranych cieczy niedipolowych [149]

Komórka elementarna krystalicznego 1,4-dimetylobenzenu  $C_6H_4(CH_3)_2$  należy do układu jednoskośnego (grupa przestrzenna  $C_{2h}^2(P2_1/m)$ ) i zawiera cztery molekuły; ma następujące parametry:  $a = 7.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.45 \text{ \AA}$  i  $c = 11.11 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ 57'$  [152].

A. Domenicano i współpracownicy [153, 154] przeanalizowali wpływ podstawników na geometrię pierścienia fenyłowego w szeregu różnych pochodnych benzenu. Stwierdzili oni niewielkie działanie deformujące podstawnika na przylegającą do niego połowę pierścienia fenyłowego. Deformacja ta ujawnia się w zmianie położenia węgla  $C_1$  przy podstawniku wzdłuż linii  $C_1 - C_4$ . Przesunięcie to może powodować wydłużanie się lub skracanie odległości  $C_1 - C_4$ . Wpływ drugiego podstawnika, szczególnie w położeniu *meta*- i *orto*- jest trudny do ustalenia, ponieważ deformacje pokrywają się [154].

Na podstawie badań 1,2-dimetylobenzenu przy zastosowaniu spektroskopii mikrofalowej H. Rudolph i współpracownicy [155], stwierdzili, że odległości między węglami pierścienia fenyłowego wynoszą:  $C_1 - C_2 = 1.394 \text{ \AA}$ ,  $C_2 - C_3 = C_6 - C_1 = 1.414 \text{ \AA}$  i  $C_3 - C_4 = C_4 - C_5 = C_5 - C_6 = 1.398 \text{ \AA}$ , co daje średnią odległość  $C - C = 1.403 \text{ \AA}$ . W wyniku odpychania się grup metylowych zwiększa się kąt  $C_7C_1C_2$  i wynosi  $121.1^\circ$ ; zmniejsza się kąt  $C_2C_3H_3$  do wartości  $118.9^\circ$ .

Analiza funkcji zredukowanego rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego na 1,4-dimetylobenzenu  $S \cdot i(S)$  otrzymana z pomiarów rentgenowskich (rys. 50) [156] wskazuje, że pierścień fenyłowy, w granicach niepewności pomiarowych, nie jest zdeformowany.



**Rys. 50.** Funkcja zredukowanego rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego na 1,4-dimetylobenzenu  $S \cdot i(S)$ : krzywa A (ciągła linia) – eksperymentalna całkowita funkcja struktury; krzywa B (przerywana linia) – molekularna funkcja struktury  $S \cdot i_m(S)$ . Funkcja C (kropkowana linia) informuje o oddziaływaniach międzymolekularnych, otrzymana w wyniku różnicowania funkcji B od funkcji A

Najmniejsze średnie odległości międzyatomowe (tab. 24) [156] wyznaczone na gruncie takiego modelu (rys. 47) dobrze mieszczą się w trzech pierwszych maksimach różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej [156].

Większe odległości międzyatomowe, które mogłyby określić znaczący stopień deformacji pierścienia, wchodzą w skład czwartego i piątego maksimum funkcji rozkładu radialnego. Ich udział w tworzeniu tego maksimum jest mały w stosunku do oddziaływań międzymolekularnych.

**Tabela 24**

Wartości parametrów molekularnych dla modelu molekuly 1,4-dimetylobenzenu otrzymane z wyrażenia Debye'a (4). Oznaczenia atomów są zgodne z numeracją atomów na rysunku 7 ( $\bar{u}_{ij}$  są średnimi pierwiastkami kwadratowymi odchyżeń w odległości  $\bar{r}_{ij}$  między parami atomów [116])

Nr.	Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ (Å)	$\bar{u}_{ij}$ (Å)
1	$C_1 - C_2, C_1 - C_6, C_2 - C_3,$ $C_3 - C_4, C_4 - C_5, C_5 - C_6$	1.40	0.034
2	$C_1 - C_7, C_4 - C_8$	1.54	0.037
3	$C_1 \cdots C_3, C_1 \cdots C_5, C_2 \cdots C_4,$ $C_2 \cdots C_6, C_3 \cdots C_5, C_4 \cdots C_6$	2.40	0.057
4	$C_2 \cdots C_7, C_6 \cdots C_7,$ $C_3 \cdots C_8, C_5 \cdots C_8$	2.55	0.060
5	$C_1 \cdots C_4, C_2 \cdots C_5, C_3 \cdots C_6$	2.79	0.066
6	$C_2 \cdots C_8, C_6 \cdots C_8,$ $C_3 \cdots C_7, C_5 \cdots C_7$	3.85	0.089
7	$C_1 \cdots C_8, C_4 \cdots C_7$	4.43	0.101
8	$C_7 \cdots C_8$	5.87	0.134

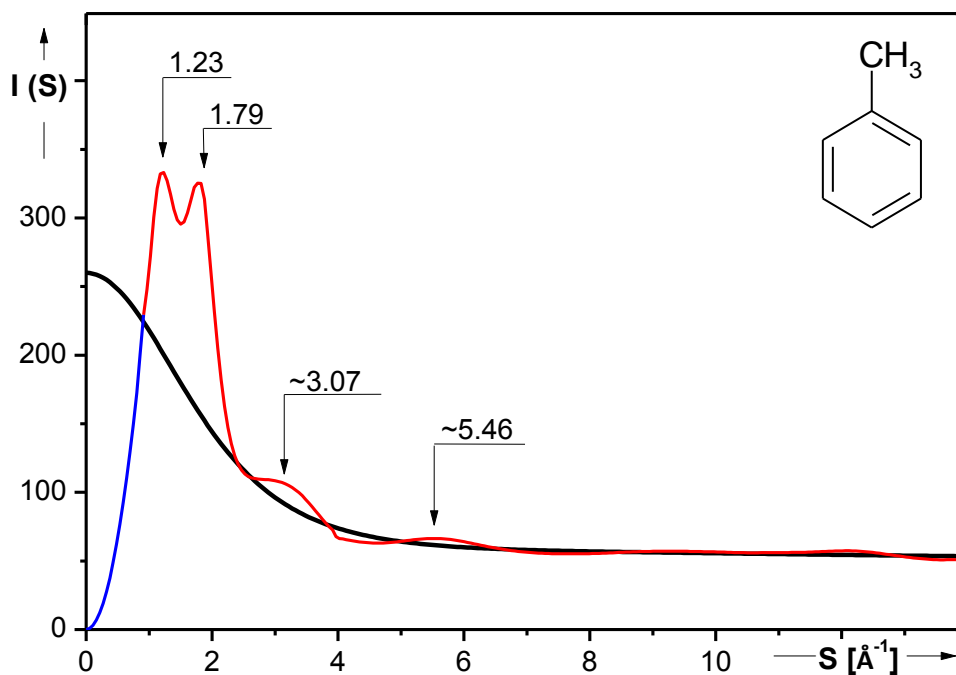
Najmniejsza odległość między molekułami 1,4-dimetylobenzenu wynosi 4.10 Å, gdy leżą one płasko jedna na drugiej. W obszarze od około 5.30 Å do około 6.70 Å mieszczą się odległości między molekułami zorientowanymi wzajemnie prostopadle [156].

## 8.2. Rentgenowska analiza strukturalna i interpretacja modelowa metylobenzenu $C_6H_5CH_3$ i anizolu $C_6H_5OCH_3$

Pierwsze i jedyne dane o strukturze krystalicznej metylobenzenu (toluen), uzyskane metodą rentgenowską, pochodzą z 1957 roku [157]. S.G. Biswas i S.C. Sirkar uzyskali w temperaturze  $-180^\circ C$  następujące parametry komórki elementarnej:  $a = 7.338 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.606 \text{ \AA}$  i  $c = 9.20 \text{ \AA}$ , która należy do układu ortorombowego grupy przestrzennej  $C_{2v}^7 (Pmn2_1)$  i zawiera cztery molekuly.

Toluen był badany w fazie ciekłej rentgenowską metodą kliszowej rejestracji natężenia promieniowania rozproszonego przy zastosowaniu promieniowania  $K_{\alpha}Cu$  [158].

Unormowana funkcja kąтового rozkładu natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w ciekłym metylobenzenu (rys. 51) posiada dwa wyraźne maksima odpowiadające oddziaływaniom międzymolekularnym. Pierwsze z nich, dla wartości  $S_1 = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$ , odpowiada średniej odległości międzymolekularnej wynoszącej  $\bar{R}_1 = 5.98 \text{ \AA}$ , obliczonej na podstawie wzoru Voigtlaendera-Tetznera [159]. Występowanie drugiego maksimum na funkcji rozkładu natężenia dla  $S_2 = 1.79 \text{ \AA}^{-1}$  daje wartość odległości  $\bar{R}_2 = 4.02 \text{ \AA}$ . Maksimum to należy również przyporządkować oddziaływaniom międzymolekularnym ze względu na jego duże natężenie oraz fakt występowania maksimum na funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla  $\bar{r} = 4.15 \pm 0.10 \text{ \AA}$ . Średnia odległość międzyatomowa, wyznaczona ze skorygowanego równania Braggów [25], wynosi  $\bar{d} = 6.37 \pm 0.15 \text{ \AA}$ .



Rys. 51. Unormowana krzywa rozkładu kątownego natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w ciekłym metylobenzenie  $C_6H_5CH_3$

Korzystając z eksperymentalnych wartości funkcji kątownej rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego  $\bar{I}_{j.el.}(S)$ , uzyskanej dla toluenu (rys. 51) oraz z parametrów molekularnych (tab. 25) występujących w równaniu Debye'a (4), obliczono wartości  $i(S)$ , czyli całkowitą funkcję struktury dla tej cieczy.

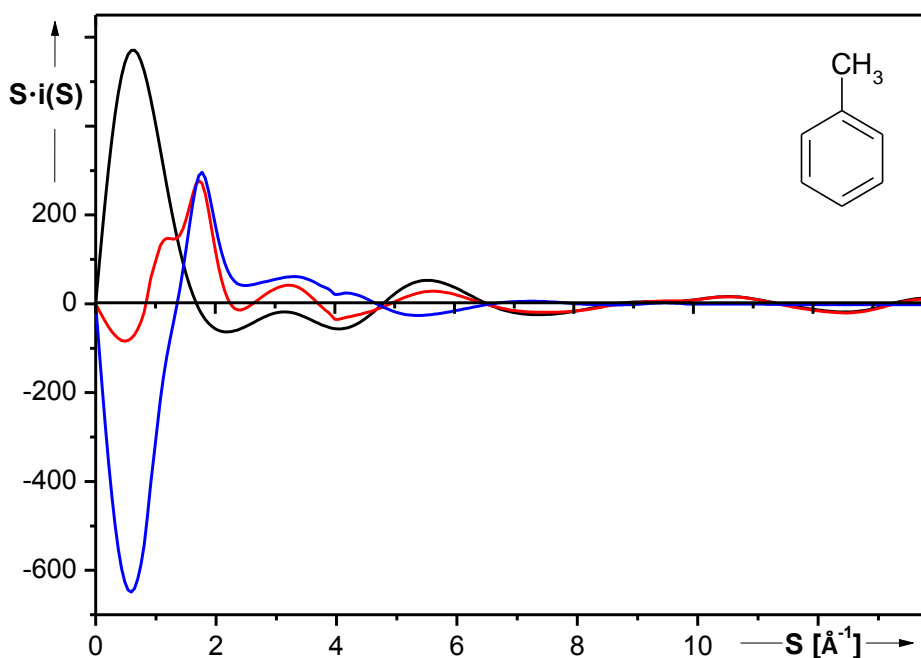
Tabela 25

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 metylobenzenie  $C_6H_5-CH_3$

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	Krotność wiązania
C(1)–C(2), C(2)–C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)–C(7)	1.64	0.04	1
C(1)···C(3), C(2)···C(4) ...	2.40	0.06	6
C(2)···C(7), C(6)···C(7)	2.63	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
C(3)···C(7), C(5)···C(7)	3.98	0.09	2
C(4)···C(7)	4.44	0.10	1

Molekularną funkcję struktury  $i_m(S)$  obliczono według zmodyfikowanego wzoru Debye'a (4) dla zmienności kąta Bragga  $\Theta$  od  $0^\circ$  do  $60^\circ$ .

Wartości molekularnej funkcji Debye'a  $S \cdot i_m(S)$  (rys. 52) są wynikiem teoretycznym uzyskanym ze zmodyfikowanego wzoru Debye'a (119), przy założeniu, że pierścień benzenowy ma symetrię  $D_{6h}$ , a wszystkie atomy znajdują się w płaszczyźnie pierścienia. Pierścień fenyłowy  $C_6H_5$  ma symetrię sześciokątną (wszystkie odległości  $C-C$  i  $C-H$  są równe i kąty  $CCH = 120^\circ$ ), a grupa metylowa  $-CH_3$  ma symetrię  $C_{3v}$  i leży na przedłużeniu wiązania  $C_1 \cdots C_4$ .



**Rys. 52.** Funkcja zredukowanego rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego na toluenie  $S \cdot i(S)$ : krzywa czerwona – eksperymentalna całkowita funkcja struktury; krzywa czarnego koloru – molekularna funkcja struktury  $S \cdot i_m(S)$ . Funkcja koloru niebieskiego dotyczy oddziaływań międzymolekularnych  $S \cdot i_d(S)$

Założono ponadto, że istnienie grupy metylowej nie wpływa w istotny sposób na strukturę pierścienia fenyłowego. Założenie to znajduje potwierdzenie w wielu eksperymentach.

R. Seip [160], F.A. Keidel [161] i T. Iijima [162] i ich współpracownicy analizując wyniki z dyfrakcji elektronowej stwierdzili, że zmiany odległości między najbliższymi atomami węgla pierścienia fenyłowego w molekuie metylobenzenu

w fazie gazowej nie mogą być większe od 0.02 Å. W.A. Kreiner i współpracownicy [163] za pomocą spektroskopii mikrofalowej stwierdzili, że pierścień fenyłowy w gazowym metylobenzenu wydłuża się nieznacznie wzdłuż osi  $C_1 \cdots C_4$ . Zaproponowali oni nieregularny sześciokąt równoboczny o bokach 1.399 Å jako model pierścienia benzenowego, zgodny z ich pomiarami. Brak istotnego wpływu grupy metylowej na odległości międzyatomowe w pierścieniu fenyłowym potwierdzają również wyniki kwantowo-chemicznych obliczeń dotyczących struktury molekuly metylobenzenu [164, 165]. Bariera energetyczna rotacji grupy metylowej wokół osi  $C_1 \cdots CH_3$ , wynosząca około  $14 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  jest mała [163], można więc uznać obrót tej grupy za swobodny.

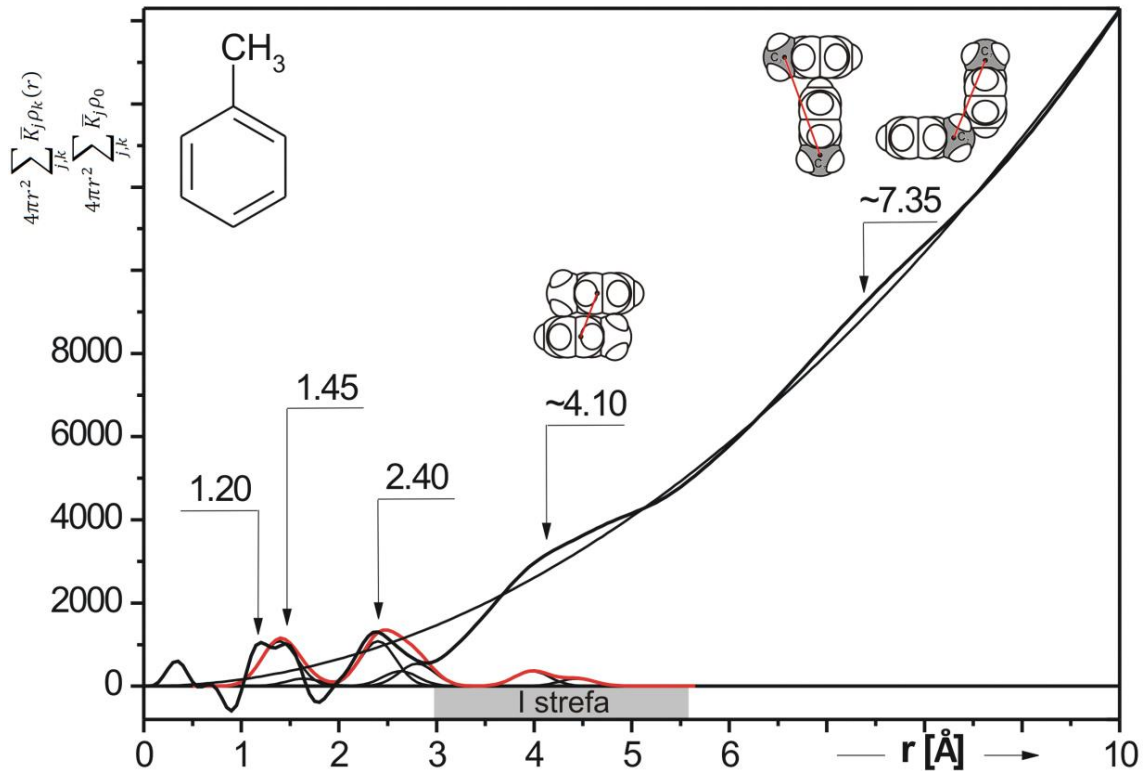
Sztwność pierścienia fenyłowego potwierdzają badania związków chemicznych z innymi podstawnikami. W molekuie krystalicznego pięciochlorotoluenu stwierdzono [166], że wszystkie odległości  $C - C$  wynoszą 1.40 Å, a grupa metylowa leży w odległości  $r = 1.67 \text{ Å}$  od  $C_1$ . Średnie odległości między najbliższymi węglami w benzonitrylu [167], bromobenzenu [168] i chlorobenzenu [169] wynoszą 1.396 Å, 1.402 Å i 1.396 Å, a odległości  $C - H$  odpowiednio: 1.086 Å, 1.0698 Å i 1.081 Å.

Zgodny, w granicach niepewności pomiarowej, przebieg doświadczalnej i teoretycznie obliczonej funkcji rozkładu natężenia zredukowanego (rys. 52) pozwolił założony model molekuly metylobenzenu uznać za prawidłowy do dalszej analizy rentgenowskiej.

Funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla metylobenzenu otrzymano po przeprowadzeniu analizy Fouriera unormowanej krzywej rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego (rys. 51). Numeryczne obliczenia całek występujących we wzorze (71) przeprowadzono metodą Simpsona przy zastosowaniu programów z rentgenowskiej analizy strukturalnej cieczy [85, 121, 122].

Obliczoną sumaryczną funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla czystego metylobenzenu przedstawia rysunek 53. Na tym rysunku funkcja rozkładu oscyluje wokół krzywej dla niezależnego rozpraszania gazowego, którą obliczono teoretycznie dla wartości  $\rho_0 = 0.283 \text{ el}/\text{Å}^3$  oraz dla wartości  $\sum_j^2 K_j = 50.15 \text{ el}$ . Wartości liczbowe funkcji  $\rho(r)$ , określonej równaniem (a), obarczone są niepewnością pomiarową, której wartość względną [170] oszacowano na około  $\pm 5 \%$ .

Na podstawie otrzymanej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej, przeprowadzono ilościową analizę struktury metylobenzenu, stosując metodę aproksymacji [15]. Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego metylobenzenu (rys. 53) posiada w przedziale od 0 Å do 10 Å pięć maksimumów (tab. 26).



Rys. 53. Przebieg zmienności sumarycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego metylobenzenu  $4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r)$  oraz średniej gęstości elektronowej

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$

Pierwsze trzy maksima przyporządkowano następującym najmniejszym odległościom międzyatomowym wewnątrz pierścienia fenyloвого:  $C_1 - C_2 = 1.39 \text{ Å}$ ,  $C_1 \cdots C_3 = 2.40 \text{ Å}$ ,  $C_2 \cdots C_7 = 2.63 \text{ Å}$  i  $C_1 \cdots C_4 = 2.80 \text{ Å}$ . Położenie i pole powierzchni pod maksimum cząstkowym  $C_1 \cdots C_7 = 1.64 \text{ Å}$  (tab. 26) pozwala na przyporządkowanie do odległości między atomem węgla  $C_1$  w pierścieniu fenylowym i grupą metylową  $CH_3$ , przy czym przyjęto, że grupa metylowa leży na przedłużeniu osi  $C_1 \cdots C_4$ .

W ten sposób rozmieszczone maksima cząstkowe dają po zsumowaniu (czerwona linia) teoretyczną funkcję radialnego rozkładu, której wartości pokrywają się z przebiegiem doświadczalnej funkcji w zakresie do  $\bar{r} = 2.80 \text{ \AA}$ .

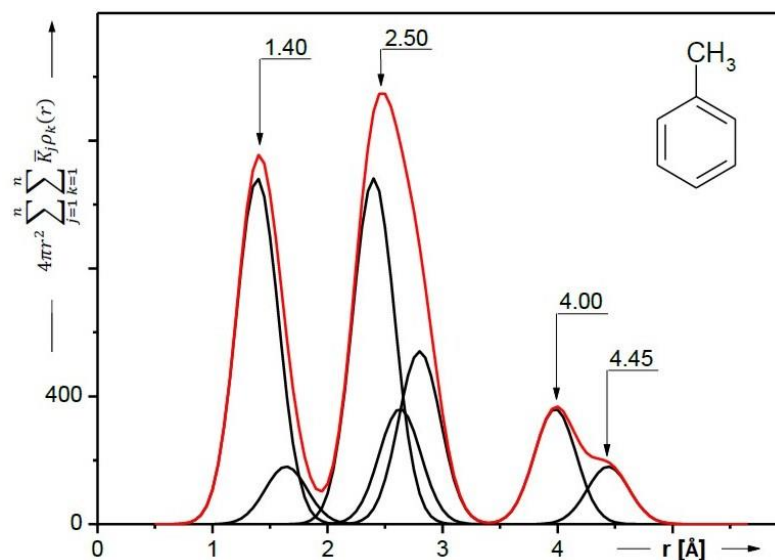
**Tabela 26**

Odległości wewnątrzcząsteczkowe oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimami funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego metylobenzenu ( $\bar{K}_C = 6.79 \text{ el}$ )

Maksimum	Położenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.45	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_1 \dots C_7 = 1.64$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 553.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 92.2$ <hr/> $645.4$	629.7
II	2.40	$C_1 \dots C_3 = 2.40$ $C_2 \dots C_7 = 2.63$ $C_1 \dots C_4 = 2.80$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 553.2$ $2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 553.2$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 276.6$ <hr/> $1383.0$	1417.1

Na rysunku 54 pokazano funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla toluenu, która zgodnie z równaniem (74) jest sumą funkcji rozkładu normalnego Gaussa.

Ze względu na zgodność doświadczalnej (rys. 53) i obliczonej (rys. 54) funkcji rozkładu oraz zgodność otrzymanych odległości wewnątrzcząsteczkowych z wynikami badań innych autorów (tab. 27), odległości te uznano za poprawne i na ich podstawie skonstruowano model molekuly metylobenzenu (rys. 55). Wymiary molekuly metylobenzenu wynikają z wartości promieni van der Waalsa atomów węgla i wodoru.

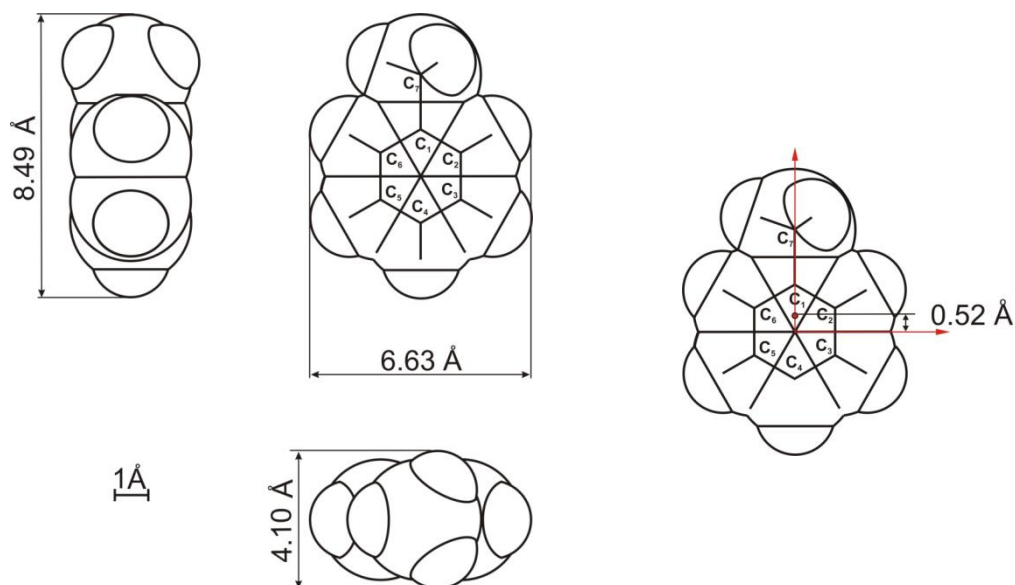


**Rys. 54.** Teoretyczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla metylobenzenu

**Tabela 27**

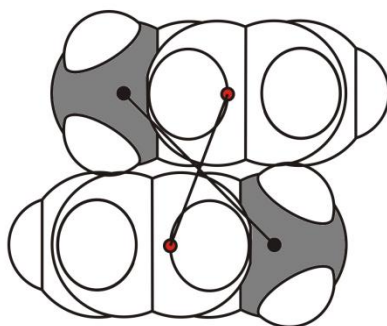
Dane literaturowe dotyczące odległości międzyatomowych (wyrażonych w [Å]) w molekułe metylobenzenu w stanie gazowym wyznaczone z dyfrakcji elektronowej i spektroskopii mikrofalowej oraz wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych metodą *ab initio* i CNDO/2 i wyniki niniejszej pracy

Pary atomów	Dyfrakcja elektronów	Spektroskopia mikrofalowa	Obliczenia <i>ab initio</i>	Obliczenia CNDO/2	Wyniki tej pracy
$C_1 - C_2$	1.393 [161] 1.3976 [160, 162]	1.399 [171] 1.395 [171]	1.3941 [164] 1.3942 [164]	1.39560 [165]	1.39
$C_1 \dots C_3$	2.407 [161] 2.4207 [160]	2.4077 [171] 2.4137 [171]		2.39737 [165]	2.40
$C_1 \dots C_4$	2.786 [161] 2.7952 [160]	2.805 [171]		2.82240 [165]	2.80



**Rys. 55.** Model van der Waalsa molekuly metylobenzenu: środek ciężkości molekuly znajduje się w odległości 0.52 Å od środka geometrycznego pierścienia fenylowego

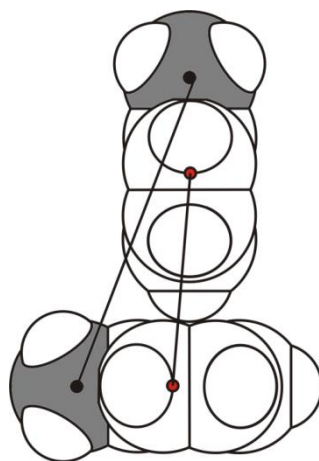
Pierwsze maksimum, odpowiedzialne za pojedyncze pary oddziaływań najbliższych atomów sąsiednich molekuł, daje wartość  $\bar{r} \approx 4.10 \text{ Å}$ , gdy molekuly są ułożone płasko jedna na drugiej (rys. 56).



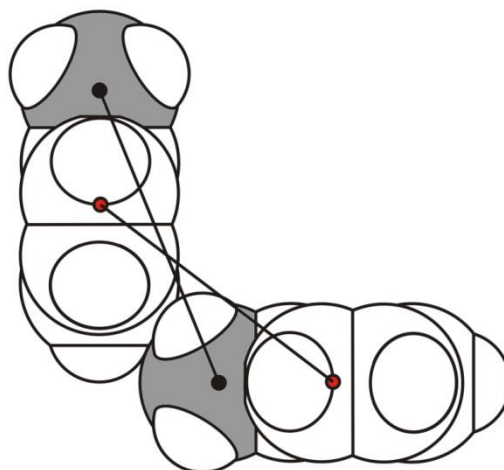
**Rys. 56.** Model płaskiego i antyrównoległego ułożenia molekuł dla metylobenzenu: odległość między środkami ciężkości wynosi  $\bar{r} \approx 4.07 \text{ Å}$ ; odległość  $C \cdots C \approx 5.41 \text{ Å}$

Z uwagi na trwały moment dipolowy  $\mu = 0.375D$  [172] (rys. 25), molekuly metylobenzenu w tym ułożeniu będą orientować się antyrównolegle, co powinno prowadzić do zwiększenia odległości między ich środkami ciężkości. Dlatego czwartemu maksimum rozkładu radialnego, oprócz odległości wewnątrzcząsteczkowych  $C_3 \cdots C_7 = 3.95 \text{ \AA}$  i  $C_4 \cdots C_7 = 4.44 \text{ \AA}$ , przyporządkowano również odległości między molekułami ułożonymi płasko jedna na drugiej w obszarze odległości od  $3.8 \text{ \AA}$  do  $4.2 \text{ \AA}$ . Średnia odległość między środkami tak zorientowanych molekuł, określona na podstawie położenia maksimum rozkładu radialnego (rys. 53), wynosi  $\bar{r} \approx 4.10 \text{ \AA}$ . Z pracy M. Andersona i współpracowników [173] wynika, że w niekryształicznym metylobenzenu najbliższe molekuly zbliżają się na odległość  $\bar{r} \approx 4.10 \text{ \AA}$  między ich środkami.

W skład piątego maksimum rozkładu radialnego (rys. 53) wchodzi tylko odległości między sąsiednimi molekułami z obszaru od  $3.4$  do  $4.7 \text{ \AA}$ . Postępując analogicznie, jak w przypadku benzenu [144, 149], rozpatrzono możliwość występowania wzajemnie prostopadłych orientacji molekuł. Najmniejsza odległość między środkami molekuł wyznaczona z modelu van der Waalsa dla orientacji prostopadłej w kształcie litery *T* wynosi  $\bar{r} \approx 7.35 \text{ \AA}$  (rys. 57), natomiast w kształcie litery *L* wynosi  $\bar{r} \approx 7.20 \text{ \AA}$  (rys. 58), co jest bardzo dobrze odzwierciedlone na sumarycznej funkcji rozkładu radialnego (rys. 53).



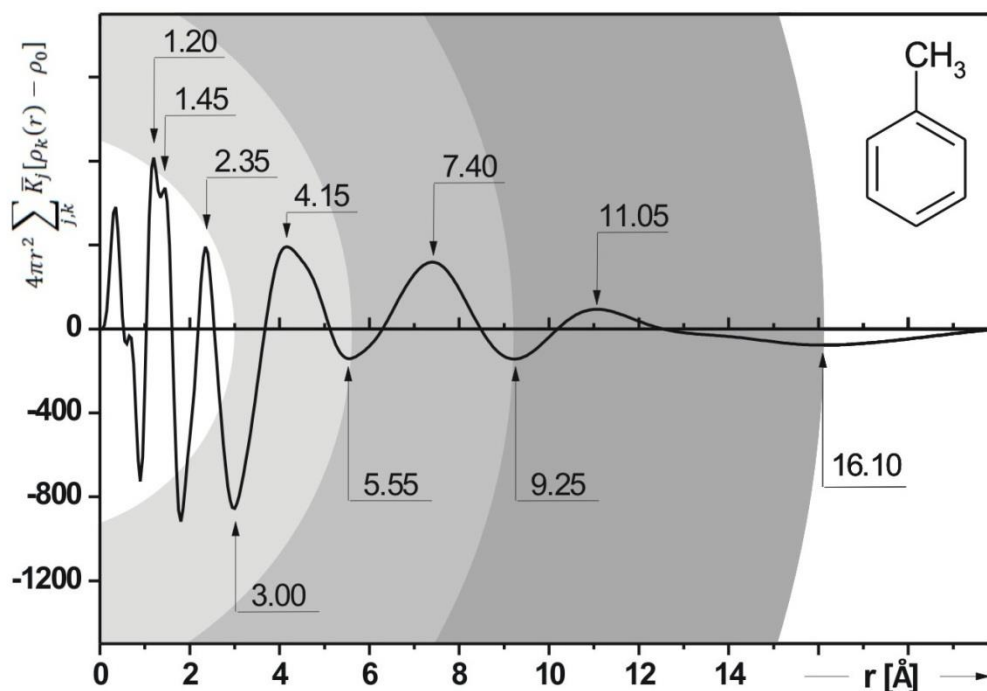
**Rys. 57.** Model prostopadłego ułożenia molekuł toluenu w kształcie litery *T* (odległość między środkami ciężkości wynosi  $\bar{r} \approx 5.99 \text{ \AA}$ ; odległość  $C \cdots C \approx 7.35 \text{ \AA}$ )



**Rys. 58.** Model prostopadłego ułożenia molekuł toluenu w kształcie litery *L* (odległość między środkami ciężkości wynosi  $\bar{r} \approx 6.67 \text{ \AA}$ ; odległość  $C \cdots C \approx 7.20 \text{ \AA}$ )

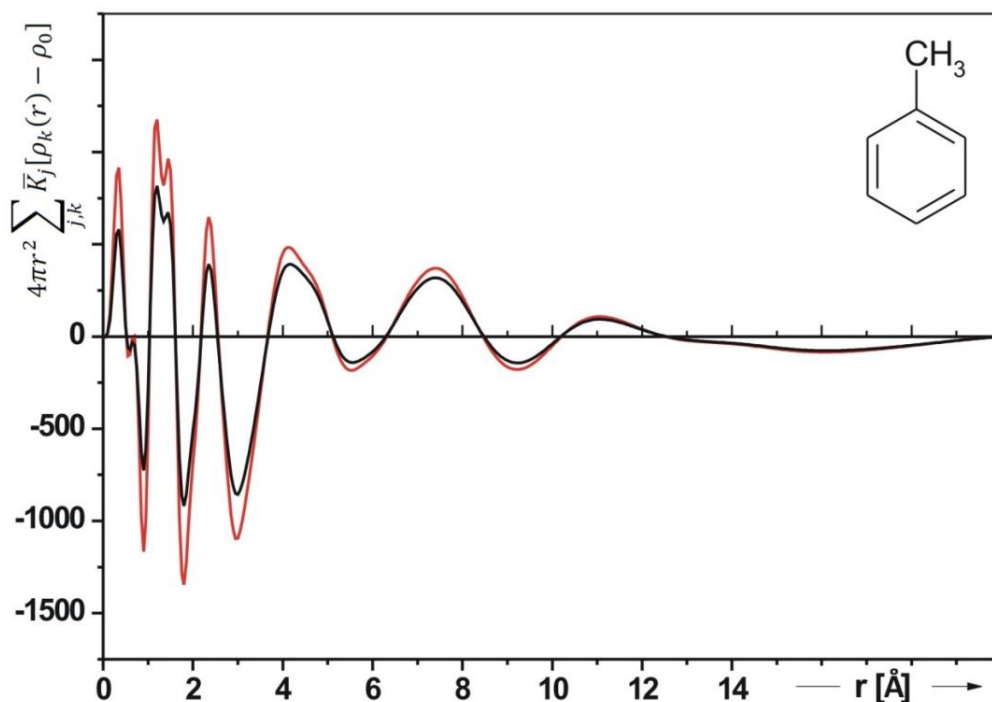
M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Poulle i R. Fourme [173] przeprowadzili badania rentgenowskie metylobenzenu krystalicznego i bezpostaciowego. Metylobenzen krystalizuje w dwóch odmianach:  $\alpha$  (układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ,  $a = 7.666 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.832 \text{ \AA}$ ,  $c = 26.98 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.73^\circ$ , komórka elementarna zawiera osiem molekuł) i  $\beta$  – nietrwalej pod normalnym ciśnieniem. Metylobenzen bezpostaciowy można otrzymać w wyniku krzepnięcia metylobenzenu przechłodzonego w temperaturze około  $117 \text{ K}$  lub poprzez naporowywanie próżniowe w temperaturze  $78 \text{ K}$ . Funkcja rozkładu radialnego uzyskana dla metylobenzenu bezpostaciowego przez wymienionych badaczy [173] posiada w obszarze od  $0 \text{ \AA}$  do  $8 \text{ \AA}$  osiem maksimów. Autorzy ci przypisali maksima dla  $\bar{r}_1 \approx 1.50 \text{ \AA}$  i  $\bar{r}_2 \approx 2.60 \text{ \AA}$  odległościom wewnątrz molekuły metylobenzenu, a trzy następane, dla  $\bar{r}_3 \approx 4.10 \text{ \AA}$ ,  $\bar{r}_4 \approx 5.00 \text{ \AA}$  i  $\bar{r}_5 \approx 5.90 \text{ \AA}$  – najbardziej prawdopodobnym odległościom międzymolekularnym. Analizując funkcje rozkładu radialnego dla metylobenzenu bezpostaciowego i krystalicznego (odmiana  $\alpha$ ) cytowani autorzy stwierdzili zgodność obu przebiegów w obszarze do  $6 \text{ \AA}$ . Z tego faktu wywnioskowali, że uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł metylobenzenu bezpostaciowego (do  $6 \text{ \AA}$  włącznie) jest bardzo podobne do uporządkowania molekuł w metylobenzenu  $\alpha$ .

Na podstawie położenia minimum różnicowej funkcji rozkładu radialnego (rys. 59) wyznaczono zakresy sfer koordynacyjnych [31, 53]. Pierwsza sfera koordynacyjna zawiera się w przedziale  $\bar{r}_1 = 3.00 \div 5.55 \text{ \AA}$ , druga:  $\bar{r}_2 = 5.55 \div 9.25 \text{ \AA}$  oraz trzecia:  $\bar{r}_3 = 9.25 \div 16.10 \text{ \AA}$ . Natomiast maksima wyznaczają średnie promienie sfer koordynacyjnych, które wynoszą odpowiednio:  $\bar{R}_1 = 4.15 \text{ \AA}$ ,  $\bar{R}_2 = 7.40 \text{ \AA}$ ,  $\bar{R}_3 = 11.05 \text{ \AA}$ . Wartości średnich liczb koordynacyjnych wynoszą odpowiednio:  $\bar{N}_1 = 3.4$ ,  $\bar{N}_2 = 14.7$ ,  $\bar{N}_3 = 80.1$ .



Rys. 59. Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla toluenu

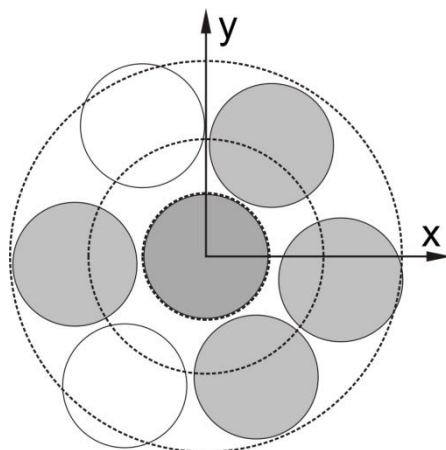
Przeprowadzono analizę wpływu oddziaływania atomów wodoru na przebieg funkcji różnicowej rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla toluenu (rys. 60). Krzywa czerwona przedstawia funkcję różnicową uwzględniającą wpływ oddziaływania atomów wodoru. Krzywa czarna, w której pominięto oddziaływania pochodzące od atomu wodoru posiada amplitudy nieznacznie niższe od krzywej czerwonej. Kształt krzywych oraz położenia pików są identyczne w obu przypadkach. W rentgenowskiej analizie strukturalnej dalszych cieczy i ich roztworów nie uwzględniano więc wpływu atomów wodoru (ze względu na ich znikomy wpływ na badane funkcje).



**Rys. 60.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla toluenu uwzględniająca wpływ atomów wodoru: krzywa czerwona (—) i nieuwzględniająca wpływu atomów wodoru: krzywa czarna (—)

Na podstawie uzyskanych informacji o położeniach maksimum i liczbach koordynacyjnych w obszarze pierwszej sfery koordynacyjnej podjęto próbę odnalezienia i wizualizacji możliwych typów wzajemnych ułożeń molekuł w ciekłym toluenie.

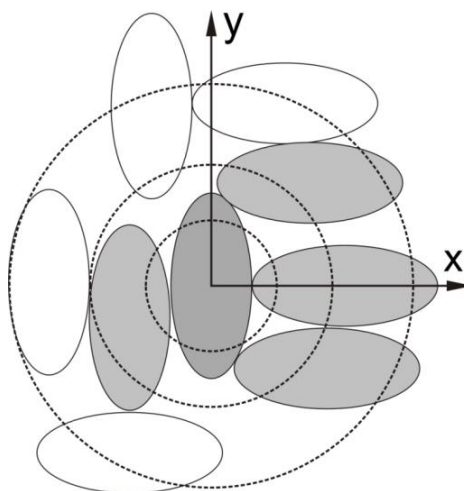
W modelu pierwszej sfery koordynacyjnej, molekułę toluenu przybliżono kulą o promieniu dającym objętość taką jak objętość rozpatrywanej molekuły (rys. 61). Promień kuli wynosi  $r = 2.93 \text{ \AA}$ . Ustawienia kul są przypadkowe, a współczynnik upakowania wynosi  $\bar{k} = 59.8 \%$ .



TOLUEN 20 °C	$r = 2.93 \text{ \AA}$	Zakres I sfery 3.00 ÷ 5.55 $\text{\AA}$
-----------------	------------------------	--

**Rys. 61.** Model pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego toluenu zbudowany z kul

Model kulowy nie przedstawia wzajemnej orientacji ułożeń molekuł. Podjęto więc kolejne modelowanie poprzez wykorzystanie elipsoid o osiach równych  $a = 4.70 \text{ \AA}$ ,  $b = 1.95 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.75 \text{ \AA}$ . Do modelowania na płaszczyźnie użyto największego i najmniejszego wymiaru elipsoidy (rys. 62).

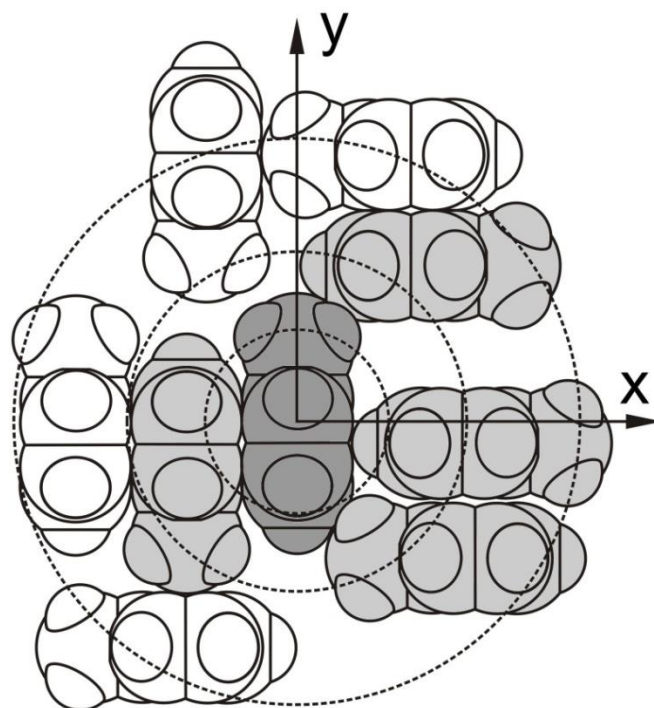


TOLUEN 20 °C	$a = 4.70 \text{ \AA}$ $b = 1.95 \text{ \AA}$ $c = 2.75 \text{ \AA}$	Zakres I sfery 3.00 ÷ 5.55 $\text{\AA}$
-----------------	--	--

**Rys. 62.** Przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej ciekłego toluenu zbudowany z elipsoid o objętości molekuly

Model elipsoidalny pokazuje już podstawowe typy orientacji ułożeń molekuł. Jednak rzeczywiste ułożenia molekuł można pokazać jedynie przy użyciu realnych modeli czasowych Stewarta-Briegleba (rys. 63). Jest to najbardziej prawdopodobny model wzajemnych ułożeń molekuł w ciekłym toluenie.

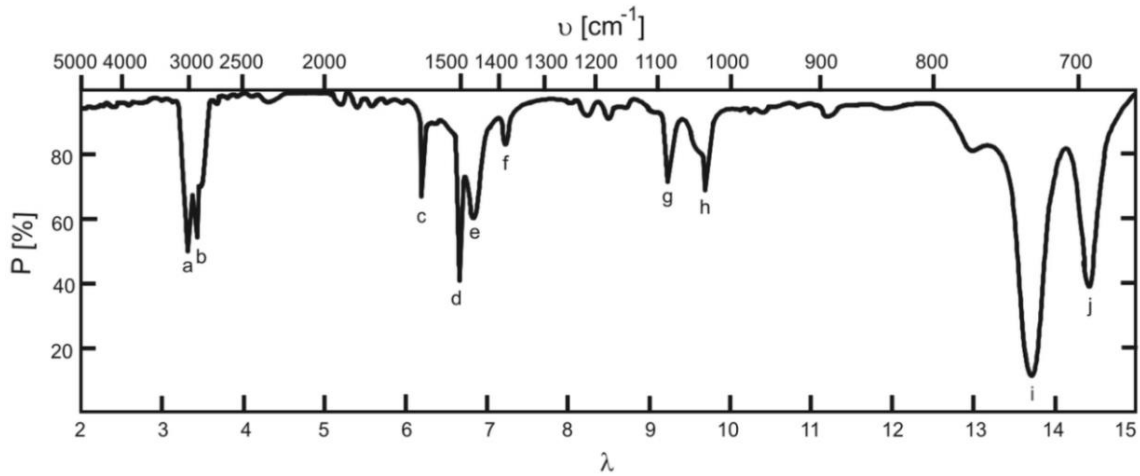
Na przedstawionym modelu wyróżniono molekułę wybraną za centralną oraz molekuły znajdujące się w pierwszej sferze koordynacyjnej. Zachowane zostały założone wymiary molekuły oraz współczynnik upakowania  $\bar{k} = 59.8 \%$ . Model ten ilustruje antyrównoległe ułożenia molekuł ich momentami dipolowymi.



TOLUEN 20 °C	$a = 8.49 \text{ \AA}$ $b = 4.10 \text{ \AA}$ $c = 6.63 \text{ \AA}$	Zakres I sfery 3.00 ÷ 5.55 Å
-----------------	--	---------------------------------

**Rys. 63.** Przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej dla realnych molekuł ciekłego toluenu

Widmo toluenu, które ilustruje położenia charakterystycznych pasm w podczerwieni przedstawiono na rysunku 64 [95].

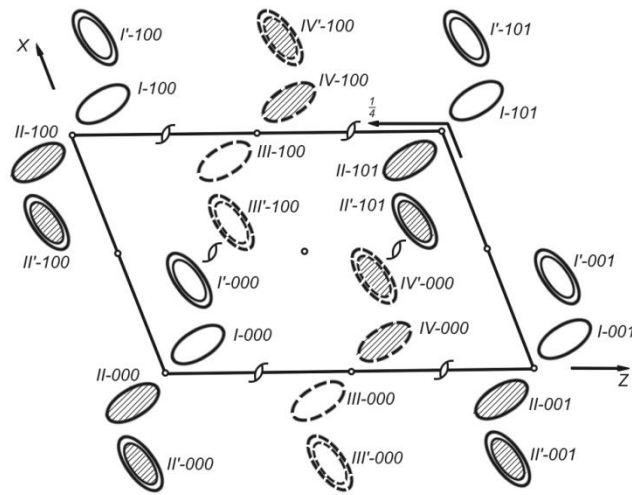


**Rys. 64.** Położenia charakterystycznych pasm w podczerwieni dla poszczególnych typów wiązań i grup funkcyjnych toluenu  $C_6H_5CH_3$

Pasmo oznaczone symbolem *a* charakterystyczne jest dla drgań rozciągających  $C-H$  atomów wodoru pierścienia benzenowego, natomiast pasmo *b* dla drgań  $C-H$  grupy metylowej. Pasma *c* i *d* odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań nienasyconych węgiel-węgiel w benzenie. Pasmo *e* przy długości fali  $6.82 \mu$  odpowiada drganiom zginającym wiązań  $C-H$  grupy metylenowej, a pasmo *f* przy  $7.23 \mu$  – takim samym drganiom dla całej grupy metylowej. Pasmo *g* przy  $9.22 \mu$  i pasmo *h* dla  $9.68 \mu$  wyrażają drgania zginające wiązań  $C-H$  pierścienia fenyłowego w płaszczyźnie pierścienia, podczas gdy pasmo przy *i* dla około  $13.75 \mu$  oraz pasmo *j* przy około  $14.43 \mu$  są charakterystyczne dla drgań nie występujących w płaszczyźnie tych samych wiązań. Te ostatnie pasma są najsilniejsze w całym widmie (rys. 64). Drgania zginające  $C-H$  w związkach aromatycznych, które nie występują w płaszczyźnie, dają intensywne pasma, a położenia tych pasm zależą od liczby przyległych wiązań  $C-H$  dookoła pierścienia, a więc od położenia podstawników w pierścieniu. Pasma te częściowo zachodzą na siebie i są najczęściej rozciągnięte.

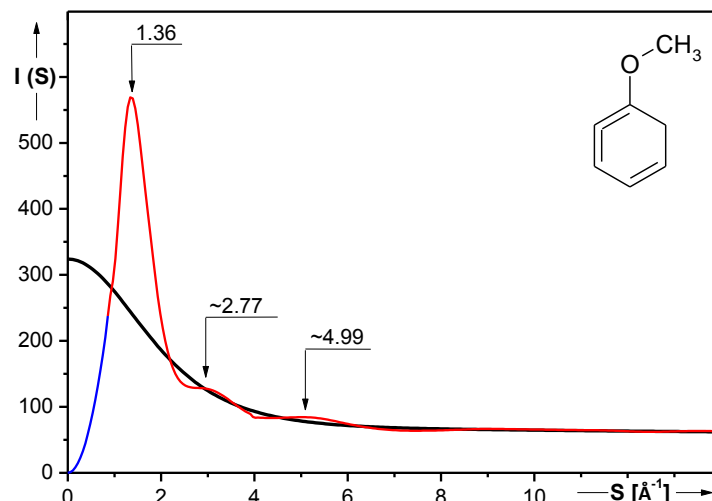
Badania anizolu  $C_6H_5-OCH_3$  metodą dyfrakcji elektronowej [174, 175] wykazały, że molekula w stanie gazowym w temperaturze  $T = 293 K$  ma planarną strukturę, która została potwierdzona metodą spektroskopii mikrofalowej [174, 176] i fotoelektronowej [177, 178]. Ponadto anizol był badany metodą efektu Kerra [179, 180] oraz metodą spektroskopii NMR [181] i spektroskopii Ramana [182].

Strukturę krystalicznego anizolu przedstawia rysunek 65 [183].



**Rys. 65.** Klasa przestrzenna  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$  (1) anizolu  $C_7H_8O$

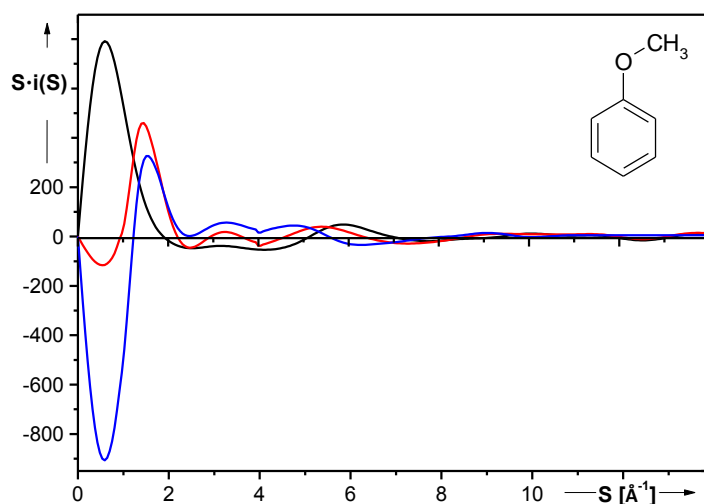
Główne maksimum funkcji kąтового rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego w ciekłym anizolu (rys. 66) przypada dla  $S_{\max} = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$ . Wartość ta odpowiada średniej odległości międzycząsteczkowej wyznaczonej z równania Braggów równej  $\bar{d}_{Bragg} = 4.63 \text{ \AA}$ , natomiast z poprawionego równania Braggów (13) wynosi  $\bar{d}_{popr} = 5.79 \text{ \AA}$ . Średnia najmniejsza odległość międzymolekularna wynosi  $\bar{R}_1 = 5.38 \text{ \AA}$ .



**Rys. 66.** Unormowana funkcja rozkładu kąтового natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego w ciekłym anizolu  $C_6H_5-OCH_3$  [184]

Wartości molekularnej funkcji Debye'a  $S \cdot i_m(S)$  (rys. 67) są wynikiem teoretycznym uzyskanym ze zmodyfikowanego wzoru Debye'a, przy założeniu planarnej struktury molekuly anizolu. W tabeli 28 zawarte są wartości liczbowe wielkości występujących we wzorze Debye'a:

$$i_m(S) = [5 f_{CH} + f_{OCH_3}]^{-2} \cdot \left[ \sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$



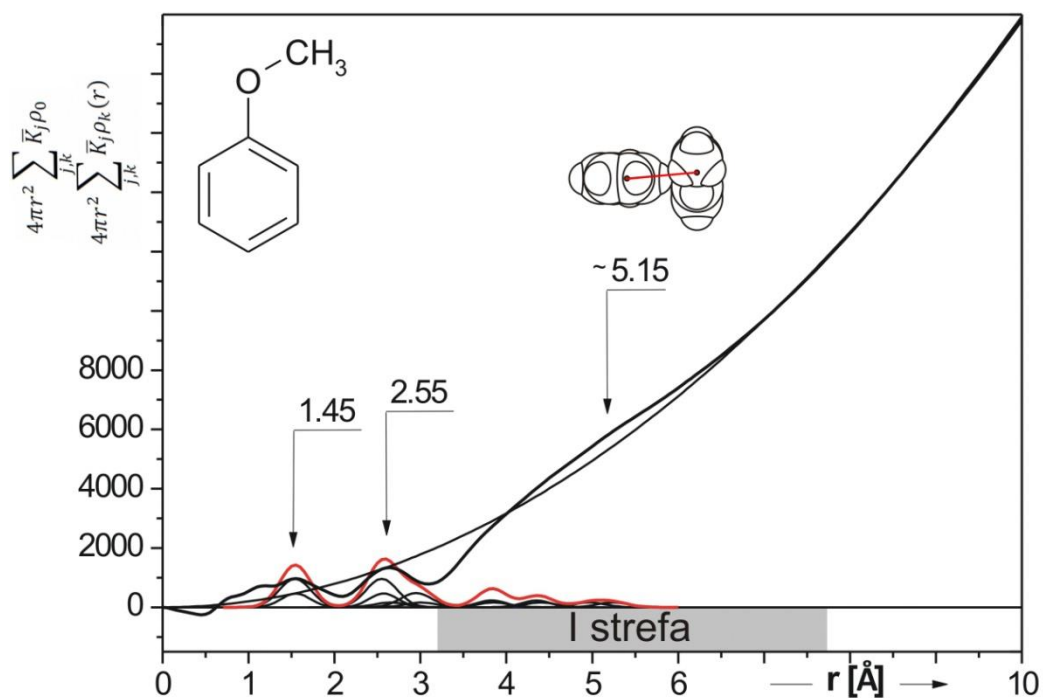
**Rys. 67.** Funkcja zredukowanego rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego na toluenie  $S \cdot i(S)$ : krzywa czerwona – eksperymentalna całkowita funkcja struktury; krzywa czarnego koloru – molekularna funkcja struktury  $S \cdot i_m(S)$ . Funkcja koloru niebieskiego dotyczy oddziaływań międzymolekularnych  $S \cdot i_d(S)$

Tabela 28

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 molekuly anizolu

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	Krotność wiązania
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)-O, C(7)-O	1.40	0.03	2
C(1) $\cdots$ C(3), C(2) $\cdots$ C(4) ...	2.40	0.06	6
C(2) $\cdots$ O, C(6) $\cdots$ O	2.42	0.06	2
C(1) $\cdots$ C(7)	2.50	0.06	1
C(1) $\cdots$ C(4), C(2) $\cdots$ C(5) ...	2.80	0.07	3
C(6) $\cdots$ C(7)	2.86	0.07	1
C(3) $\cdots$ O, C(5) $\cdots$ O	3.68	0.09	2
C(2) $\cdots$ C(7)	3.70	0.09	1
C(4) $\cdots$ O	4.20	0.10	1
C(5) $\cdots$ C(7)	4.25	0.10	1
C(3) $\cdots$ C(7)	4.82	0.11	1
C(4) $\cdots$ C(7)	5.09	0.12	1

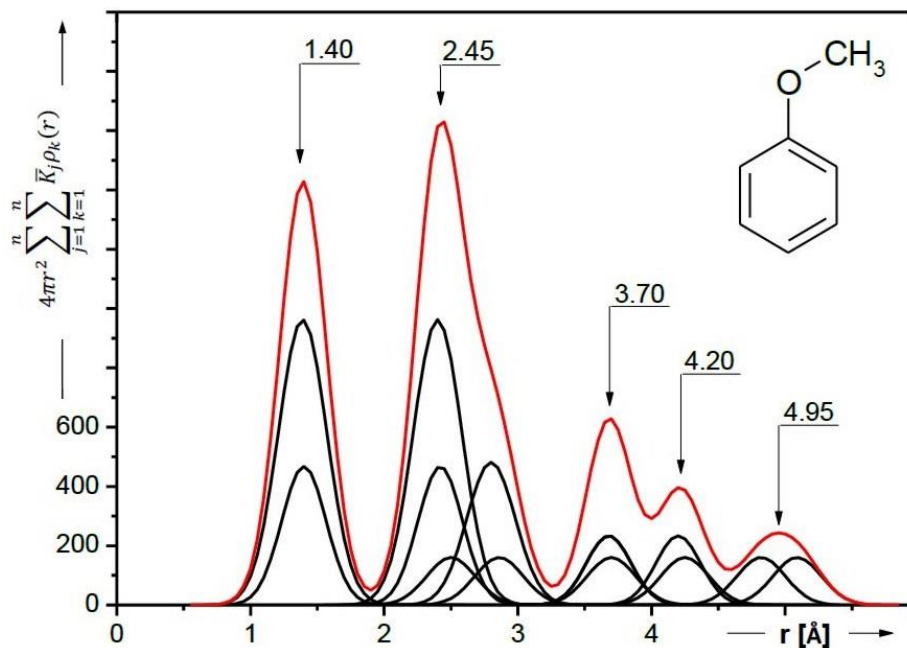
Rysunek 68 przedstawia eksperymentalną sumaryczną funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla anizolu rozłożoną na różne maksima atomowe (cząstkowe), przy założeniu, że kształt ich może być przedstawiony przez równanie (74) typu  $\exp\left(-\frac{x^2}{c}\right)$ , gdzie  $c$  jest stałą. Oznacza to, że maksima atomowe mają postać funkcji Gaussa (rys. 69) i odpowiadają oddziaływaniom wewnątrzcząsteczkowym. Sumę maksimów cząstkowych odpowiadających tym odległościom porównano z całkowitym przebiegiem rozkładu radialnego dla anizolu w obszarze  $\approx 1.39 \leq \bar{r} \leq \approx 3.20 \text{ Å}$ .



Rys. 68. Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego anizolu

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r) \text{ oraz funkcja rozkładu średniej gęstości elektronowej}$$

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$



Rys. 69. Teoretyczna funkcja rozkładu radialnego pochodząca od oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych dla anizolu [185]

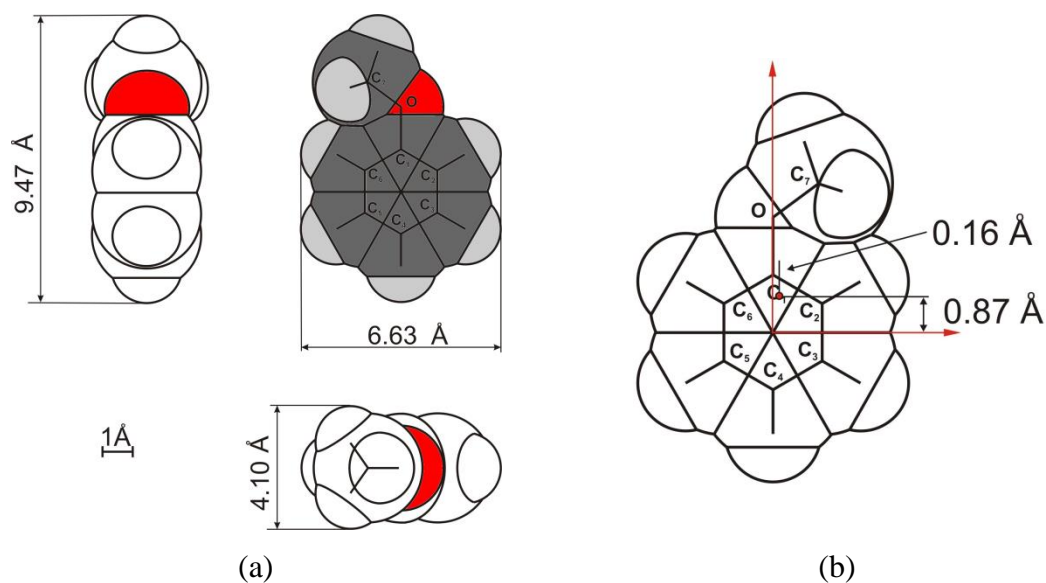
Pole powierzchni ograniczonej przez funkcję maksimum atomowego, utworzonego przez dwa atomy, jest proporcjonalne do iloczynu zdolności rozpraszających tych dwu atomów (tab. 29).

**Tabela 29**

Odległości wewnątrzcząsteczkowe oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimumami funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego anizolu ( $\bar{K}_C = 6.67 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.90 \text{ el}$ )

Maksimum	Położenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimumami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.45	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_1 - O = 1.50$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 533.9$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 237.5$ <hr/> $771.4$	791.2
II	2.55	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_1 - O = 2.42$ $C_1 \cdots C_7 = 2.53$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$ $C_2 \cdots C_7 = 2.86$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 533.9$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 237.5$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 89.0$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 266.9$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 89.0$ <hr/> $1216.3$	1246.3

Na podstawie łącznej analizy kątowych rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego (rysunki 66 i 67 i tab. 28) oraz funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rysunki 68 i 69 oraz tab. 29) skonstruowano model molekuly anizolu z uwzględnieniem promieni van der Waalsa (rys. 70).


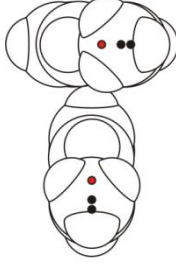
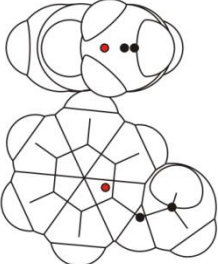
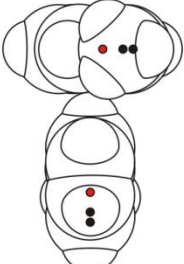
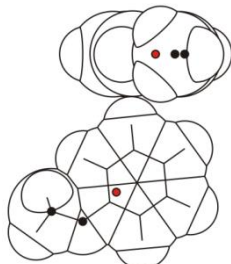

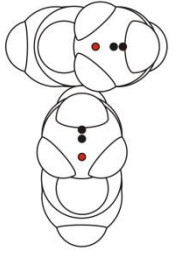
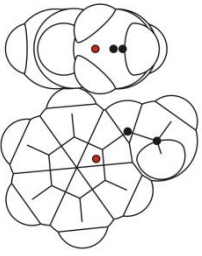
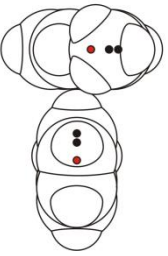
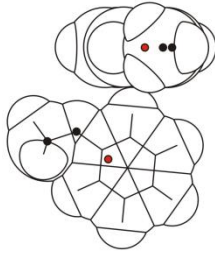


**Rys. 70.** Model van der Waalsa molekuly anizolu w trzech rzutach wzajemnie ortogonalnych (a) i położenie środka ciężkości molekuly w układzie współrzędnych o początku w środku pierścienia fenyłowego (b)

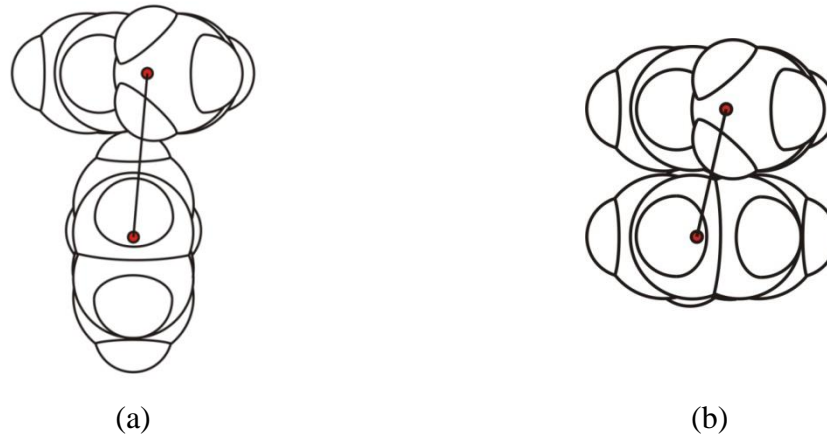
Tabela 30 przedstawia kolejne charakterystyczne ułożenia dwóch molekuł anizolu przy obracaniu jednej z nich wokół momentu dipolowego, odległości między wyróżnionymi atomami  $C \cdots C$  i  $O \cdots O$  oraz między środkami ciężkości molekuł. Średnia odległość między środkami ciężkości w drugiej serii ułożeń tych molekuł (tab. 30) wynosi  $5.10 \text{ \AA}$ . Tym możliwym konfiguracjom molekuł odpowiada tylko jedna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej (rys. 68) określona kątowym rozkładem natężenia obrazu dyfrakcyjnego (rys. 66).

**Tabela 30**

Ułożenia binarne molekuł w ciekłym anizolu i wartości odległości  $C \cdots C$ ,  $O \cdots O$  oraz między środkami ciężkości dla poszczególnych typów ułożeń

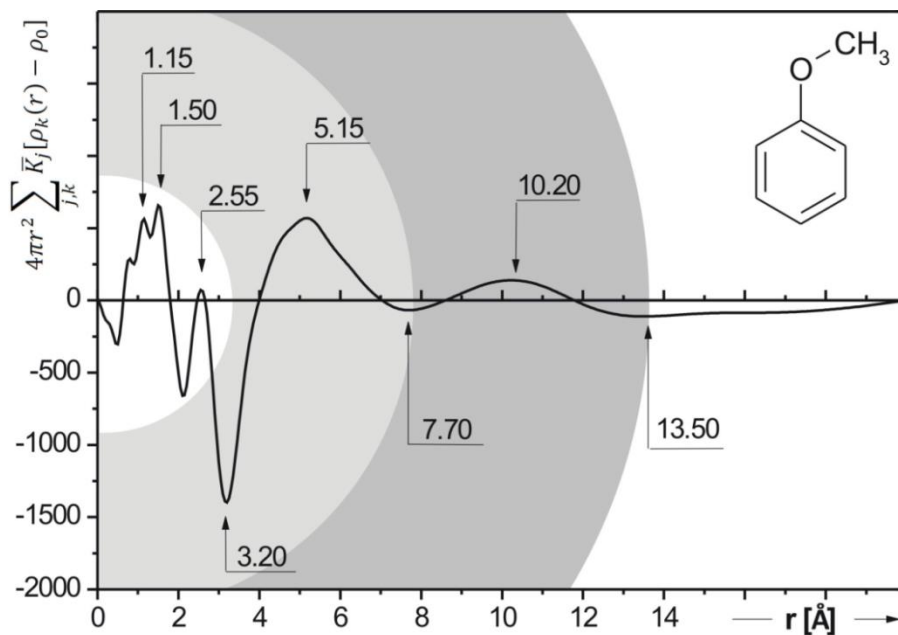
				
śr – śr	5.78	5.79	5.97	6.10
$C \cdots C$	6.74	7.37	7.27	8.85
$O \cdots O$	7.22	7.36	7.57	8.57
				
śr – śr	4.93	4.99	5.14	5.34
$C \cdots C$	4.29	5.32	6.94	7.22
$O \cdots O$	4.07	3.74	6.11	5.73

Analiza funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej określa modele ułożeń binarnych molekuł w ciekłym anizolu (rys. 71) przez wyznaczenie średnich statystycznych położeń, wokół których molekuly wykonują drgania.



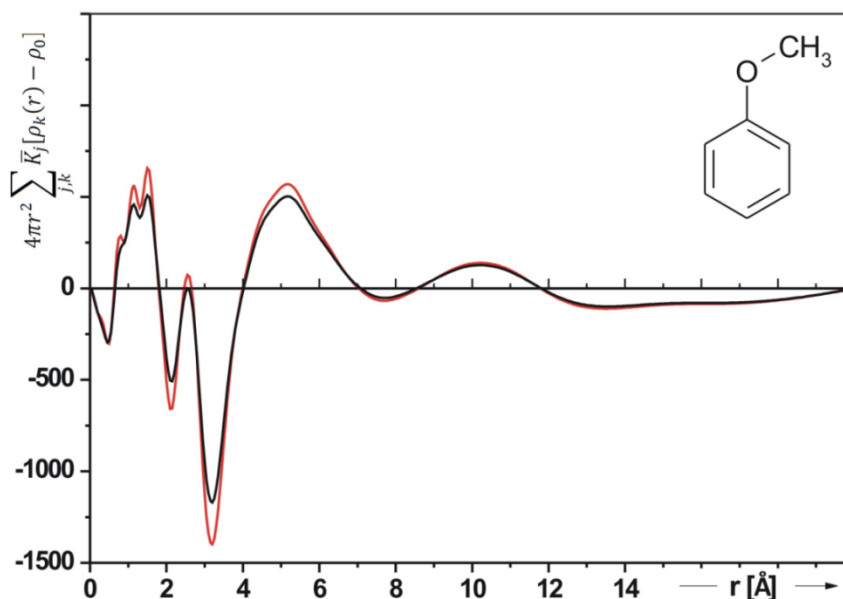
**Rys. 71.** Najbardziej prawdopodobny model ułożeń molekuł w ciekłym anizolu: a) prostopadły w kształcie litery *L* (odległość między środkami mas molekuł wynosi  $\bar{r} \approx 5.14 \text{ \AA}$ ), b) płaskorównoległy (odległość między środkami molekuł wynosi  $\bar{r} \approx 4.01 \text{ \AA}$ )

Podobnie, jak w przypadku metylobenzenu, wyznaczono zakresy sfer koordynacyjnych na podstawie położenia minimów różnicowej funkcji rozkładu radialnego (rys. 72). Pierwsza sfera koordynacyjna zawiera się w przedziale  $\bar{r}_1 = 3.20 \div 7.70 \text{ \AA}$ , druga:  $\bar{r}_2 = 7.70 \div 13.50 \text{ \AA}$ . Natomiast maksima wyznaczają średnie promienie sfer koordynacyjnych, które wynoszą odpowiednio:  $\bar{R}_1 = 5.15 \text{ \AA}$ ,  $\bar{R}_2 = 10.20 \text{ \AA}$ . Wartości średnich liczb koordynacyjnych wynoszą odpowiednio:  $\bar{N}_1 = 9.8$ ,  $\bar{N}_2 = 49.1$ .



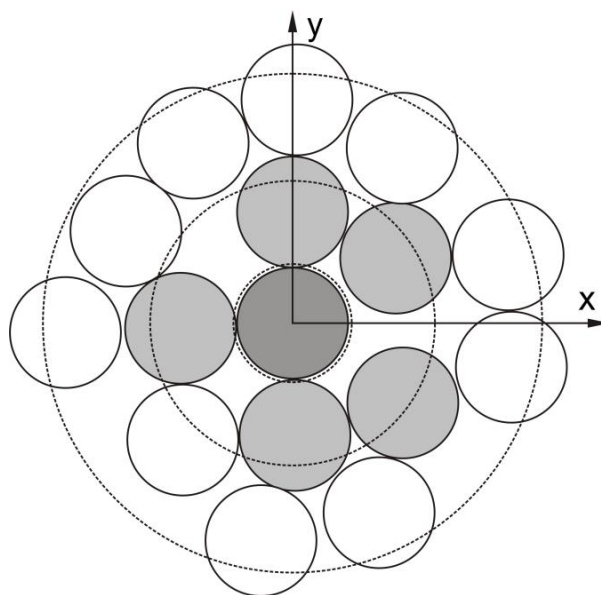
**Rys. 72.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla anizolu

Rysunek 73 ilustruje wpływ atomów wodoru na przebieg różnicowej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla anizolu.

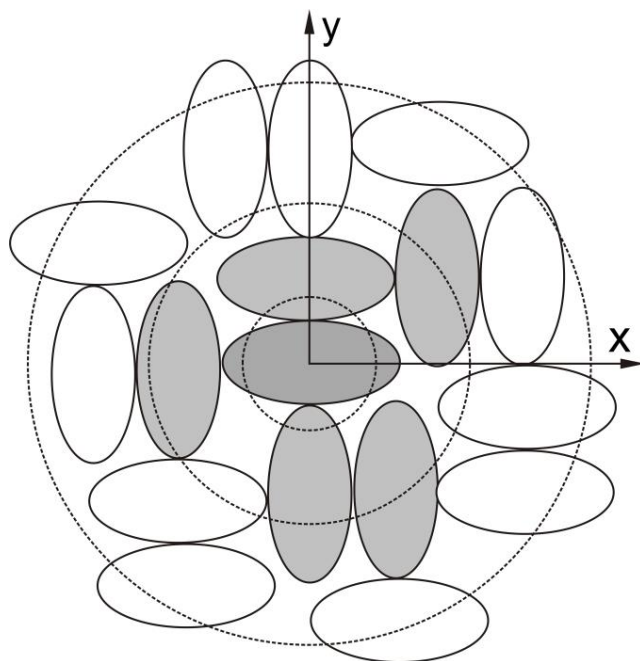


**Rys. 73.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla anizolu (krzywa czarna) z uwzględnieniem wpływu atomów wodoru (krzywa czerwona (—))

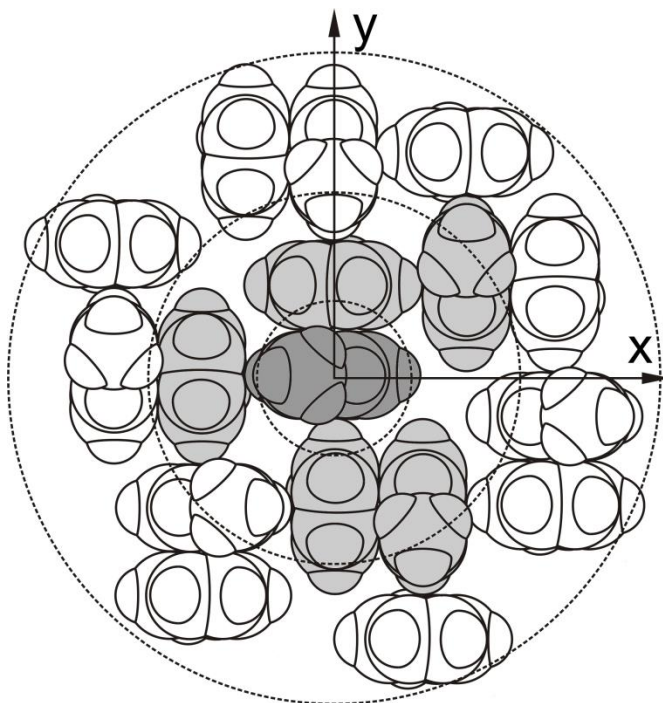
Na rysunkach 74 – 76 prezentowane są najbardziej prawdopodobne modele upakowania (kulowy) ułożeń (elipsoidalny) i orientacji (van der Waalsa) molekuł anizolu.



**Rys. 74.** Przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego anizolu zbudowany z kul (dla  $r_k = 3.0 \text{ \AA}$ )



**Rys. 75.** Przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej ciekłego anizolu zbudowany z elipsoid o objętości molekuly ( $a = 4.70 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.90 \text{ \AA}$ )



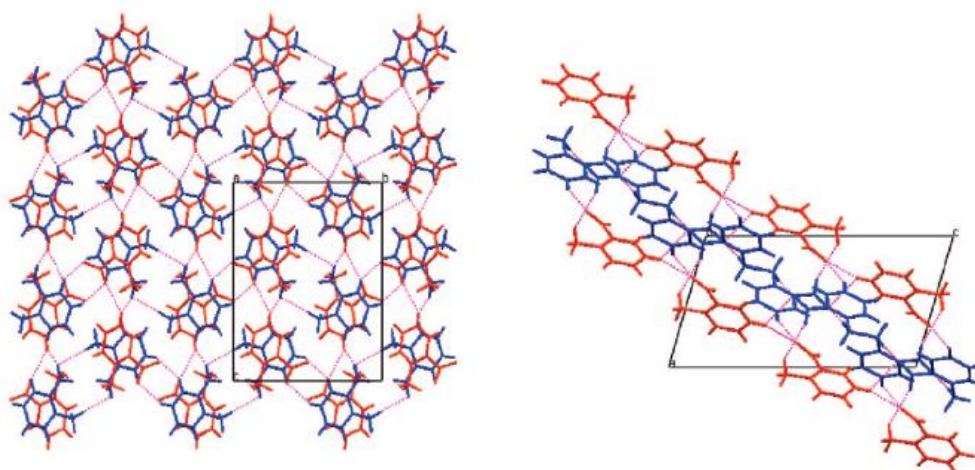
**Rys. 76.** Model van der Waalsa pierwszej sfery koordynacyjnej dla realnych molekuł ciekłego anizolu; współczynnik upakowania:  $\bar{k} = 62.8 \%$

## 9. Badania struktury i korelacji molekularnych nitropochodnych toluenu i anizolu metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich

Z szeregu pochodnych aniozolu i toluenu do badań rentgenostrukturalnych wybrano *orto*-nitrotoluen i *orto*-nitroanizol. Związki te w temperaturze 293 K występują w fazie ciekłej w przeciwieństwie do *para*-nitrotoluen, którego temperatura topnienia wynosi 327.5 K czy *para*-nitroanizolu o temperaturze topnienia 324 K.

### 9.1. Uzasadnienie wyboru modeli molekuł nitropochodnych toluenu i anizolu

Gazowy 2-nitrotoluen badany był metodą dyfrakcji elektronowej [186]. Krystaliczny *orto*-nitrotoluen należy do układu jednoskośnego, grupy przestrzennej  $P2_1/n$ , natomiast komórka elementarna o wymiarach  $a = 8.4053 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.9028 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.1685 \text{ \AA}$  zawiera cztery molekuly [187] (rys. 77). Nitrotoluen był analizowany również femtosekundową techniką laserową [188].



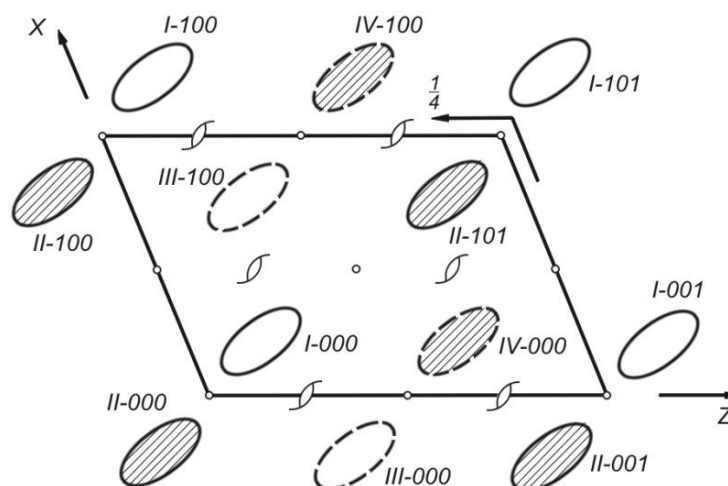
Rys. 77. Komórka elementarna krystalicznego *orto*-nitrotoluen

Badania *orto*-nitrotoluen w fazie gazowej [186] i krystalicznej [187] pozwoliły wyznaczyć odległości międzyatomowe i kąty pomiędzy wiązaniami w tej moleku (tab. 31).

**Tabela 31**Odległości między atomami oraz kąty pomiędzy wiązaniami w gazowym *o*-nitrotoluenie

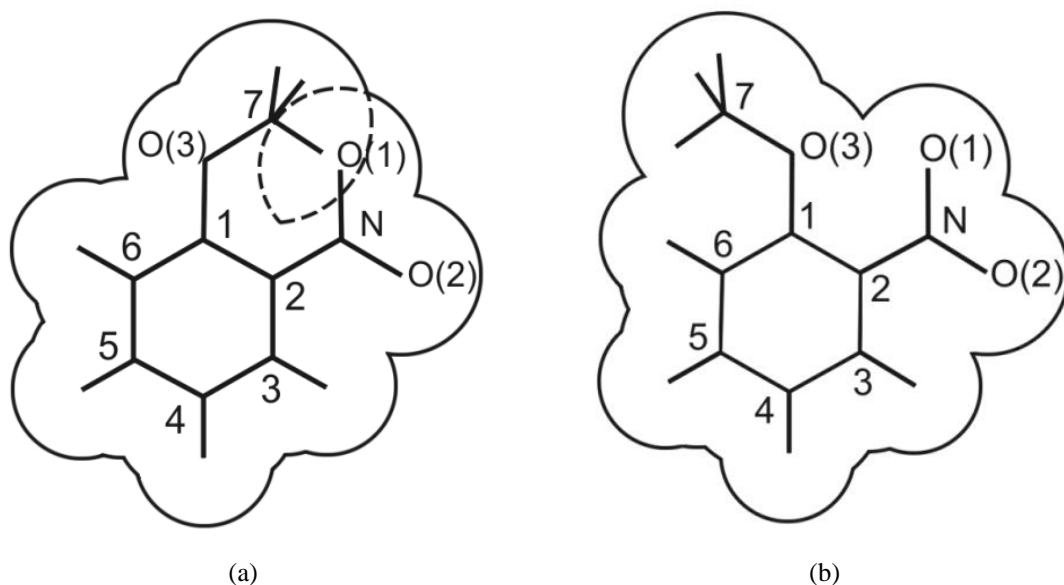
Typ wiązania	Długość wiązania [Å]		Kąt	Wartość kąta [°]	
	[186]	[187]		[186]	[187]
C(1) – C(2), ...	1.405	1.385	C(7) – C(1) – C(2)	127.3	120.7
		1.389	N – C(2) – C(3)	113.8	118.3
N – O	1.231	1.231	C(1) – C(2) – C(3)	124.2	120.2
		1.227	C(6) – C(1) – C(2)	114.8	118.1
C(1) – C(7)	1.508	1.507	C(5) – C(6) – C(1)	123.1	122.5
C(2) – N	1.490	1.469	O – N – O	124.9	123.2

*Orto*-nitroanizol w fazie krystalicznej ma strukturę  $P2_1/c$ , zaś komórka elementarna zawiera cztery molekuly [183] (rys. 78).

**Rys. 78.** Komórka elementarna *orto*-nitroanizolu (klasa przestrzenna  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ )

H.L. Donle [100] i E.G. Cowley [98] oraz ich współpracownicy wyznaczyli moment dipolowy molekuly *orto*-nitroanizolu z badań roztworów w benzenie. Otrzymali oni wartość momentu dipolowego dla tej molekuly odpowiednio:  $\mu = 4.78 D$  oraz  $\mu = 4.74 D$ . L.G. Groves i S. Sugden [101] badali *o*-nitroanizol w stanie gazowym.

Moment dipolowy *orto*-nitroanizolu został obliczony przez W.J. Minkina i jego współpracowników [94] przy założeniu dwóch modeli tej molekuly, które przedstawiono na rysunku 79.



**Rys. 79.** Modele molekuly *orto*-nitroanizolu: a)  $\mu = 2.77 D$ ; b)  $\mu = 4.93 D$ .  
Cyframi od 1 do 7 oznaczone są atomy węgla

Badania *orto*-nitroanizolu były kontynuowane przez badaczy hinduskich [189] i japońskich [103, 190]. Moment dipolowy molekuly *orto*-nitroanizolu w temperaturze 298 K, wyznaczony przez B. Eda i K. Ito [103] wynosi  $\mu = 4.83 D$ . Taka wartość momentu dipolowego odpowiada współpłaszczyznowemu ułożeniu grupy nitrowej w stosunku do pierścienia benzenowego (rys. 79 b).

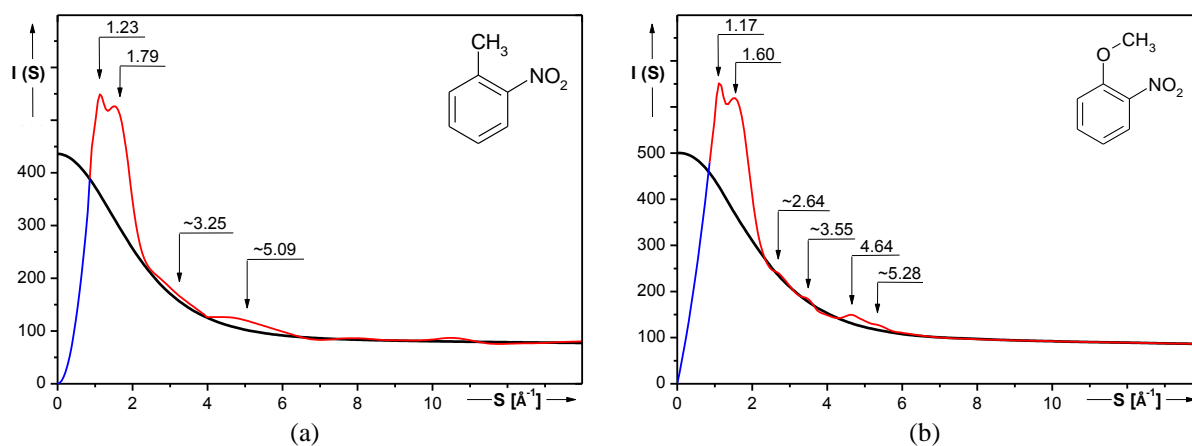
W niniejszej pracy założono płaski model molekuly, który odpowiada najtrwalszemu energetycznie ułożeniu grupy  $-OCH_3$ , ponieważ spełnia ona wtedy warunek maksymalnego nakrywania się chmury *p*-elektronowej atomu tlenu z chmurą  $\pi$ -elektronową wiązań podwójnych pierścienia benzenowego.

Grupa metoksylova  $-OCH_3$  może rotować wokół wiązania  $C(1)-O$  (rys. 79). Ze względu na ułożenie grupy  $-NO_2$  w pozycji *orto* i efekt sprzężenia z pierścieniem benzenowym, jest to rotacja hamowana, sprowadzająca się do drgań wokół uprzywilejowanych energetycznie konfiguracji.

Model przedstawiony na rysunku 79 b daje lepszą zgodność wartości momentu dipolowego uzyskaną zarówno metodą analityczną, jak i doświadczalną. Warto jednak

zauważyć, że badacze hinduscy [189] sugerują występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, co przemawiałoby za przyjęciem modelu *a* pokazanego na rysunku 79.

*Orto*-nitrotoluen i *orto*-nitroanizol badano w fazie ciekłej w temperaturze 293 K metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Stosując promieniowanie rentgenowskie  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) otrzymano doświadczalną funkcję kąтового rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego w ciekłym *o*-nitrotoluenie i *o*-nitroanizolu wyrażoną w jednostkach elektronowych (rys. 80).



**Rys. 80.** Unormowana funkcja kąтового rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego w ciekłym *orto*-nitrotoluenie (a) i *orto*-nitroanizolu (b) w temperaturze 293 K

Funkcje te posiadają główne maksimum, na którym widoczne są dwa piki. Pierwszy pik dla *o*-nitrotoluenu odpowiada wartości  $S_1 = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$ , która odpowiada średniej odległości międzymolekularnej  $\bar{R}_1 = 5.98 \text{ \AA}$ . Drugi pik na głównym, maksimum przy  $S_2 = 1.79 \text{ \AA}^{-1}$ , odpowiada średniej odległości międzymolekularnej wynoszącej  $\bar{R}_2 = 4.02 \text{ \AA}$ . Analogicznie dla *o*-nitroanizolu mamy dwa piki na maksimum głównym:  $S_1 = 1.17 \text{ \AA}^{-1}$  i  $S_2 = 1.60 \text{ \AA}^{-1}$  oraz wynikające z nich odległości międzymolekularne:  $\bar{R}_1 = 6.31 \text{ \AA}$  i  $\bar{R}_2 = 4.52 \text{ \AA}$ . Ze względu na duże natężenie obu pików należy ich występowanie utożsamiać z oddziaływaniem międzymolekularnym. Maksima o zbliżonej wartości występują również na funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej: dla *o*-nitrotoluenu o wartości  $\bar{r} = 3.80 \text{ \AA}$  natomiast dla *o*-nitroanizolu –  $\bar{r} = 4.45 \text{ \AA}$ . Ze zmodyfikowanego równania Braggów (13) wyznaczono średnią odległość międzyatomową  $\bar{d} = 6.37 \text{ \AA}$  dla *o*-nitroanizolu i  $\bar{d} = 6.70 \text{ \AA}$  dla *o*-nitrotoluenu.

Wykorzystując dane eksperymentalne  $I_{j.el.}(S)$  oraz średnie odległości wewnątrz-molekularne występujące w równaniu Debye'a (tabele 32 i 33) wyznaczono całkowitą funkcję struktury  $i(S)$  dla badanych nitropochodnych.

Tabela 32

Średnie odległości wewnątrzmolekularne oraz średnie amplitudy drgań dla *o*-nitrotoluenu

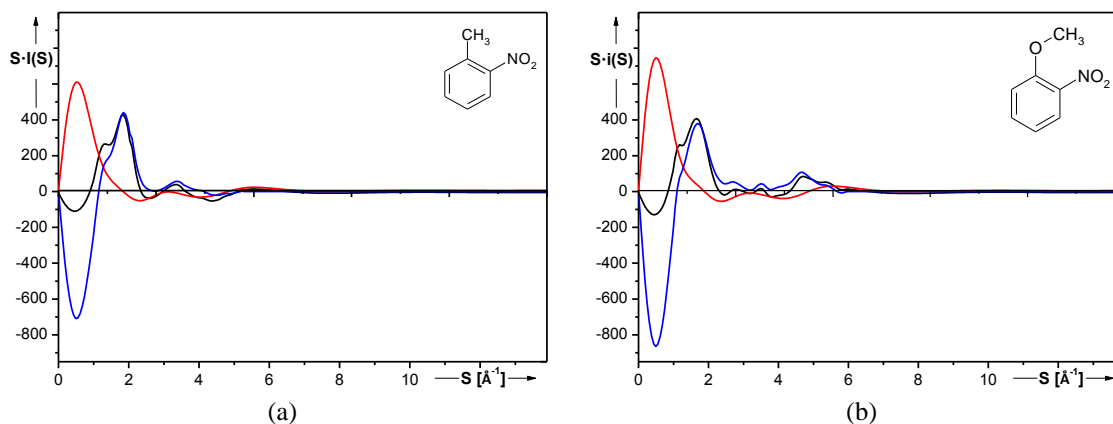
Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	Krotność wiązania
O(1)-N, O(2)-N	1.21	0.03	2
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(2)-N	1.40	0.03	1
C(1)···C(7)	1.64	0.04	1
O(1)···O(2)	2.05	0.05	1
C(2)···O(1), C(2)···O(2)	2.25	0.05	2
C(1)···C(3), C(2)···C(3) ...	2.40	0.06	6
C(1)···N, C(3)···N	2.45	0.06	2
C(7)···O(1)	2.46	0.06	1
C(2)···C(7), C(6)···C(7)	2.63	0.06	2
C(1)···O(1), C(3)···O(2)	2.70	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
C(7)···N	2.92	0.07	1
C(1)···O(2), C(3)···O(1)	3.50	0.08	2
C(4)···N, C(6)···N	3.70	0.09	2
C(3)···C(7), C(5)···C(7)	3.98	0.09	2
C(7)···O(2)	4.09	0.09	1
C(4)···O(2), C(6)···O(1)	4.10	0.09	2
C(5)···N	4.20	0.10	1
C(4)···C(7)	4.44	0.10	1
C(4)···O(1), C(6)···O(2)	4.70	0.11	2
C(5)···O(1), C(5)···O(2)	4.90	0.11	2

Tabela 33

Średnie odległości wewnątrzmolekularne oraz średnie amplitudy drgań dla *o*-nitroanizolu

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	Krotność wiązania
O(1)-N, O(2)-N	1.21	0.03	2
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)-O(3), C(7)-O(3)	1.40	0.03	2
C(2)-N	1.40	0.03	1
O(1)···O(2)	2.05	0.05	1
C(2)···O(1), C(2)···O(2)	2.25	0.05	2
C(1)···C(3), C(2)···C(3) ...	2.40	0.06	6
C(2)···O(3), C(6)···O(3)	2.42	0.06	2
C(1)···N, C(3)···N	2.45	0.06	2
O(1)···O(3)	2.45	0.06	1
C(1)···C(7)	2.50	0.06	1
C(1)···O(1), C(3)···O(2)	2.70	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
O(3)···N	2.80	0.07	1
C(6)···C(7)	2.86	0.07	1
C(1)···O(2), C(3)···O(1)	3.50	0.08	2
C(3)···O(3), C(5)···O(3)	3.68	0.09	2
C(2)···C(7)	3.70	0.09	1
C(4)···N, C(6)···N	3.70	0.09	2
C(7)···O(1)	3.75	0.09	1
C(4)···O(2), C(6)···O(1)	4.10	0.09	2
C(4)···O(3)	4.20	0.10	1
C(5)···N, C(7)···N	4.20	0.10	2
C(5)···C(7)	4.25	0.10	1
C(4)···O(1), C(6)···O(2)	4.70	0.11	2
C(3)···C(7)	4.82	0.11	1
C(5)···O(1), C(5)···O(2)	4.90	0.11	2
C(4)···C(7)	5.09	0.12	1
C(7)···O(2)	5.36	0.12	1

Molekularne funkcje Debye'a przedstawione na rysunku 81 uzyskano przy założeniu płaskiej budowy molekuł *o*-nitrotolenu oraz *o*-nitroanizolu.

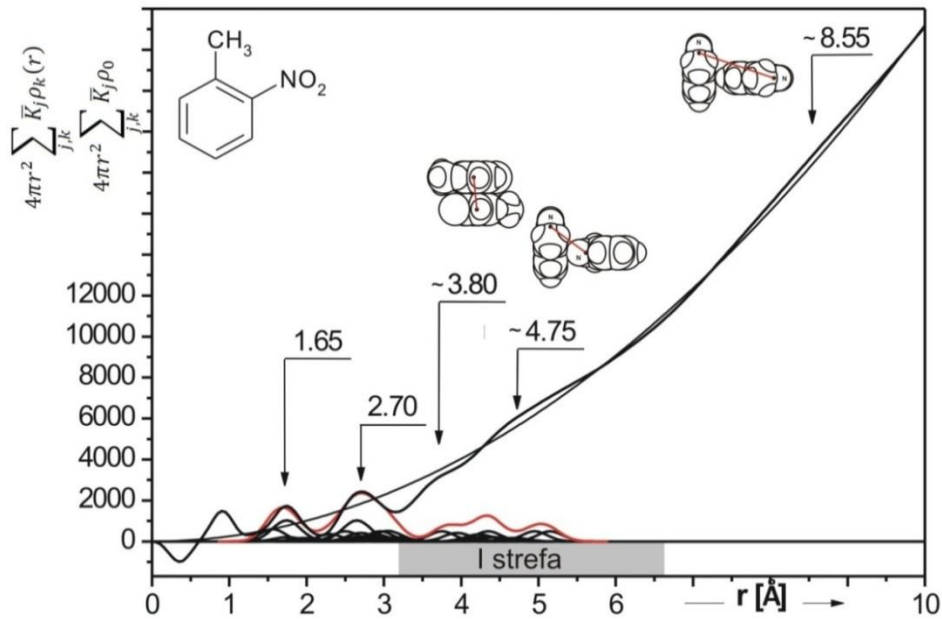


**Rys. 81.** Rozkład natężenia zredukowanego w ciekłym a) *o*-nitrotoluenie, b) *o*-nitroanizolu. Zależność eksperymentalnej całkowitej funkcji struktury  $S \cdot i(S)$  (krzywa czarna), molekularnej funkcji struktury  $S \cdot i_m(S)$  (krzywa czerwona) oraz wyraźnej funkcji struktury  $S \cdot i_d(S)$  (krzywa niebieska) od wektora falowego  $S$

Przeprowadzona analiza Fouriera unormowanych funkcji rozkładów natężenia promieniowania rozproszonego doprowadziła do uzyskania eksperymentalnych sumarycznych krzywych rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla *o*-nitrotolenu i *o*-nitroanizolu (rysunki 82 i 83). Funkcje doświadczalne rozkładu radialnego oscylują wokół funkcji rozpraszania gazowego  $4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n K_j \rho_0$ , które obliczono dla wartości  $\bar{\rho}_0 = 0.355 \text{ el/\AA}^3$  dla *o*-nitrotolenu oraz  $\bar{\rho}_0 = 0.409 \text{ el/\AA}^3$  dla *o*-nitroanizolu. W przedziale odległości  $0 < \bar{r} \leq 6 \text{ \AA}$  funkcje te rozłożono na maksima cząstkowe, przy założeniu, że ich kształt przybiera postać funkcji Gaussa (74), odpowiadające oddziaływaniom wewnątrzcząsteczkowym. Sumę pików gaussowskich (krzywe czerwone na rysunkach 82 i 83) porównano z przebiegiem doświadczalnych funkcji rozkładu radialnego w zakresie do około 3  $\text{\AA}$ .

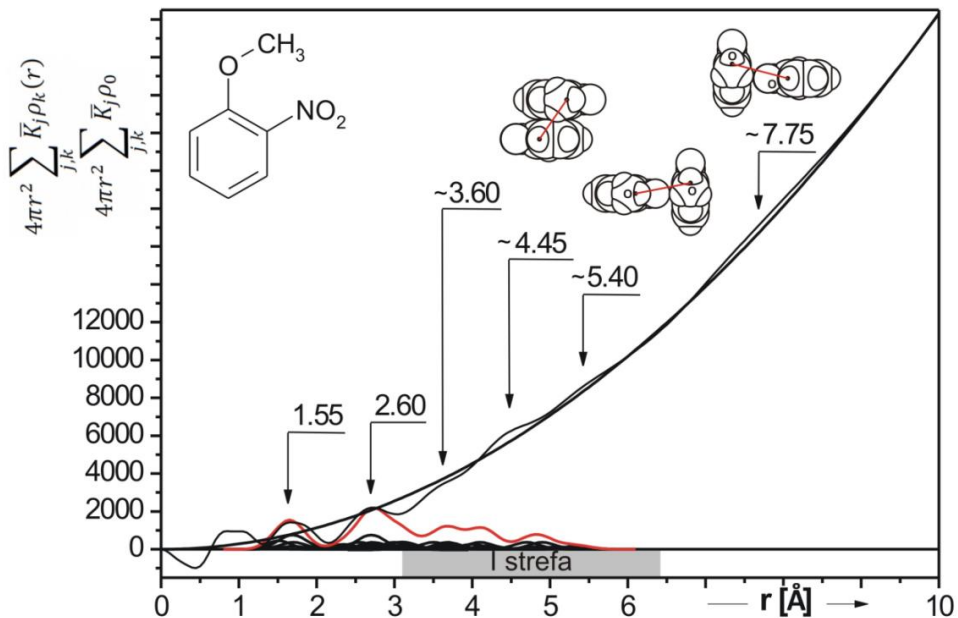
Teoretyczne funkcje rozkładu radialnego pochodzące od oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i pokrywające się z doświadczalną funkcją sumaryczną gęstości elektronowej rozłożono na maksima cząstkowe oraz przyporządkowano im odległości międzyatomowe dla *o*-nitrotolenu (tab. 34) i *o*-nitroanizolu (tab. 35).

Pole powierzchni ograniczonej przez krzywą maksimum atomowego jest proporcjonalne do iloczynu średnich efektywnych liczb rozpraszających elektronów w atomach odpowiadających za powstanie danego maksimum.



**Rys. 82.** Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *o*-nitrotoluenu

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r) \text{ oraz funkcja rozkładu średniej gęstości elektronowej } 4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$



**Rys. 83.** Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *o*-nitroanizolu

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r) \text{ oraz funkcja rozkładu średniej gęstości elektronowej } 4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$

Odległości wewnątrzmolekularne oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimumami funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *o*-nitrotoluenu ( $\bar{K}_C = 6.46 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_N = 7.51 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.62 \text{ el}$ )

Maksimum	Położenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimumami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.55	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_2 - N = 1.40$ $O_1 - N = 1.21$ $C_1 - C_7 = 1.64$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 500.8$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_N) = 97.0$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_N) = 258.9$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 83.5$ <hr/> $940.2$	957.9
II	2.70	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$ $C_1 \cdots O_1 = 2.70$ $C_1 \cdots N = 2.45$ $C_2 \cdots C_7 = 2.63$ $C_2 \cdots O_1 = 2.25$ $C_7 \cdots O_1 = 2.46$ $C_7 \cdots N = 2.92$ $O_1 \cdots O_2 = 2.05$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 500.8$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 250.4$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 222.7$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_N) = 258.9$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 167.0$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 222.7$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 111.4$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_N) = 97.0$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_O) = 148.6$ <hr/> $1979.5$	1985.3

Odległość międzyatomowa  $C(7) \cdots O(1)$  dla modelu (a) wynosi 1.65 Å. Jednak z obliczeń (tab. 35) wynika, że nie może ona dawać przyczynku do pierwszego maksimum funkcji rozkładu radialnego (rys. 83). Zgodnie z przyjętym modelem (rys. 79 b) odległość międzyatomowa  $C(7) \cdots O(1)$  w molekułe *orto*-nitroanizolu wynosi 3.75 Å (tab. 33).

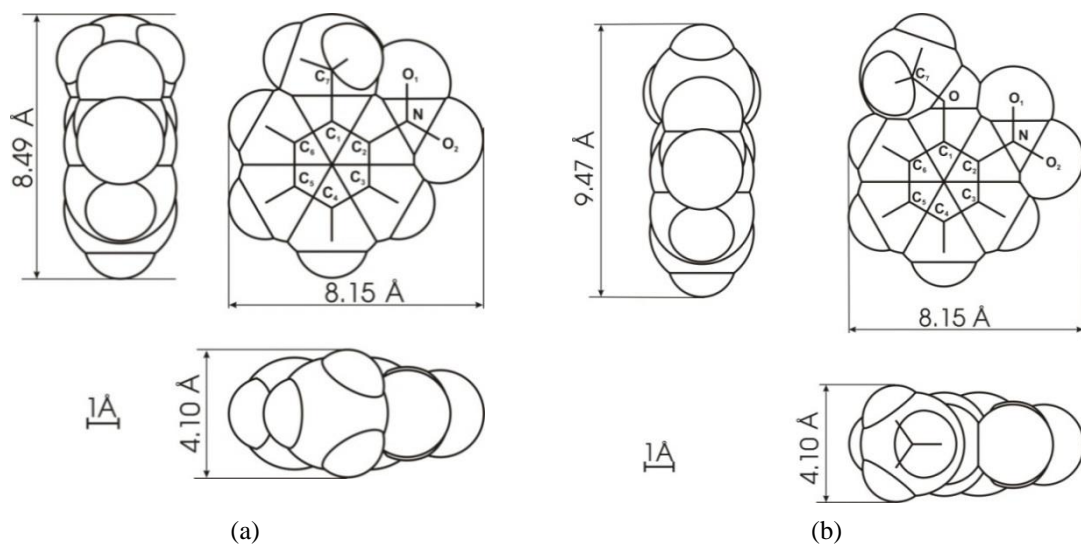
Zgodność teoretycznej funkcji oddziaływań wewnątrzmolekularnych z doświadczalną funkcją sumaryczną gęstości elektronowej zarówno dla *o*-nitrotoluenu jak i *o*-nitroanizolu pozwoliła skonstruować modele badanych molekuł

z uwzględnieniem promieni van der Waalsa atomów węgla, tlenu, azotu i wodoru (rys. 84). Na rysunku 85 przedstawiono położenie środka ciężkości omawianych molekuł w odniesieniu do środka pierścienia benzenowego.

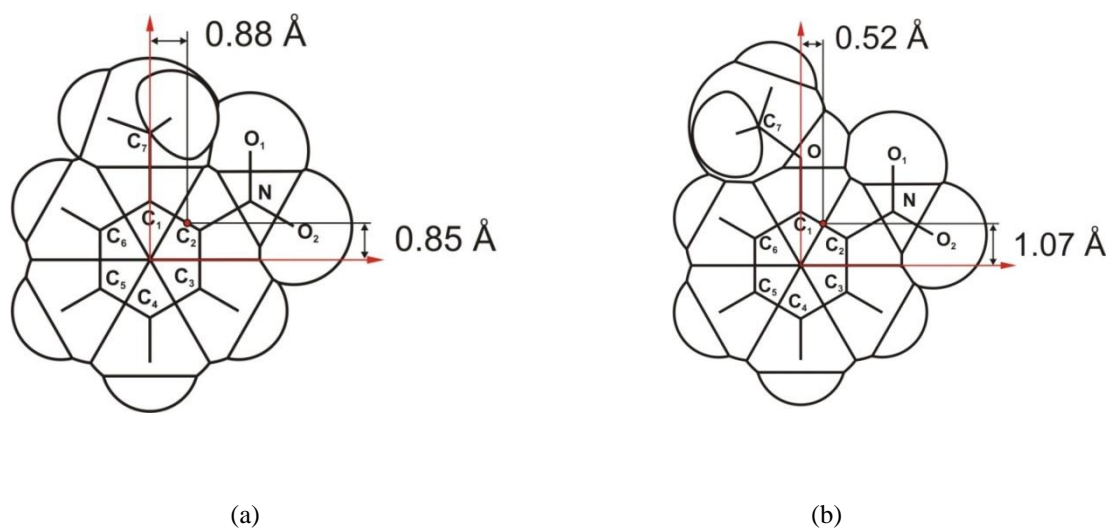
**Tabela 35**

Odległości wewnątrzmolekularne oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimumami funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *o*-nitroanizolu ( $\bar{K}_C = 6.41 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_N = 7.45 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.55 \text{ el}$ )

Maksimum	Położenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimumami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.55	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_2 - N = 1.40$ $O_1 - N = 1.21$ $C_1 - O_3 = 1.40$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 493.1$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_N) = 95.5$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_N) = 254.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 219.2$ <hr/> $1062.6$	1085.8
II	2.60	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$ $C_1 \cdots O_1 = 2.70$ $C_1 \cdots N = 2.45$ $C_1 \cdots C_7 = 2.50$ $C_2 \cdots O_1 = 2.25$ $C_2 \cdots O_3 = 2.42$ $C_6 \cdots C_7 = 2.86$ $O_1 \cdots O_2 = 2.05$ $O_1 \cdots O_3 = 2.45$ $C_3 \cdots N = 2.28$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 493.1$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 246.5$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 219.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_N) = 191.0$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 82.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 219.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 219.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 82.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_O) = 146.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_O) = 146.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_O \cdot \bar{K}_N) = 254.8$ <hr/> $2300.8$	2306.0



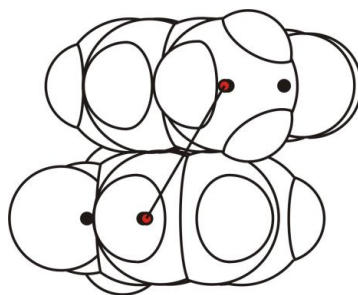
**Rys. 84.** Model van der Waalsa w trzech rzutach wzajemnie ortogonalnych *o*-nitrotoluenu (a) i *o*-nitroanizolu (b)



**Rys. 85.** Środek ciężkości molekuly *o*-nitrotoluenu (a) i *o*-nitroanizolu (b)

## 9.2. Modele upakowania molekuł nitro pochodnych toluenu i anizolu w sferach koordynacyjnych

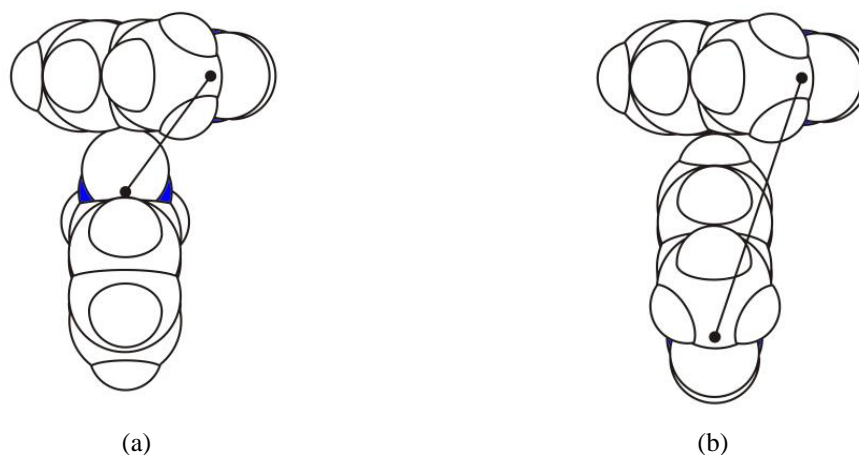
Analiza uzyskanych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej pozwoliła określić modele ułożeń sąsiadujących ze sobą molekuł. Pierwsze maksimum odpowiedzialne za oddziaływania międzymolekularne dla *o*-nitrotoluenu przypada dla wartości  $\bar{r}_1 \approx 3.80 \text{ \AA}$  i odpowiada odległości między pierścieniami benzenowymi w płaskorównoległym ułożeniu molekuł ich momentami dipolowymi (rys. 86).



**Rys. 86.** Model płaskiego i antyrównoległego ułożenia momentami dipolowymi molekuł *o*-nitrotoluenu, odległość między pierścieniami fenyłowymi wynosi  $3.60 \text{ \AA}$ , odległość między środkami ciężkości wynosi  $4.38 \text{ \AA}$

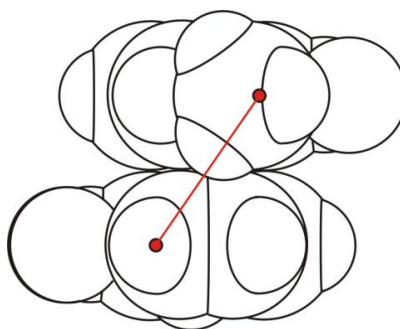
Kolejne maksimum  $r_2 = 4.75 \text{ \AA}$  jest bardziej rozmyte i określa uśrednioną odległość pomiędzy atomami azotu w prostopadłym ułożeniu molekuł w kształcie litery *T* (rys. 87 *a*). Ostatnie maksimum  $\bar{r}_3 = 8.55 \text{ \AA}$  również odpowiada za odległość między atomami azotu w ułożeniu molekuł w kształcie litery *T* przy odwróceniu jednej z molekuł momentem dipolowym do dołu (rys. 87 *b*).

Odległość między atomami azotu w prostopadłym ułożeniu molekuł w kształcie litery *T* (rys. 87 *a*), przy obrocie jednej z molekuł wokół kierunku momentu dipolowego, zmienia się od wartości  $4.60 \text{ \AA}$  do  $4.90 \text{ \AA}$ , a odległość  $N - N = 4.71 \text{ \AA}$  jest najbardziej prawdopodobna. Przy ułożeniu molekuł jak na rys. 87 *b* odległość między atomami azotu zmienia się od  $7.22 \text{ \AA}$  do  $8.57 \text{ \AA}$  przy obrocie jednej z molekuł.



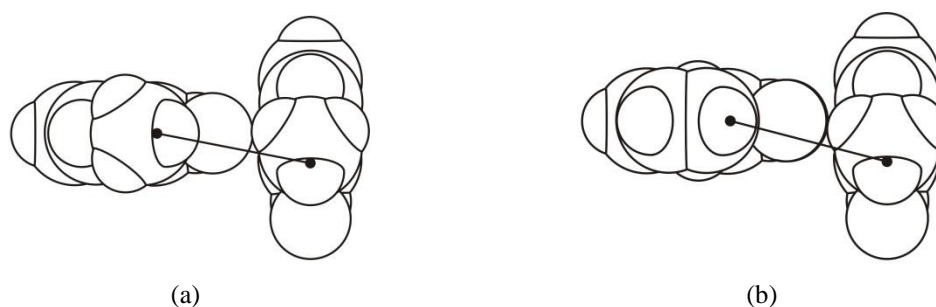
**Rys. 87.** Najbardziej prawdopodobny model ułożenia molekuł: *o*-nitrotoluenu, a) odległość między atomami azotu wynosi  $N - N = 4.71 \text{ \AA}$ , b) odległość między atomami azotu wynosi  $N - N = 8.57 \text{ \AA}$

Pierwsze maksimum na funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej odpowiedzialne za oddziaływania międzycząsteczkowe w ciekłym *o*-nitroanizolu przypada dla wartości  $\bar{r}_1 \approx 3.60 \text{ \AA}$  i opisuje odległość między pierścieniami benzenowymi w płaskorównoległym ułożeniu molekuł (rys. 88). Odległość między środkami ciężkości w takim ułożeniu wynosi  $4.32 \text{ \AA}$  i można jej przyporządkować kolejne maksimum  $r_2 = 4.45 \text{ \AA}$  (rys. 88).



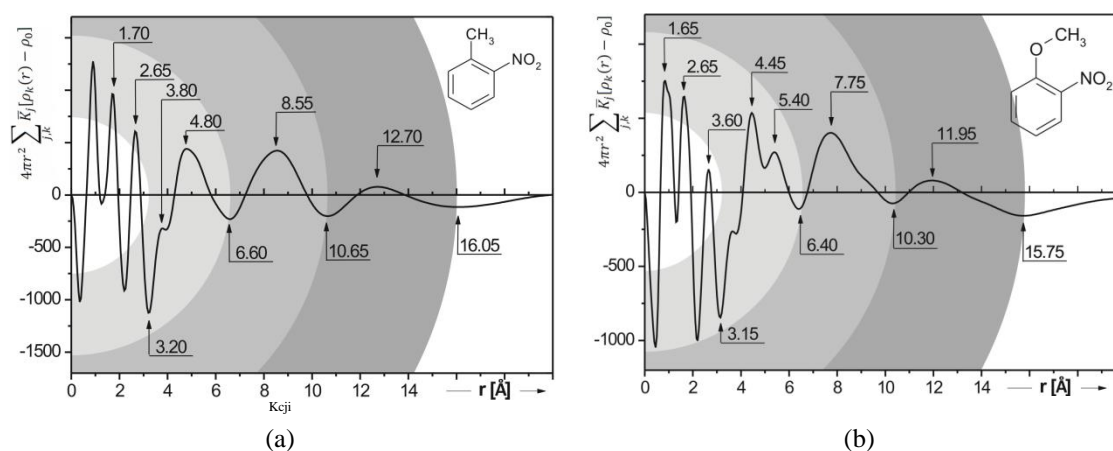
**Rys. 88.** Model płaskiego i antyrównoległego ułożenia momentami dipolowymi molekuł *o*-nitroanizolu, odległość między pierścieniami fenyłowymi wynosi  $3.60 \text{ \AA}$ , odległość między środkami ciężkości wynosi  $4.32 \text{ \AA}$

Kolejne dwa maksima na funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej  $\bar{r}_5 \approx 5.40 \text{ \AA}$  i  $\bar{r}_6 \approx 7.75 \text{ \AA}$  dla ciekłego *o*-nitroanizolu. O ile pierwszemu z nich można przyporządkować zarówno oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe  $C(7)\cdots O(2) = 5.36 \text{ \AA}$  jak i międzymolekularne  $O(1)\cdots O(1') = 5.56 \text{ \AA}$ , o tyle za drugie odpowiedzialne są już wyłącznie oddziaływania międzymolekularne  $O(1)\cdots O(1') = 7.38 \text{ \AA}$ . Wymienione typy oddziaływań międzymolekularnych występują w prostopadłym ułożeniu molekuł *o*-nitroanizolu przy obrocie jednej molekule wokół osi momentu dipolowego (rys. 89 *a, b*).



**Rys. 89.** Najbardziej prawdopodobny model ułożenia molekuł *o*-nitroanizolu, odległość między atomami tlenu wynosi  $O(1)\cdots O(1') = 5.56 \text{ \AA}$  (a), odległość między atomami tlenu wynosi  $O(1)\cdots O(1') = 7.38 \text{ \AA}$  (b)

Na podstawie otrzymanych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej wykreślono różnicowe rozkłady radialne gęstości elektronowej (rys. 90) dla badanych nitropochodnych toluenu i anizolu. Z położeń minimów i maksimów tych funkcji wyznaczono zakresy i promienie sfer koordynacyjnych badanych cieczy (tab. 36).



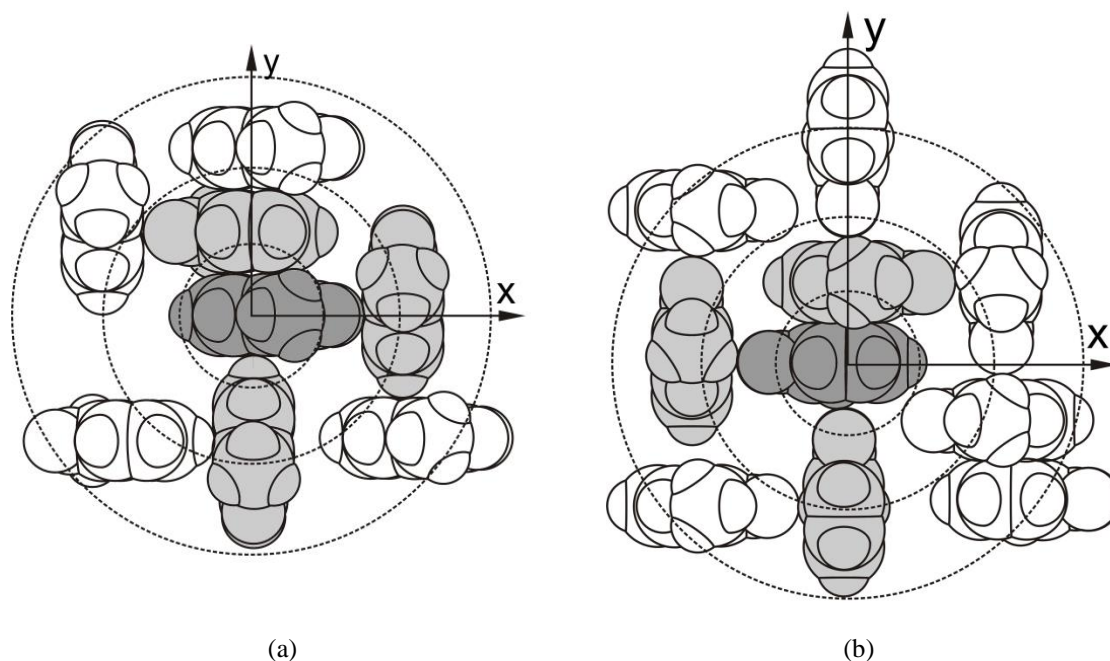
**Rys. 90.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla *o*-nitrotoluenu (a) i *o*-nitroanizolu (b)

Tabela 36

Promień i zakresy sfer koordynacyjnych oraz liczby molekuł w poszczególnych sferach

Związek	<i>orto</i> -nitrotoluen			<i>orto</i> -nitroanizol		
	I	II	III	I	II	II
Sfera						
Promień sfery [Å]	4.80	8.55	12.70	4.45	7.75	11.95
Zakres sfery [Å]	3.20 - 6.60	6.60 - 10.65	10.65 - 16.05	3.15 - 6.40	6.40 - 10.30	10.30 - 15.75
Liczba molekuł	5.4	19.7	62.6	4.7	17.1	56.8

Uzyskane informacje o obszarach sfer koordynacyjnych i średnich liczbach koordynacyjnych molekuł w sferach stanowiły podstawę do sporządzenia modeli ułożeń molekuł w pierwszej sferze koordynacyjnej. Sfery przedstawiono za pomocą realnych modeli czaszowych Stewarta – Briegleba (rys. 91), wyróżniono w nich molekuły wybrane za centralne, a ułożenia molekuł odpowiadają wcześniej ustalonym ułożeniom antyrównoległym oraz w kształcie litery *T*. Zachowane zostały proporcje oraz współczynniki upakowania.



**Rys. 91.** Model pierwszej sfery koordynacyjnej dla molekuł: a) *o*-nitrotoluen:  $\bar{k} = 60.0 \%$ ,  
b) *o*-nitroanizolu:  $\bar{k} = 61.4 \%$

## 10. Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXS) chloropochodnych anizolu w temperaturze 293 K

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki rentgenowskich badań strukturalnych chlorowcowych pochodnych anizolu w stanie ciekłym. Celem badań była analiza funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej, wyznaczonych na podstawie uzyskanych doświadczalnie obrazów dyfrakcyjnych ciekłych chloroanizoli w temperaturze  $T = 293\text{ K}$ .

### 10.1. Dyfrakcyjne badania rentgenowskie izomerii położeniowej atomu chloru w *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu

Otrzymane po uwzględnieniu poprawek (na absorpcję i polaryzację) rozkłady natężeń rentgenowskiego promieniowania rozproszonego ciekłych chloroanizoli należało przeliczyć na jednostki elektronowe  $\frac{\bar{I}}{I_{el}}$ . W tym celu wyznaczono krzywe teoretyczne przedstawiające rozpraszanie promieni rentgenowskich na molekułach w stanie gazowym. Całkowite natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w gazie jest sumą natężeń promieniowania koherentnego i niekoherentnego (102). Korzystając z tabel Sagela [119, 120] i Mirkina [118] obliczono natężenie promieniowania koherentnego i niekoherentnego oraz ich sumy według wzoru (102) sumując po wszystkich atomach w molekułach.

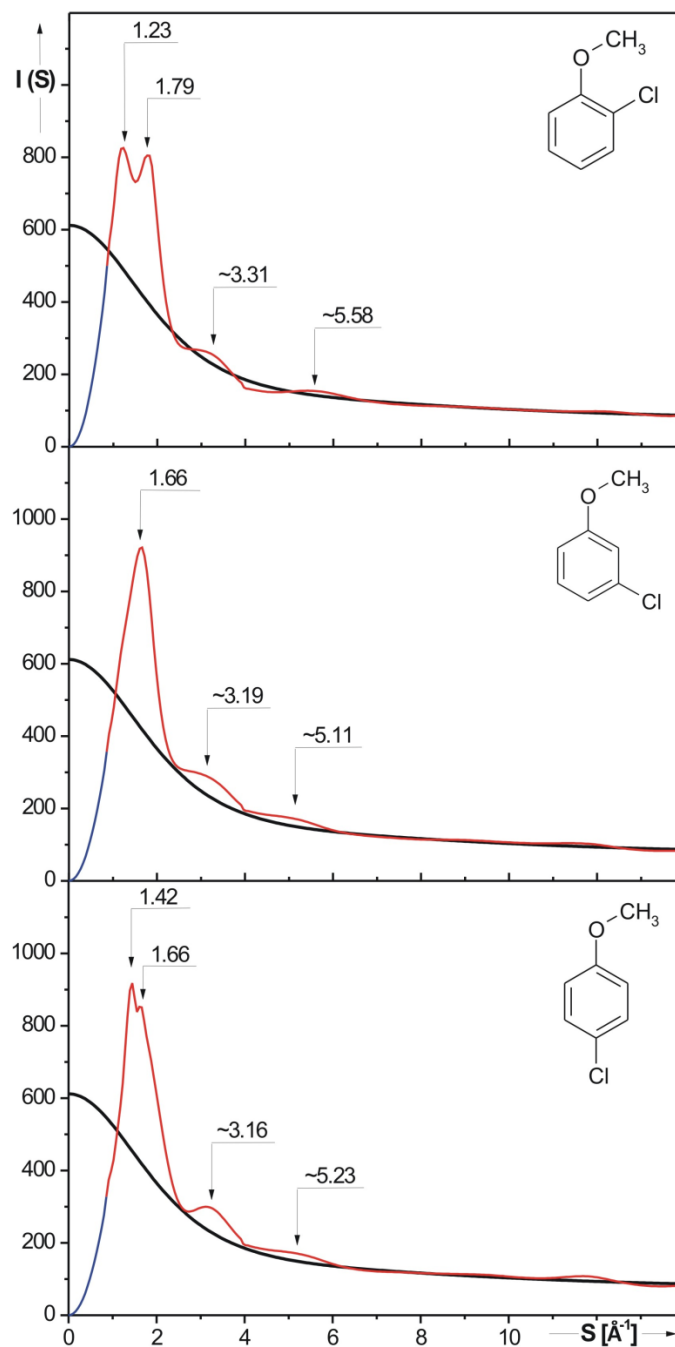
Znając teoretyczne funkcje rozpraszania gazowego wyrażono wartości natężeń promieniowania rozproszonego w badanych cieczach w jednostkach elektronowych  $\frac{\bar{I}}{I_{el}}$ . Korzystano z faktu, że dla dużych kątów  $\Theta$  można zaniedbać międzyatomową i międzymolekularną interferencję [25, 191]. Zatem dla dużych kątów  $\Theta$  funkcja doświadczalna dla cieczy pokrywa się z funkcją teoretyczną dla rozpraszania gazowego.

Przy dokładnych pomiarach zachodzi to dla  $\frac{\sin \Theta}{\lambda} \geq 0.6 \div 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Natomiast dla mniejszych wartości  $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$  funkcja eksperymentalna oscyluje wokół funkcji teoretycznej (przedstawiającej natężenie promieniowania rozproszonego w gazie). Ilustruje to rysunek 92.

Jednocześnie porównuje się powierzchnie pól zawarte pomiędzy funkcją teoretyczną i osią odciętych oraz oscylującą funkcją doświadczalną i osią odciętych. Przy przeprowadzonym w ten sposób normowaniu do jednostek elektronowych natężenia promieniowania rozproszonego w badanych cieczach, powierzchnia pola zawartego pomiędzy funkcją teoretyczną a osią odciętych powinna równać się powierzchni pola zawartego pomiędzy oscylującą funkcją doświadczalną a osią odciętych (rys. 92).

Po ostatecznym unormowaniu funkcji doświadczalnych różnica powierzchni pól zawartych pomiędzy funkcją teoretyczną i osią odciętych a oscylującą funkcją doświadczalną i osią odciętych, zarówno dla *orto-*, *meta-* jak i *para*-chloroanizolu nie przekracza 0.5 % planimetrywanej powierzchni (zawartej pomiędzy funkcją teoretyczną a osią odciętych). Wszystkie pomiary powierzchni pól wykonano precyzyjnym planimetrem biegunowym typu Amslera umożliwiającym odczyt z dokładnością 2 % mierzonej powierzchni. Każdy pomiar powierzchni powtarzano czterokrotnie biorąc średnią z otrzymanych wyników.

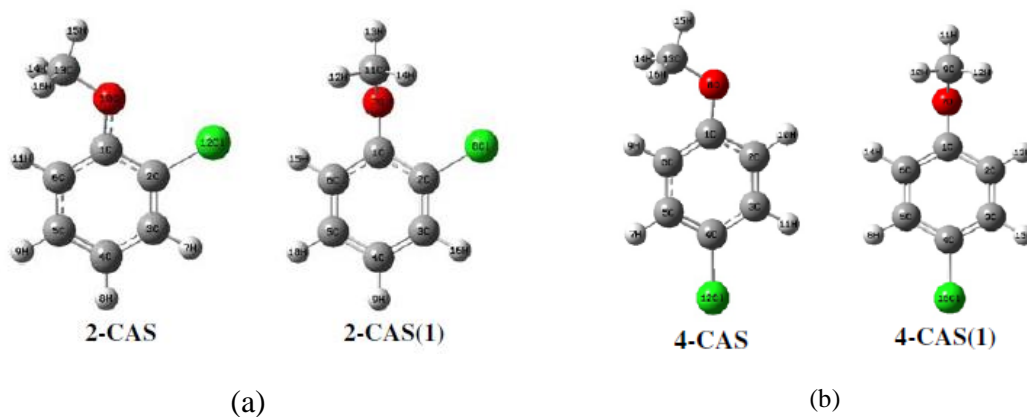


**Rys. 92.** Przebieg funkcji natężenia promieniowania rozproszonego wyrażonego w jednostkach elektronowych w zależności od wektora falowego  $S$ . Krzywe koloru czerwonego oznaczają właściwe funkcje doświadczalne rozproszonego promieniowania. Krzywe koloru czarnego pokazują przebiegi sumarycznego natężenia koherentnego i niekoherentnego [192]

## 10.2. Określenie najbardziej prawdopodobnych modeli molekuł *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu metodą redukcji Mozzi – Warrena

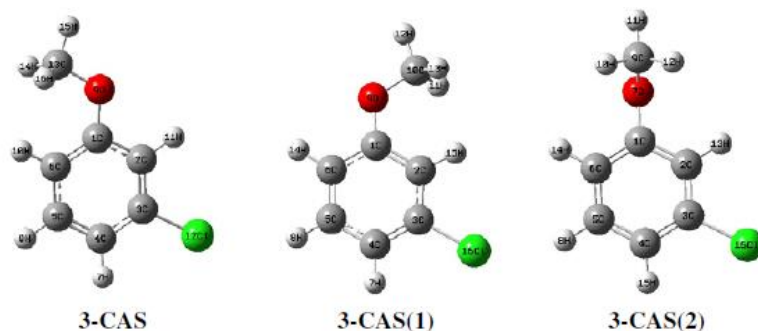
Dokładna znajomość parametrów i budowy przestrzennej molekuly chloroanizolu stała się punktem wyjściowym w rentgenowskiej metodyce badań strukturalnych tych cieczy. Najbardziej prawdopodobne parametry strukturalne molekuly chloroanizolu wyznaczono metodą redukcji Mozzi – Warrena [16, 17]. Metoda redukcji umożliwia obliczenie całkowitej funkcji struktury  $i(S)$  czyli natężenia zredukowanego, które jest sumą molekularnej funkcji struktury  $i_m(S)$  i wyraźnej funkcji struktury  $i_d(S)$ . Ilustruje to wzór (117). Do obliczenia funkcji  $i(S)$  potrzebna była znajomość przebiegów eksperymentalnych funkcji  $\frac{\bar{I}_{j.el.}(S)}{N}$  w szerokim zakresie wartości  $S$ .

Dwa analizowane związki: *orto*-chloroanizol i *para*-chloroanizol mają dwie stabilne konformacje [193] (rys. 93).



**Rys. 93.** Dwie stabilne struktury *orto*-chloroanizolu (a) i *para*-chloroanizolu (b)

*Meta*-chloroanizol ma trzy stabilne ułożenia grupy metylowej (rys. 94). Stabilność izomerów zapewniona jest przez minimalną energię potencjalną.

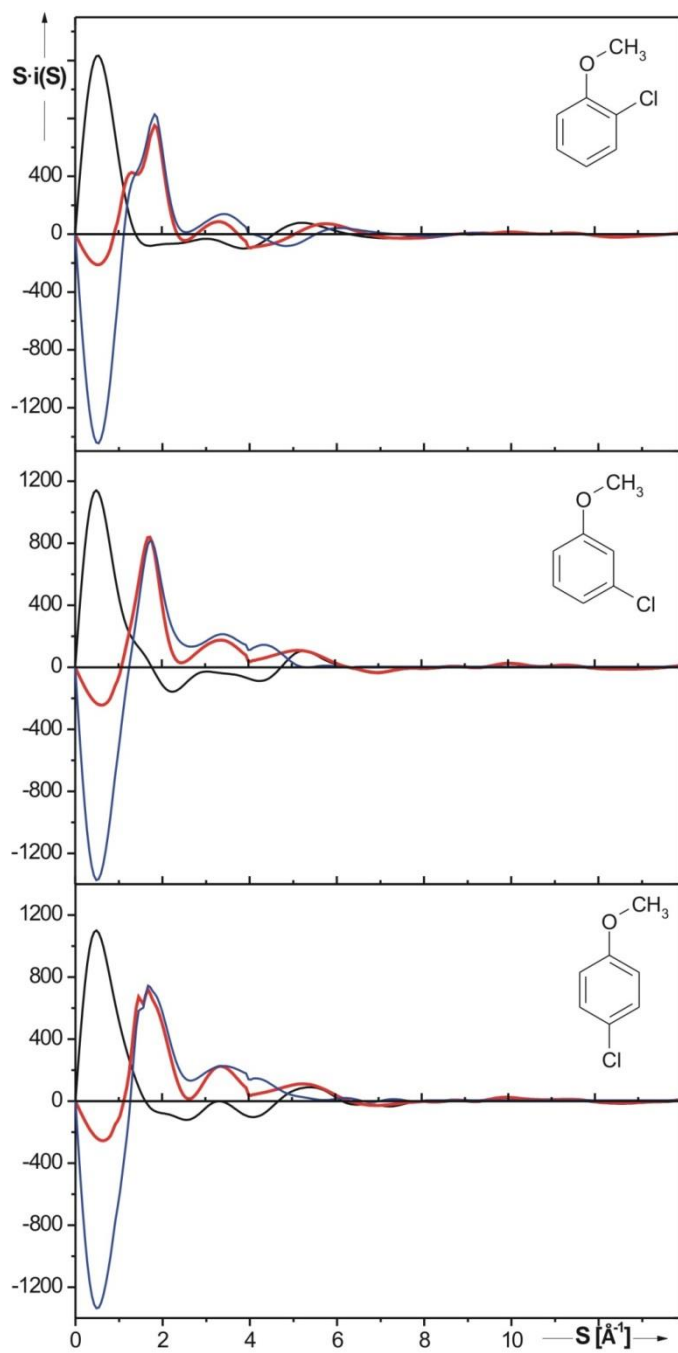


Rys. 94. Trzy stabilne struktury *meta*-chloroanizolu

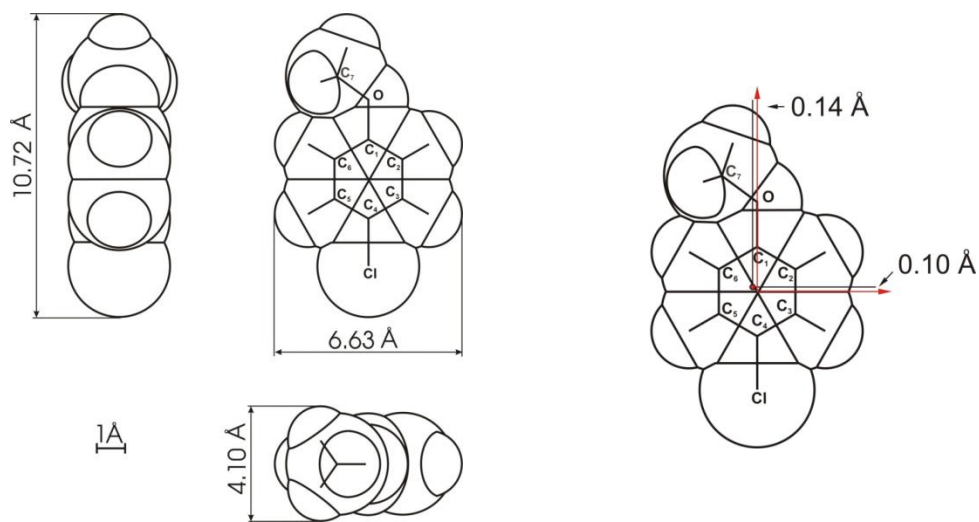
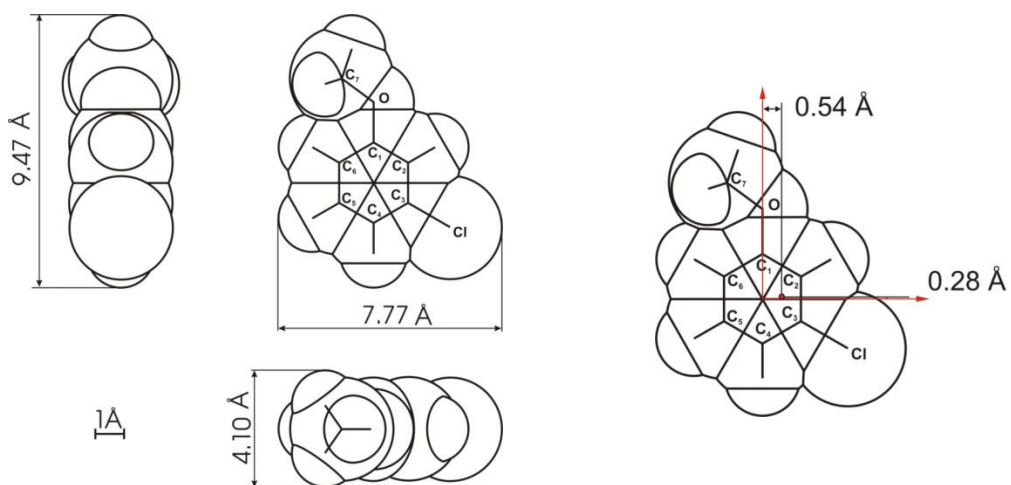
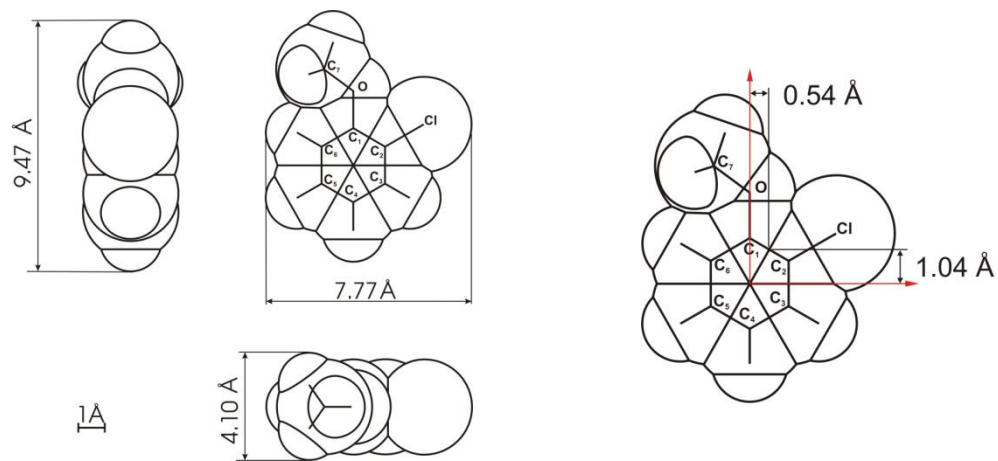
Zastosowanie metody redukcji Mozzi i Warrena miało dać odpowiedź na zasadnicze pytanie, które spośród przedstawionych powyżej (rysunki 93 i 94) konformacji spełniają rentgenowską weryfikację najbardziej prawdopodobnych modeli analizowanych molekuł.

Na rysunku 95 przedstawiono funkcje rozkładu natężenia zredukowanego  $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$  dla *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu w fazie ciekłej [128, 129].

Nałożenie się funkcji  $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$  oraz  $i_m(S)$  dla  $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$  na rysunku 95 jest dowodem poprawnie przyjętych modeli struktur molekuł chloropochodnych anizolu (rys. 96). Szczegółowa analiza tych funkcji dowiodła, że dopasowanie teoretycznych i eksperymentalnych funkcji było możliwe dla  $\alpha = 0.03$  [53, 170].



**Rys. 95.** Całkowite funkcje struktury (natężenia zredukowanego)  $S \cdot i(S) \cdot \exp(-\alpha^2 S^2)$  (kolor czerwony) i molekularne funkcje Debye'a  $S \cdot i_m(S)$  (kolor czarny) oraz wyraźne funkcje struktury  $i_d(S)$  (kolor niebieski) dla *orto*-, *meta*-, *para*-chloroanizolu [128]



**Rys. 96.** Modele molekuł chloroanizolu: a) *orto*-chloroanizolu, b) *meta*-chloroanizolu i c) *para*-chloroanizolu

W tabelach 37 – 39 zawarte są wartości liczbowe wielkości występujących we wzorze Debye'a:

$$i_m(S) = [f_{OCH_3} + 4f_{CH} + 2f_C + f_{Cl}]^{-2} \cdot \left[ \sum_{j,s}^n \sum_{i \neq j}^n \exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}} \right]$$

**Tabela 37**

Charakterystyczne średnie parametry strukturalne molekuly *orto*-chloroanizolu: średnie odległości wewnątrzcząsteczkowe  $\bar{r}_{ij}$  ( $\Delta \bar{r}_{ij} = \pm / 0.01 \div 0.05 / \text{Å}$ ) i średnie amplitudy drgań atomów  $\bar{u}_{ij}$  oraz krotność wiązań  $n$

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	$n$
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)-O, C(7)-O	1.40	0.03	2
C(2)-Cl	1.69	0.04	1
C(1)···C(3), C(2)···C(4) ...	2.40	0.06	6
C(2)···O, C(6)···O	2.42	0.06	2
C(1)···C(7)	2.50	0.06	1
C(1)···Cl, C(3)···Cl	2.67	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
C(6)···C(7)	2.86	0.07	1
C(4)···Cl, C(6)···Cl	3.95	0.09	2
Cl···O	2.94	0.07	1
C(3)···O, C(5)···O	3.68	0.09	2
C(2)···C(7)	3.70	0.09	1
C(4)···O	4.20	0.10	1
C(5)···C(7)	4.25	0.10	1
C(7)···Cl	4.34	0.10	1
C(5)···Cl	4.49	0.10	1
C(3)···C(7)	4.82	0.11	1
C(4)···C(7)	5.09	0.12	1

**Tabela 38**

Średnie odległości wewnątrzcząsteczkowe  $\bar{r}_{ij}$  ( $\Delta\bar{r}_{ij} = \pm 0.01 \div 0.05 / \text{Å}$ ) i średnie amplitudy drgań atomów  $\bar{u}_{ij}$  oraz krotność wiązań  $n$  w molekułe *meta*-chloroanizolu

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	$n$
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)-O, C(7)-O	1.40	0.03	2
C(3)-Cl	1.69	0.04	1
C(1)···C(3), C(2)···C(4) ...	2.40	0.06	6
C(2)···O, C(6)···O	2.42	0.06	2
C(1)···C(7)	2.50	0.06	1
C(2)···Cl, C(4)···Cl	2.67	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
C(6)···C(7)	2.86	0.07	1
C(3)···O, C(5)···O	3.68	0.09	2
C(2)···C(7)	3.70	0.09	1
C(1)···Cl, C(5)···Cl	3.95	0.09	2
C(4)···O	4.20	0.10	1
C(5)···C(7)	4.25	0.10	1
C(6)···Cl	4.49	0.10	1
C(3)···C(7)	4.82	0.11	1
C(4)···C(7)	5.09	0.12	1
C(7)···Cl	5.09	0.12	1
Cl···O	6.12	0.14	1

Porównując mierzone obrazy dyfrakcyjne z obliczonymi (rys. 95) dla modeli molekuł chloroanizolu (rys. 96) uzyskano pełną zgodność funkcji interferencyjnych doświadczalnych i modelowych w zakresie wartości wektora falowego od  $S \geq 5 \text{ Å}^{-1}$  do końca mierzonego zakresu. Nałożenie się tych przebiegów świadczy o poprawnych odległościach międzyatomowych  $\bar{r}_{ij}$  w molekułach: *orto*-chloroanizolu (tab. 37), *meta*-chloroanizolu (tab. 38) i *para*-chloroanizolu (tab. 39), a także o prawidłowych wartościach średnich pierwiastków kwadratowych odchylenia w odległościach  $\bar{r}_{ij}$  między parami atomów  $\bar{u}_{ij}$  (tab. 37 – 39).

Tabela 39

Średnie odległości  $\bar{r}_{ij}$  i średnie amplitudy drgań atomów  $\bar{u}_{ij}$  oraz krotność wiązań  $n$  wewnątrz molekuly *para*-chloroanizolu

Typ odległości	$\bar{r}_{ij}$ [Å]	$\bar{u}_{ij}$ [Å]	$n$
C(1)-C(2), C(2)-C(3) ...	1.39	0.03	6
C(1)-O, C(7)-O	1.40	0.03	2
C(4)-Cl	1.69	0.04	1
C(1)···C(3), C(2)···C(4) ...	2.40	0.06	6
C(2)···O, C(6)···O	2.42	0.06	2
C(1)···C(7)	2.50	0.06	1
C(3)···Cl, C(5)···Cl	2.67	0.06	2
C(1)···C(4), C(2)···C(5) ...	2.80	0.07	3
C(6)···C(7)	2.86	0.07	1
C(3)···O, C(5)···O	3.68	0.09	2
C(2)···C(7)	3.70	0.09	1
C(2)···Cl, C(6)···Cl	3.95	0.09	2
C(4)···O	4.20	0.10	1
C(5)···C(7)	4.25	0.10	1
C(1)···Cl	4.49	0.10	1
C(3)···C(7)	4.82	0.11	1
C(4)···C(7)	5.09	0.12	1
Cl···O	5.89	0.13	1
C(7)···Cl	6.70	0.15	1

Analiza molekuł chloroanizoli (rys. 96) metodą Bluma i Nartena pokazała, że w ciekłym stanie skupienia dominują płaskie konformacje ze swobodną rotacją atomu chloru w położeniach *orto*-, *meta*- i *para*.

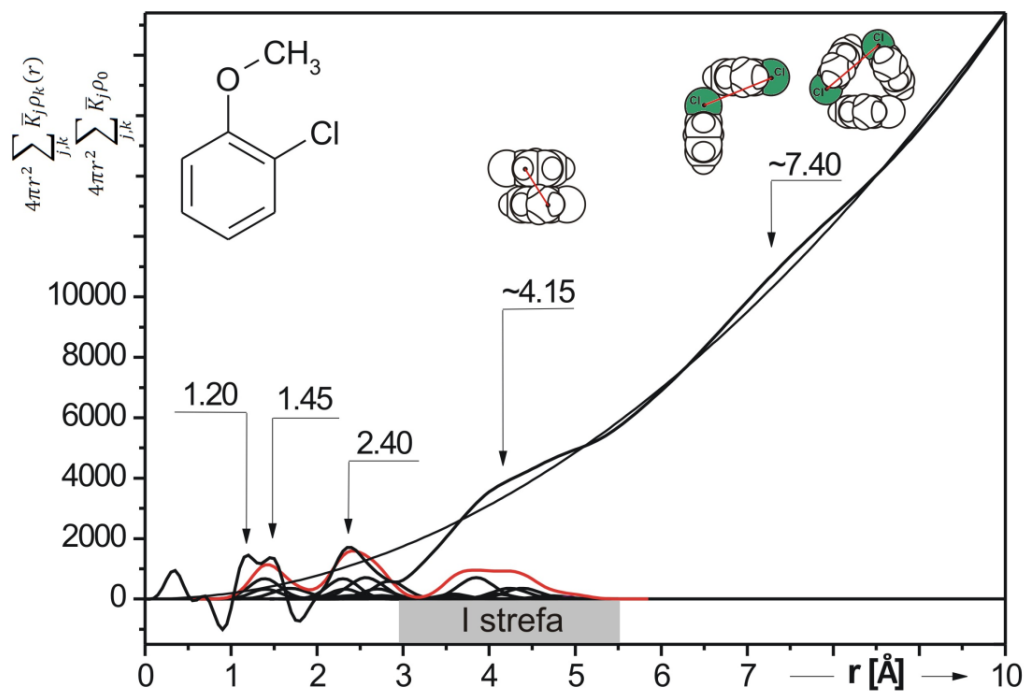
Spośród przedstawionych stabilnych konformacji na rysunkach 93 i 94 do późniejszych analiz wybrano więc płaskie modele molekuł: 2-CAS, 3-CAS, 4-CA.

Po przeprowadzeniu analizy Fouriera unormowanych funkcji rozkładów natężeń promieniowania rozproszonego otrzymano sumaryczne funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla badanych chloropochodnych anizolu (rysunki 97, 99, 101).

Analizę tych funkcji dokonano na podstawie położenia maksimumów odpowiadających najbardziej prawdopodobnym położeniom atomów i molekuł.

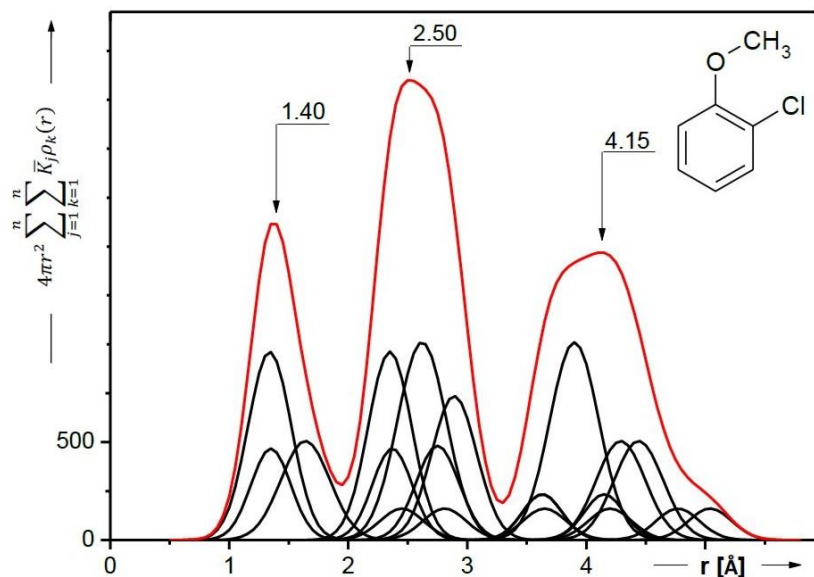
Znajomość struktury molekuł chloropochodnych anizolu (rys. 96) umożliwiła przyporządkowanie dwóch pierwszych maksimumów na funkcjach radialnych (rys. 97, 99, 101), wewnątrz-molekularnym interferencjom promieni rentgenowskich. Maksimum pochodzącym od interferencji wewnątrz-molekularnych odpowiadają wartości  $\bar{r}$  mieszczące się w obszarze od 1 Å do około 3 Å. Na rysunkach 97, 99, 101 wykreślono przebiegi sumarycznych funkcji rozkładów radialnych po uwzględnieniu cząstkowych niepewności pomiarowych oraz obliczeń numerycznych. Ponadto, na tych rysunkach linią ciągłą monotonicznie wzrastającą w miarę wzrostu odległości międzyatomowej wyznaczono średnie rozkłady gęstości elektronowej dla ciekłych chloroanizoli. Rozkłady te odpowiadają wyrażeniu  $4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$  w równaniu (71) na rozkład radialny. Po uwzględnieniu wartości całki w równaniu (71) wykreślono sumaryczne funkcje rozkładów radialnych opisanych wyrażeniem  $4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r)$ . Obrazem tych funkcji rozkładu, przedstawionych na rysunkach 97, 99 oraz 101, są krzywe oscylujące wokół średnich rozkładów radialnych gęstości elektronowej.

Znając poszczególne odległości międzyatomowe (tabele 40 – 42) oraz odpowiadające im zdolności rozpraszające, obliczone na podstawie równania (70) możliwe było przeprowadzenie szczegółowej analizy poszczególnych maksimumów występujących na funkcjach rozkładów radialnych. Pierwszym izolowanym maksimum występującym na sumarycznych funkcjach rozkładów radialnych nie odpowiadają żadne realne odległości międzyatomowe w molekule ani między molekułami i nie można ich interpretować fizycznie. Maksima te powstały jako wynik dokonanych przybliżeń matematycznych w stosowanej metodzie obliczeń za pomocą funkcji, do których zastosowano transformację Fouriera i jako wynik występowania cząstkowych niepewności w obliczeniach funkcji pomocniczych [25].



Rys. 97. Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *ortho*-chloroanizolu

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r) \text{ oraz średniej gęstości elektronowej } 4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$



Rys. 98. Teoretyczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla *ortho*-chloroanizolu rozłożona na maksima Gaussa

Za maksimum przy  $\bar{r} \approx 4.15 \text{ \AA}$  (rys. 97) odpowiadają częściowo interferencje między parami atomów wewnątrz molekuly (rys. 98) a częściowo interferencje między molekułami leżącymi w odległościach od  $\bar{r} \approx 2.90 \text{ \AA}$  do  $\bar{r} \approx 5.45 \text{ \AA}$ .

Na rysunkach 98, 100, 102 pokazano teoretyczne funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla odpowiednio *orto*-chloroanizolu, *meta*-chloroanizolu i *para*-chloroanizolu. Funkcje te są sumą funkcji rozkładu normalnego Gaussa. Tabele 40 – 42 zawierają interpretację poszczególnych maksimumów, które pochodzą od interferencji międzyatomowych wewnątrz tej molekuly.

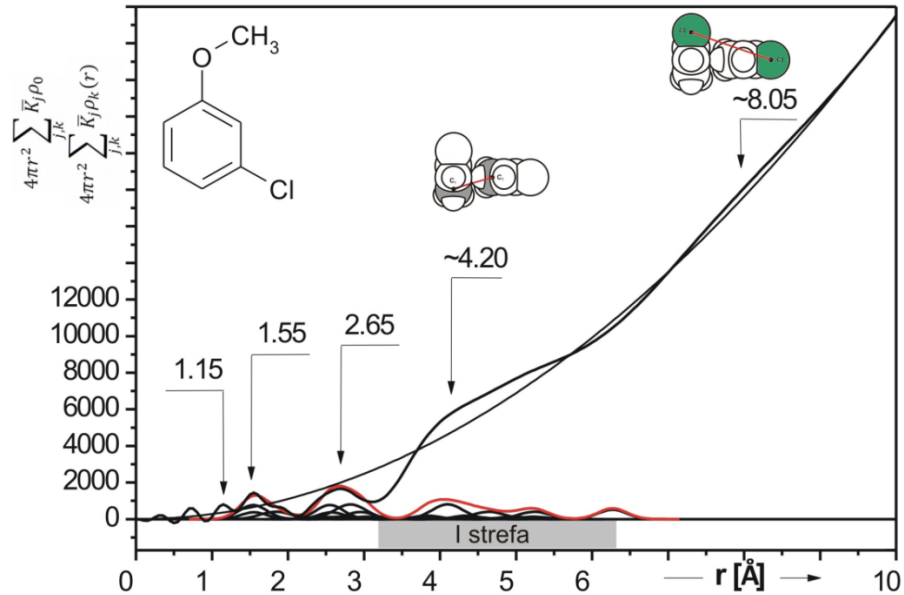
**Tabela 40**

Odległości wewnątrz-molekularne oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimumami sumarycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *orto*-chloroanizolu ( $\bar{K}_C = 6.05 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.09 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_{Cl} = 21.59 \text{ el}$ )

Maksimum	Polożenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimumami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.45	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_1 - O = 1.40$ $C_2 - Cl = 1.69$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ <hr/> $1157.5$	1261.9
II	2.40	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_2 \cdots O = 2.42$ $C_1 \cdots Cl = 2.67$ $C_1 \cdots C_7 = 2.50$ $C_6 \cdots C_7 = 2.86$ $Cl \cdots O = 2.94$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_{Cl} \cdot \bar{K}_O) = 349.3$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 219.6$ <hr/> $1872.8$	1886.6

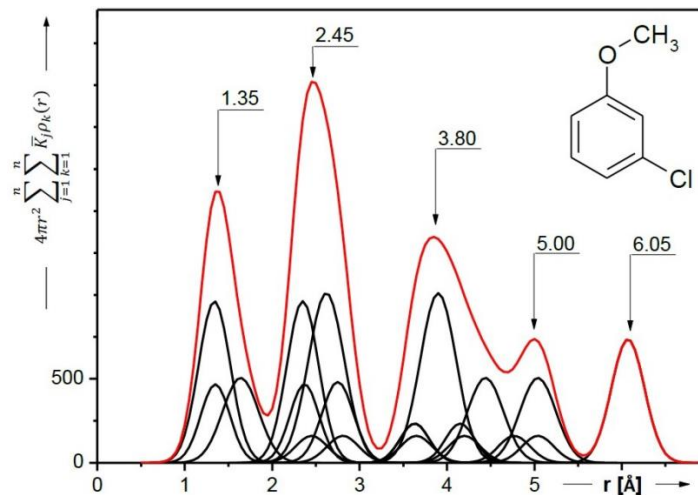
Znając zdolności rozpraszające atomów wodoru, tlenu, węgla i chloru (rys. 43), obliczono teoretycznie pola powierzchni  $Q_T$  odpowiadające poszczególnym rodzajom odległości międzyatomowych molekuł. Następnie porównano je z polami wyznaczonymi doświadczalnie  $Q_D$  z funkcji radialnych.

Umożliwiło to rozłożenie pierwszych maksimów funkcji sumarycznych rozkładów radialnych na maksima cząstkowe, których położenia wyznaczyły średnie odległości wewnątrzcząsteczkowe (rys. 97, 99, 101).



Rys. 99. Sumaryczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *meta*-chloroanizolu

$$4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_k(r) \text{ oraz średniej gęstości elektronowej } 4 \pi r^2 \sum_j^n \sum_k^n \bar{K}_j \rho_0$$



Rys. 100. Teoretyczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla *meta*-chloroanizolu rozłożona na maksima Gaussa

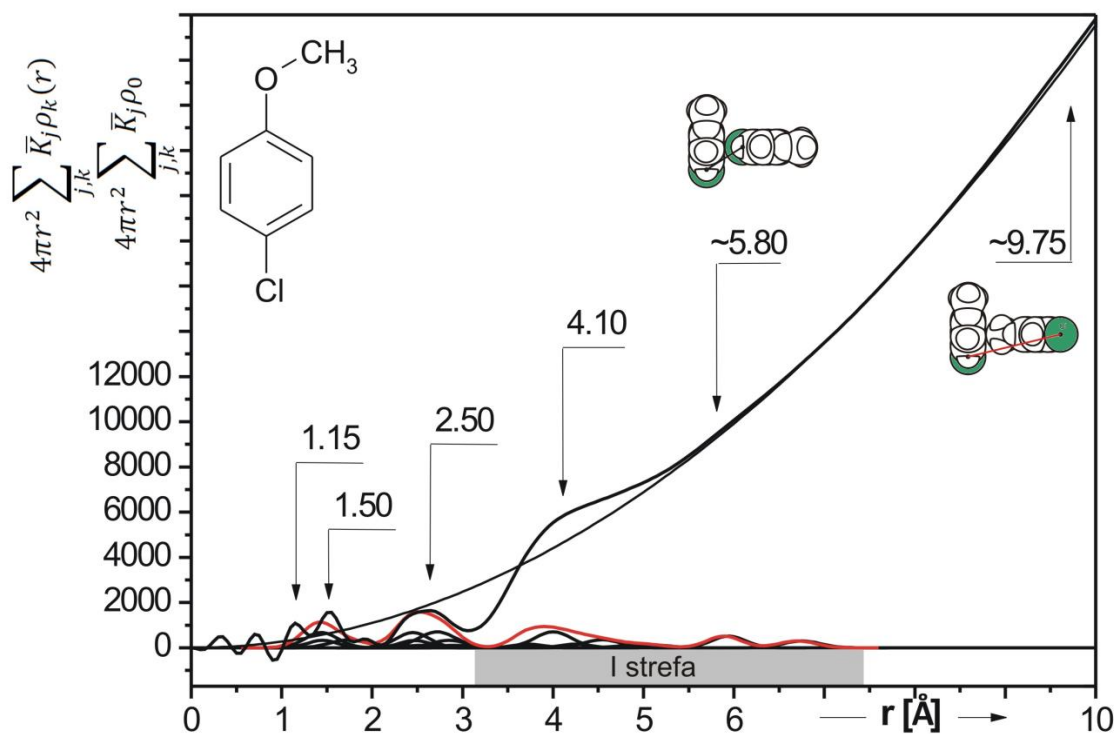
Rozkład na maksima Gaussa przebiegał metodą kolejnych iteracji z samouzgodnieniem rozkładu [121, 122]. Wykorzystanie funkcji Gaussa było uzasadnione kształtem obwiedni piku (ostrzy profil) na obrazie dyfrakcyjnym badanej cieczy [54].

Przy nakładaniu się trzech maksimów dyfrakcyjnych, czynnik ufności jest funkcją dziewięciu zmiennych. Funkcja ta jest bardzo złożona i ma wiele lokalnych minimów. Do analizy takiego rentgenogramu stosowano więc metodę prób i błędów, dobierając przy zastosowaniu programu komputerowego [121, 122] kształty profili składowych tak, aby po ich nałożeniu uzyskać profil doświadczalny. Otrzymane rezultaty wyodrębniania maksimów dyfrakcyjnych, które odpowiadają poszczególnym odległościom przedstawiają rysunki 97, 99 i 101.

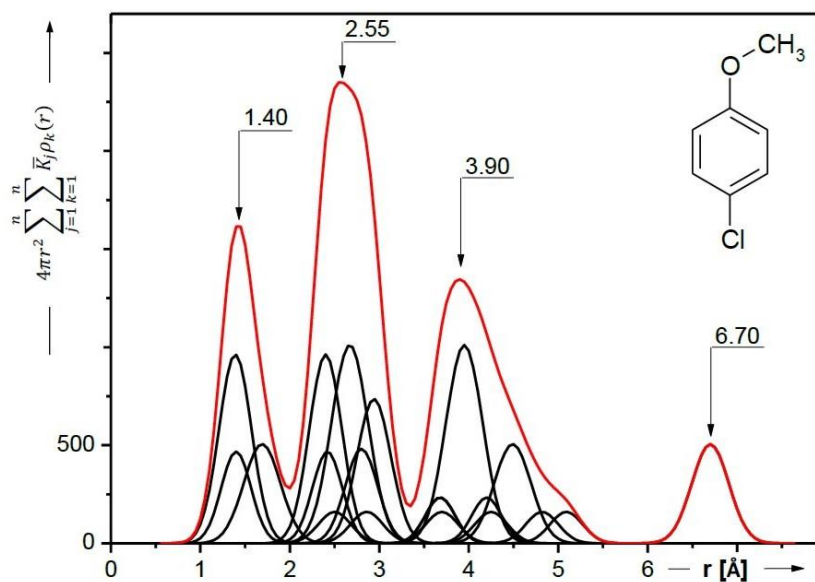
**Tabela 41**

Odległości wewnątrzcząsteczkowe oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimami sumarycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *meta*-chloroanizolu ( $\bar{K}_C = 6.05 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.09 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_{Cl} = 21.59 \text{ el}$ )

Maksimum	Polożenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.55	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_1 - O = 1.40$ $C_3 - Cl = 1.69$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ <hr/> $1157.5$	1194.8
II	2.40	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_2 \cdots O = 2.42$ $C_2 \cdots Cl = 2.67$ $C_1 \cdots C_7 = 2.50$ $C_6 \cdots C_7 = 2.86$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 219.6$ <hr/> $1523.5$	1561.9



**Rys. 101.** Eksperymentalna radialna funkcja rozkładu dla *para*-chloroanizolu rozłożona na maksima atomowe



**Rys. 102.** Teoretyczna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla *para*-chloroanizolu rozłożona na maksima Gaussa

Tabela 42

Odległości wewnątrzcząsteczkowe oraz teoretyczne i doświadczalne pola powierzchni pod maksimumami sumarycznej funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłego *para*-chloroanizolu ( $\bar{K}_C = 6.05 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_O = 8.09 \text{ el}$ ,  $\bar{K}_{Cl} = 21.59 \text{ el}$ )

Maksimum	Położenie maksimum [Å]	Odległości międzyatomowe [Å]	Powierzchnia pod maksimumami [el <sup>2</sup> ]	
			Teoretyczna $Q_T = 2n(\bar{K}_m \cdot \bar{K}_n)$	Doświadczalna $Q_D$
I	1.55	$C_1 - C_2 = 1.39$ $C_1 - O = 1.40$ $C_4 - Cl = 1.69$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ <hr/> $1157.5$	1130.7
II	2.70	$C_1 \cdots C_3 = 2.40$ $C_2 \cdots O = 2.42$ $C_3 \cdots Cl = 2.67$ $C_1 \cdots C_7 = 2.50$ $C_6 \cdots C_7 = 2.86$ $C_1 \cdots C_4 = 2.80$	$2 \cdot 6 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 439.2$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_O) = 195.8$ $2 \cdot 2 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_{Cl}) = 522.5$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 1 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 73.2$ $2 \cdot 3 \cdot (\bar{K}_C \cdot \bar{K}_C) = 219.6$ <hr/> $1523.5$	1533.9

### 10.3. Orientacje wzajemne molekuł *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu w fazie ciekłej

Analizując obliczone przebiegi różnicowych funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rys. 103) możemy uzyskać dalsze informacje o strukturze ciekłych chloropochodnych anizolu. Występowanie pierwszych dwóch maksimów w przedziale odległości  $0 < \bar{r} \leq 1 \text{ \AA}$  nie można wytłumaczyć doświadczalnie. Maksima te powstały jako wynik przybliżeń dokonanych przy numerycznych obliczeniach wartości funkcji rozkładów radialnych. Obszerną dyskusję tego zagadnienia przeprowadził w 2004 roku Drozdowski w publikacji: *The Application of X-Ray Diffraction in the Studies of Structure of Liquid Naphthalene* [194].

W rozpatrywanych molekułach wzajemna odległość środków poszczególnych atomów nie może być mniejsza od wartości  $1.09 \text{ \AA}$  ( $C - H$ ). Maksima położone na tych funkcjach odpowiadające odległościom w zakresie  $\approx 1.10 < \bar{r} \leq \approx 3.00 \text{ \AA}$  pochodzą wyłącznie od interferencji promieniowania rentgenowskiego rozpraszanego wewnątrz molekuł. Położenie ich na różnicowych funkcjach rozkładu (rys.103) określa zatem jednoznacznie przestrzenną geometryczną strukturę molekuł. Maksima zawarte w obszarze  $\approx 2.95 \leq \bar{r} \leq \approx 8.00 \text{ \AA}$  obejmują oprócz interferencji wewnątrz-molekularnej również interferencje rentgenowskiego promieniowania rozproszonego na atomach sąsiadujących ze sobą molekuł rozmieszczonych w bardziej złożony sposób względem siebie. Maksima dla  $\approx 2.95 \leq \bar{r} \leq \approx 8.00 \text{ \AA}$  są więc wynikiem dyfrakcji wewnątrz- i międzymolekularnej.

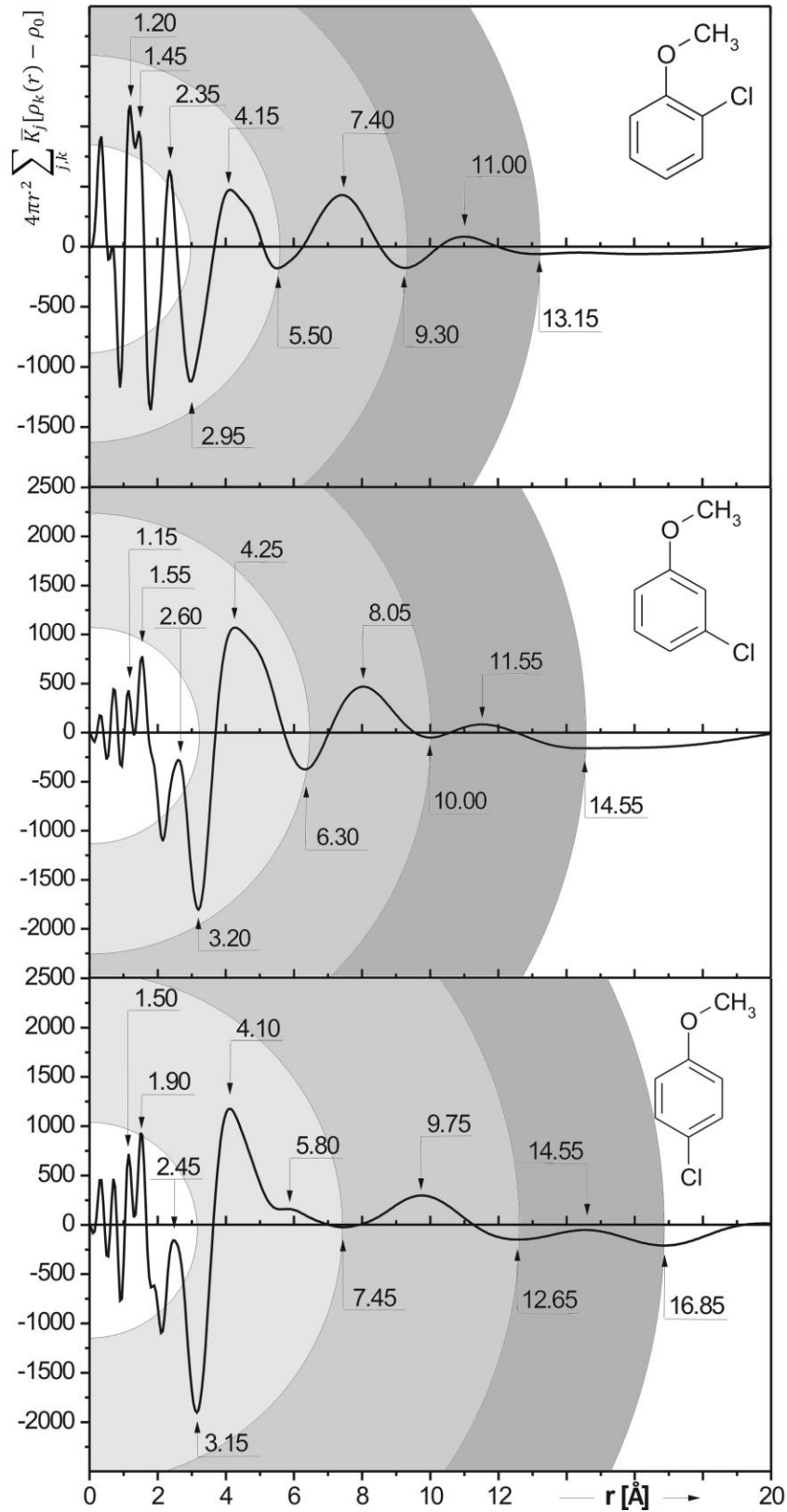
Na podstawie położenia minimów funkcji różnicowych rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rys. 103) określono zakresy sfer koordynacyjnych oraz średnie liczby koordynacyjne. Według J.D. Bernala [64 - 67] do pierwszej sfery koordynacyjnej zaliczamy obszar obejmujący liczbę równoważnych, najbliższych sąsiadów, czyli liczbę koordynacyjną molekuly centralnej. Średnie promienie sfer koordynacyjnych ilustrują podwyższenie gęstości elektronowej [31, 42].

Uzyskane sfery uporządkowania międzymolekularnego w ciekłych chlorowcowych pochodnych anizolu stały się podstawą do eksperymentalnego

wyznaczenia współczynnika upakowania na podstawie zależności (14):  $\bar{k} = \bar{N} \cdot \frac{V_0}{V}$ ,

gdzie  $\bar{N}$  jest średnią liczbą molekuł w pierwszej, drugiej i trzeciej sferze koordynacyjnej. Objętość własną molekuł  $V_0$  obliczono [195, 196] z wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów w objętości ogólnej.

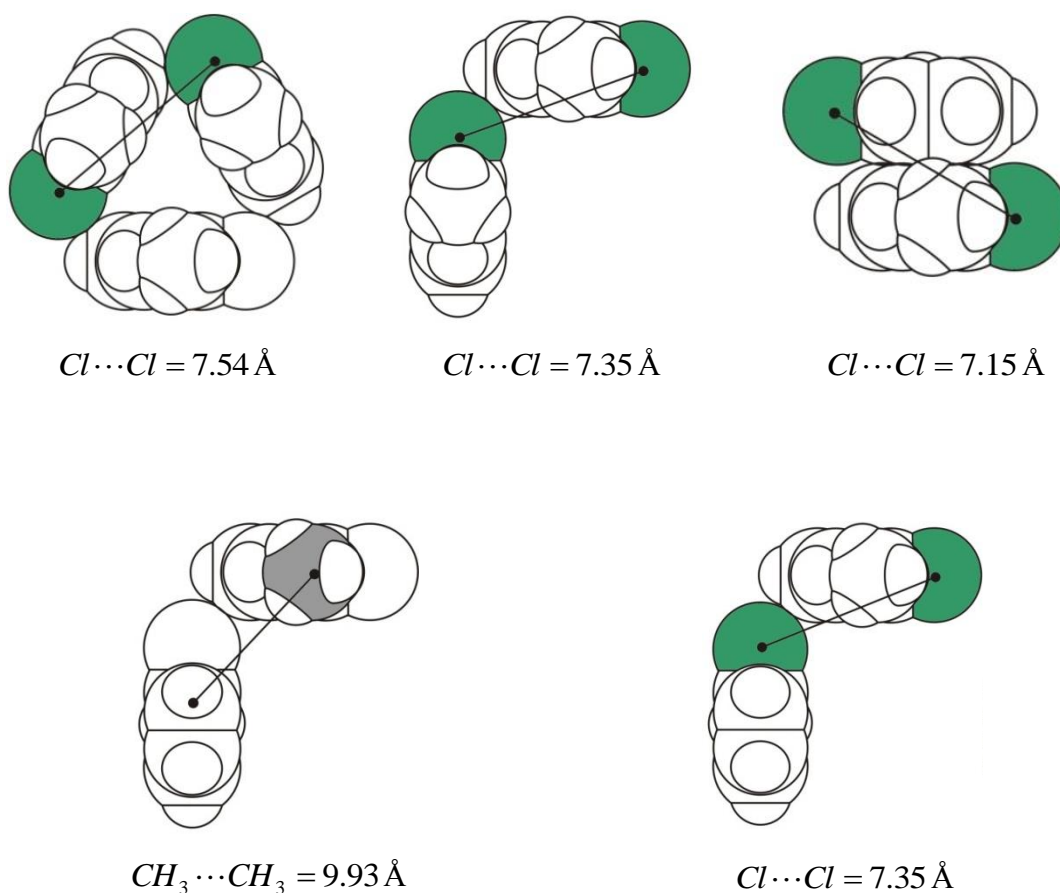
Uporządkowanie bliskiego zasięgu molekuł chloroanizolu znajduje potwierdzenie w występowaniu sfer koordynacyjnych na różnicowych funkcjach rozkładów radialnych gęstości elektronowej (rys. 103) [129].



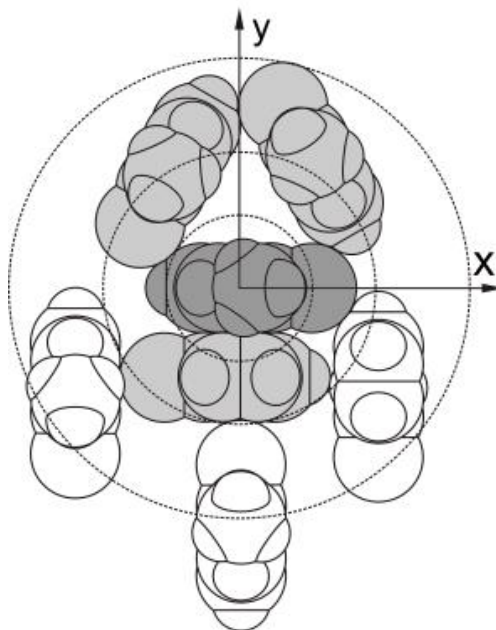
**Rys. 103.** Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej  $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n K_j [\rho_k(r) - \rho_0]$

obliczone dla ciekłego *ortho*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu; zaznaczone są grubości sfer koordynacyjnych

Uwzględniając wzajemne najbardziej prawdopodobne ułożenia molekuł w ciekłym *orto*-chloroanizolu (rys. 104) zauważamy, że maksima dla  $\bar{r} \approx 4.15 \text{ \AA}$  oraz dla  $\bar{r} \approx 7.40 \text{ \AA}$  zarówno na sumarycznej, jak i różnicowej funkcji rozkładu radialnego pochodzące od interferencji międzymolekularnych, należą do pierwszej i drugiej sfery koordynacyjnej (rys. 105). Molekuły takich zasocjowanych agregatów mogą występować, stykając się ze sobą w bardzo bliskich wzajemnych odległościach, ułożone w zespoły dwójkowe lub trójkowe.

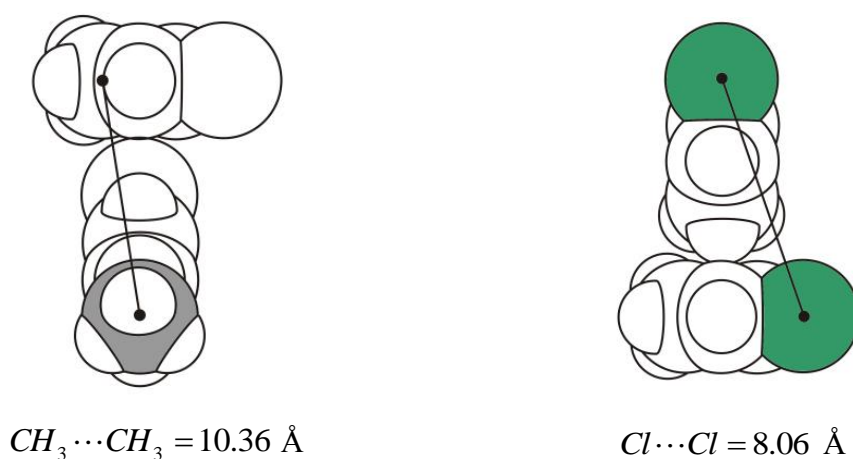


**Rys. 104.** Najbardziej prawdopodobne modele ułożeń i orientacji molekuł *orto*-chloroanizolu w pierwszej i w drugiej sferze koordynacyjnej

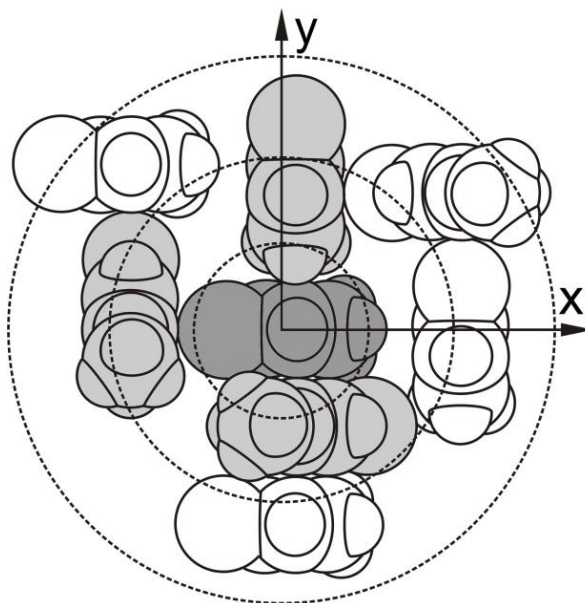


**Rys. 105.** Geometryczny przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego *orto*-chloroanizolu;  $\bar{k} = 59.8\%$

W ciekłym *meta*-chloroanizolu najbardziej prawdopodobne ułożenia i orientacje molekuł ilustruje rysunek 106. Maksima dla  $\bar{r} \approx 4.20 \text{ \AA}$  oraz dla  $\bar{r} \approx 8.05 \text{ \AA}$  zarówno na sumarycznej, jak i różnicowej funkcji rozkładu radialnego pochodzące od interferencji międzymolekularnych, należą do pierwszej i drugiej sfery koordynacyjnej (rys. 107).

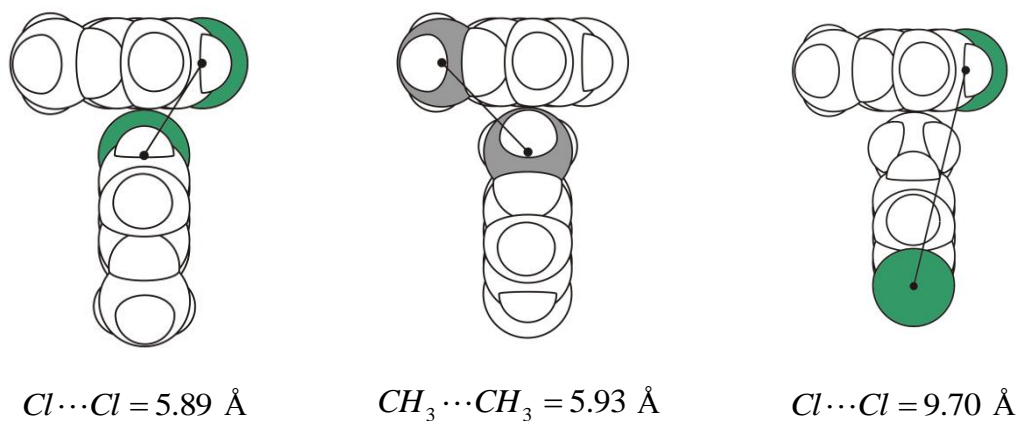


**Rys. 106.** Najbardziej prawdopodobne modele ułożeń i orientacji molekuł *meta*-chloroanizolu w pierwszej i w drugiej sferze koordynacyjnej



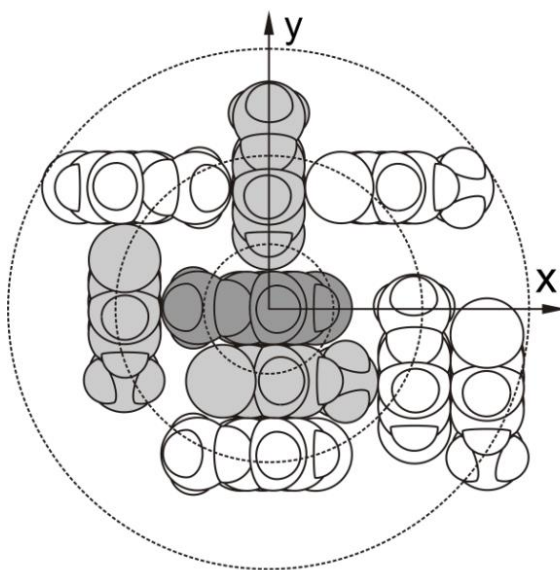
**Rys. 107.** Geometryczny model pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego *meta*-chloroanizolu;  
 $\bar{k} = 62.7\%$

W ciekłym *para*-chloroanizolu molekuly mają możliwość oddziaływania elektrycznego między sobą poprzez trwałe momenty elektryczne. Zespoły par molekulek ciekłego *para*-chloroanizolu oddziałujących elektrostatycznie ze sobą mogą zbliżyć się wzajemnie do siebie, średnio na odległości w przedziale  $4.10 \leq \bar{r} \leq 9.75 \text{ \AA}$  (rys. 108).



**Rys. 108.** Najbardziej prawdopodobne modele ułożeń i orientacji molekulek *para*-chloroanizolu w pierwszej i w drugiej sferze koordynacyjnej

Geometryczną interpretację pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego *para*-chloroanizolu pokazuje rysunek 109.



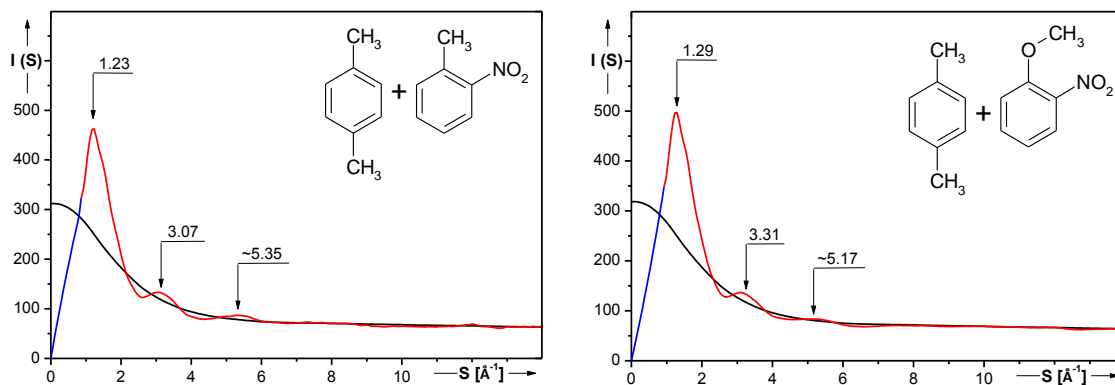
**Rys. 109.** Geometryczny model pierwszej sfery koordynacyjnej dla ciekłego *para*-chloroanizolu;  
 $\bar{k} = 62.7\%$

## 11. Struktura roztworów nitro pochodnych toluenu i anizolu w 1,4-dimetylobenzenu

Ciekły *orto*-nitroanizol badany był przez Cowley'a [98] i Donle'go [100], którzy wyznaczyli moment dipolowy tej molekuly z badań roztworów w benzenie. Roztwory *orto*- i *meta*-nitrotoluenu z alkanami były badane przez M. Śliwińską-Bartkowiak [197] metodą nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE). Roztwór 1,4-dimetoksybenzenu w benzenie był analizowany metodą NDE i teorii orbitali molekularnych [198].

### 11.1. Analiza porównawcza badanych roztworów metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Funkcje rozkładu natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego badanych roztworów zostały wyznaczone w zakresie kąta rozpraszania od  $6^\circ$  do  $120^\circ$  oraz aproksymowane do  $0^\circ$  (rys. 110).



**Rys. 110.** Unormowane krzywe natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla a) 10% roztworu *orto*-nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenu [199] i b) 10% roztworu *orto*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenu

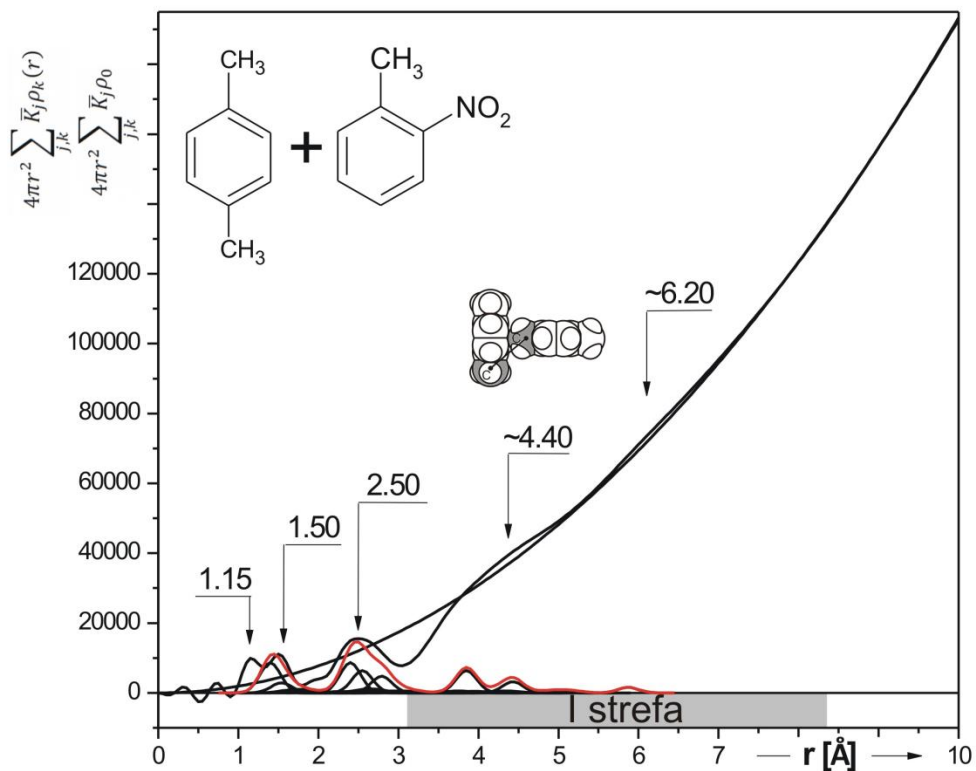
Główne maksimum na funkcjach kątowych dla roztworu *o*-nitrotoluenu ma wartość  $S_1 = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$ , natomiast dla roztworu *o*-nitroanizolu  $S_1 = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$  podczas, gdy w czystym 1,4-dimetylobenzenu maksimum to przypada dla wartości wektora falowego  $S_1 = 1.22 \text{ \AA}^{-1}$ . Główne maksima w czystym *o*-nitrotoluenu i *o*-nitroanizolu są rozwidlane a ich wartości przypadają dla  $S_1 = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$  i  $S_2 = 1.79 \text{ \AA}^{-1}$  (*o*-nitrotoluen) oraz  $S_1 = 1.17 \text{ \AA}^{-1}$  i  $S_2 = 1.60 \text{ \AA}^{-1}$  (*o*-nitroanizol). W roztworze dominują, więc oddziaływania pochodzące od rozpuszczalnika.

Główne maksimum krzywej rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego dla 10% roztworu *o*-nitroanizolu w benzenie przypada dla wartości  $S_1 = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ , zaś dla czystego *o*-nitroanizolu –  $S_1 = 1.03 \text{ \AA}^{-1}$  i  $S_2 = 1.68 \text{ \AA}^{-1}$ .

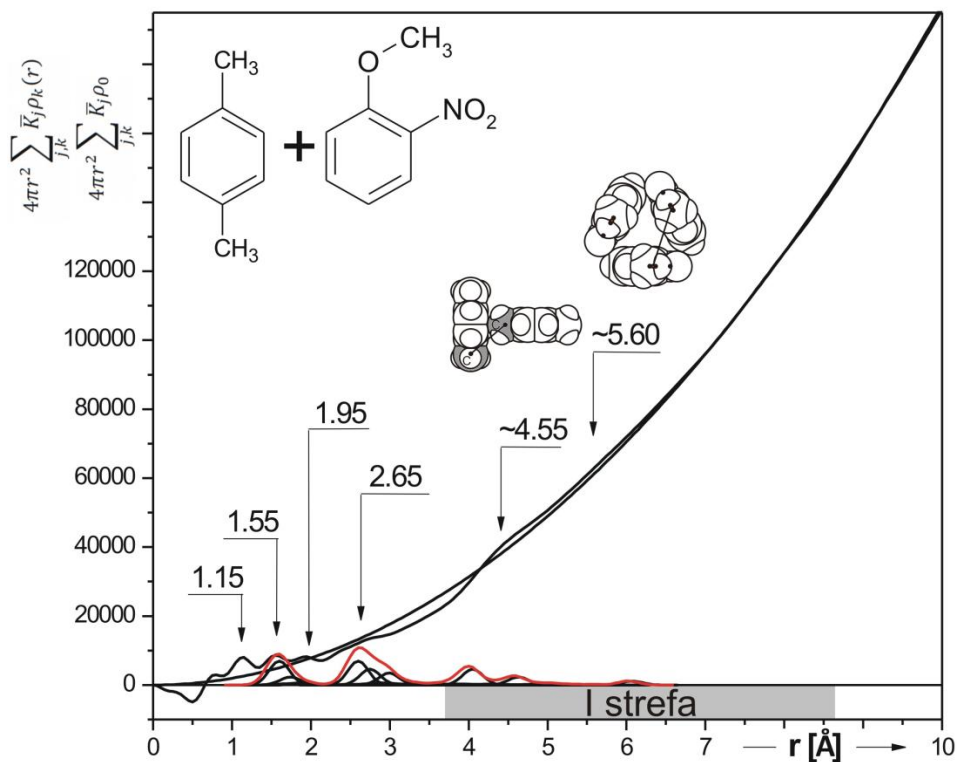
## **11.2. Sfery koordynacyjne w roztworach nitro pochodnych toluenu i anizolu w 1,4-dimetylobenzenu na podstawie koncepcji Bernala**

Wykorzystując analizę Fouriera krzywych natężeń otrzymano funkcję rozkładu radialnego gęstości elektronowej, która pozwala na przeprowadzenie ilościowej charakterystyki struktury (rysunki 111 i 112).

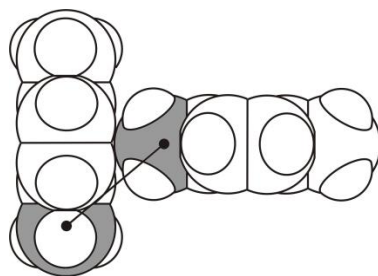
Pierwsze maksimum odpowiedzialne za oddziaływania międzymolekularne w 10% roztworze *o*-nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenu przyjmuje wartość  $\bar{r} \approx 4.40 \text{ \AA}$  i odpowiada odległości między środkami grup *O-CH*<sub>3</sub> w *p*-ksylenie, gdy molekuly ułożone są prostopadle w kształcie litery *T* (rys. 113). Kolejne maksimum  $\bar{r} \approx 6.20 \text{ \AA}$  również przyporządkowano oddziaływaniom między molekułami rozpuszczalnika, gdyż koreluje ono silnie z wartością  $\bar{r} \approx 6.05 \text{ \AA}$  występującą na różnicowej funkcji rozkładu radialnego dla ciekłego 1,4-dimetylobenzenu (rys. 114) [156].



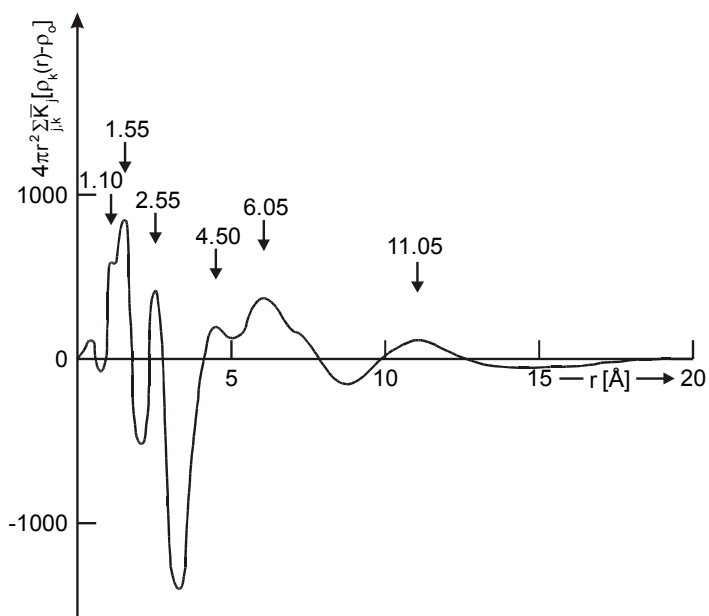
**Rys. 111.** Funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla 10% roztworu *o*-nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenie [199]



**Rys. 112.** Funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla 10% roztworu *o*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie

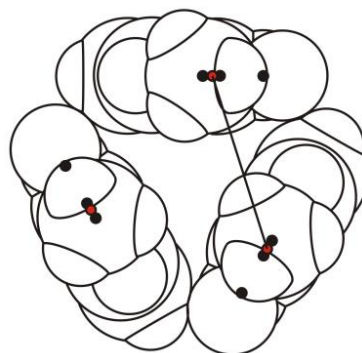


**Rys. 113.** Model antyrównoległego ułożenia molekuł 1,4-dimetylobenzenu występujących w 10% roztworze *o*-nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenie: odległość między środkami grup *O-CH<sub>3</sub>* wynosi  $\bar{r} \approx 4.66 \text{ \AA}$



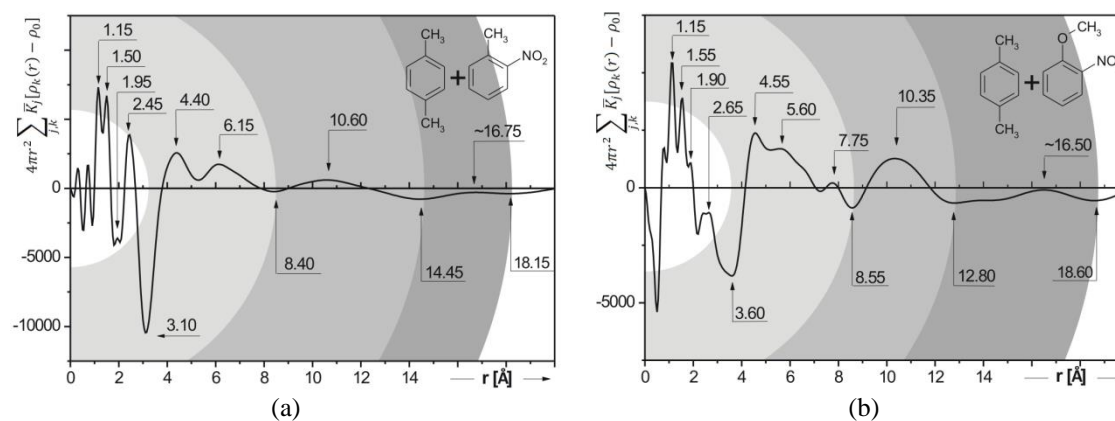
**Rys. 114.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla 1,4-dimetylobenzenu

W 10% roztworze *o*-nitroanizolu w *p*-ksylenie pierwsze maksimum na funkcji rozkładu radialnego odpowiedzialne za oddziaływania międzymolekularne wynosi  $\bar{r} \approx 4.55 \text{ \AA}$  i przyporządkowano je również odległości między środkami grup *O-CH<sub>3</sub>* w *p*-ksylenie, gdy molekuly ułożone są prostopadle w kształcie litery *T* (rys. 113). Kolejne maksimum przypadające dla wartości  $\bar{r} \approx 5.60 \text{ \AA}$  silnie koresponduje z odległością między środkami ciężkości molekuł *o*-nitroanizolu w ułożeniu trójkowym (rys. 115).



**Rys. 115.** Model trójkowego ułożenia molekuł *ortho*-nitroanizolu w badanym roztworze; odległość między środkami ciężkości wynosi  $\bar{r} \approx 5.65 \text{ \AA}$

Wyznaczając różnicę między funkcją rozkładu radialnego gęstości elektronowej a niezależną teoretyczną krzywą rozpraszania gazowego, wokół której funkcja radialna oscyluje, uzyskano różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej badanych roztworów (rys. 116).



**Rys. 116.** Różnicowa funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla a) 10% roztworu *o*-nitrotoluenu w 1,4-dimetylobenzenie i b) 10% roztworu *o*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie

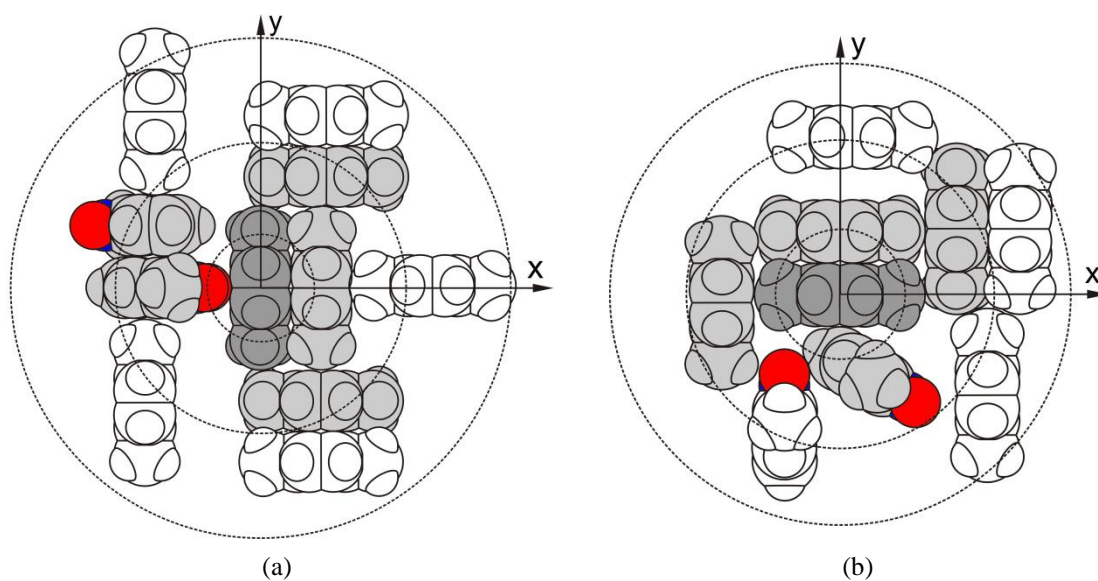
Położenia minimów na różnicowych funkcjach rozkładu radialnego wyznaczają zakresy sfer koordynacyjnych, natomiast maksima – promienie sfer koordynacyjnych w badanych roztworach (tab. 43).

**Tabela 43**

Promienie i zakresy sfer koordynacyjnych oraz liczby molekuł w poszczególnych sferach

Roztwór	10% <i>o</i> -nitrotoluenu w <i>p</i> -ksylenie			10% <i>o</i> -nitroanizolu w <i>p</i> -ksylenie		
	I	II	III	I	II	III
Sfera						
Promień sfery [Å]	6.15	10.60	16.75	5.60	10.35	16.50
Zakres sfery [Å]	3.10 - 8.40	8.40 - 14.45	14.45-18.15	3.60 - 8.55	8.55 - 12.80	12.80-18.60
Liczba molekuł	11.6	49.9	60.9	11.9	30.4	89.5

Na podstawie uzyskanych informacji o wielkościach sfer koordynacyjnych i liczbie molekuł w poszczególnych sferach podjęto próbę skonstruowania przybliżonych modeli upakowania molekuł badanych roztworów w pierwszej sferze koordynacyjnej (rys. 117).



**Rys. 117.** Przybliżony model pierwszej sfery koordynacyjnej dla realnych molekuł 10 % roztworów a) *o*-nitrotoluenu i b) *o*-nitroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie

## **12. Badania wewnętrznego uporządkowania w ciekłych dwuskładnikowych roztworach chloropochodnych anizolu metodą WAXS**

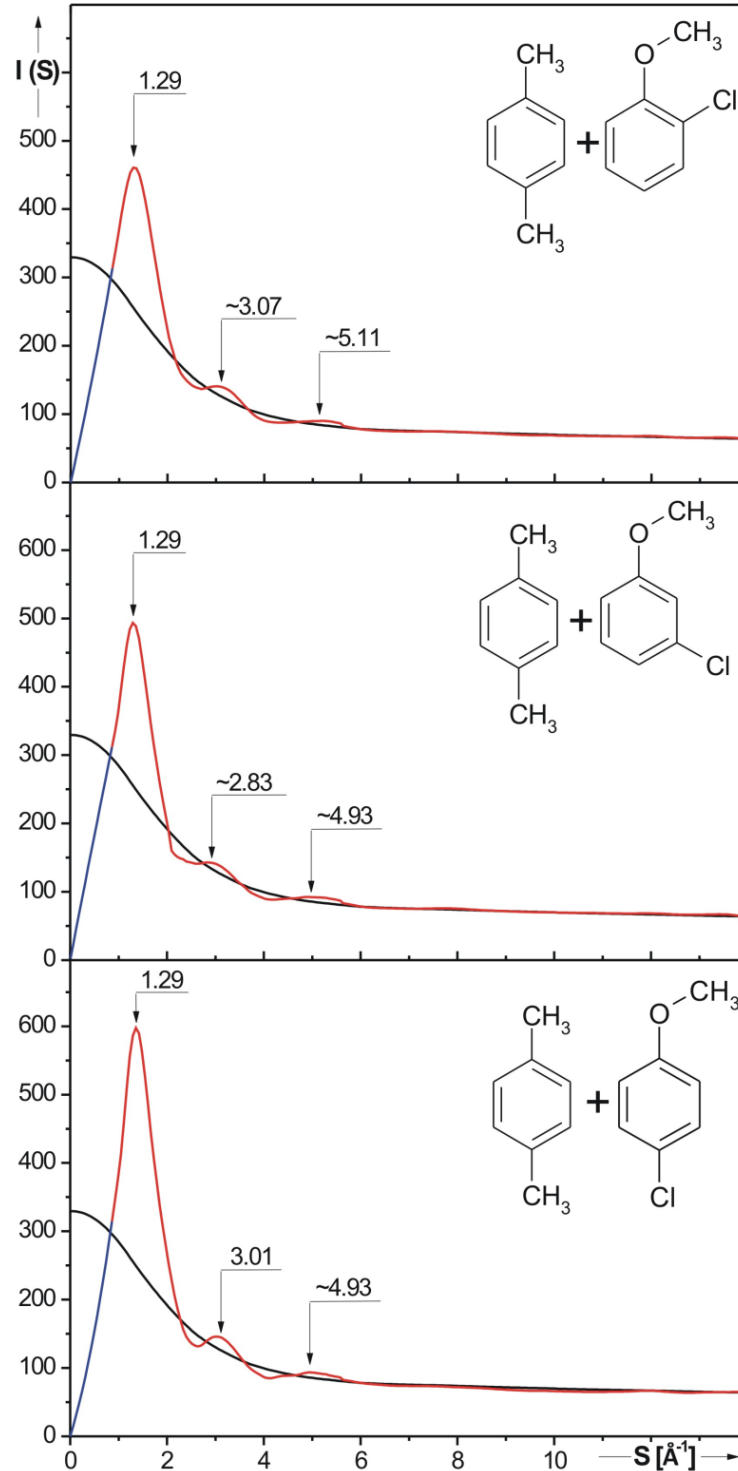
Niniejszy rozdział przedstawia wyniki rentgenostrukturalnych badań roztworów chlorowcowych pochodnych anizolu. Celem badań była analiza funkcji kątowych rozkładów rentgenowskiego natężenia promieniowania rozproszonego na tych układach molekularnych oraz analiza różnicowych rozkładów radialnych gęstości elektronowej, które wyznaczone zostały z uzyskanych eksperymentalnie obrazów dyfrakcyjnych badanych roztworów w temperaturze  $T = 293 K$ .

### **12.1. Badania wpływu izomerii położeniowej atomu chloru w *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu na oddziaływania międzymolekularne w roztworach chlorowcowych pochodnych anizolu**

Natężenie promieniowania rozproszonego w ciekłych roztworach chlorowcowych pochodnych anizolu zależy od wartości atomowych czynników rozpraszania wodoru, węgla, tlenu, chloru oraz od odległości między tymi atomami (4). Wszystkie, unormowane do jednostek elektronowych, funkcje kątowych rozkładów natężenia rentgenowskiego promieniowania  $I(S)$  rozproszonego w analizowanych roztworach posiadają jedno główne i dwa mniejsze maksima (rys. 118) [129, 184]. Położenie głównego maksimum (odczytane z dokładnością  $\Delta S = \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ) na tych trzech funkcjach przypada dla wartości  $S_1 = (1.29 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-1}$ . Z wyznaczonego położenia głównego maksimum dla rozkładów kątowych natężenia obliczono średnią najmniejszą odległość międzymolekularną, która wynosi  $\bar{R}_1 = (5.69 \pm 0.15) \text{ \AA}$ .

Wynik ten oznacza, że w roztworach chloropochodnych anizolu w 1,4-dimetylobenzenie na wartość  $\bar{R}_1$  nie wpływa izomeria położeniowa atomu chloru w molekule *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu.

Dla rozpuszczalnika dipolowego 1,4-dimetylobenzenu średnia odległość międzymolekularna wynosi  $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.15) \text{ \AA}$ , co odpowiada występowaniu maksimum na funkcji kątego rozkładu w położeniu  $S_1 = (1.29 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-1}$ .



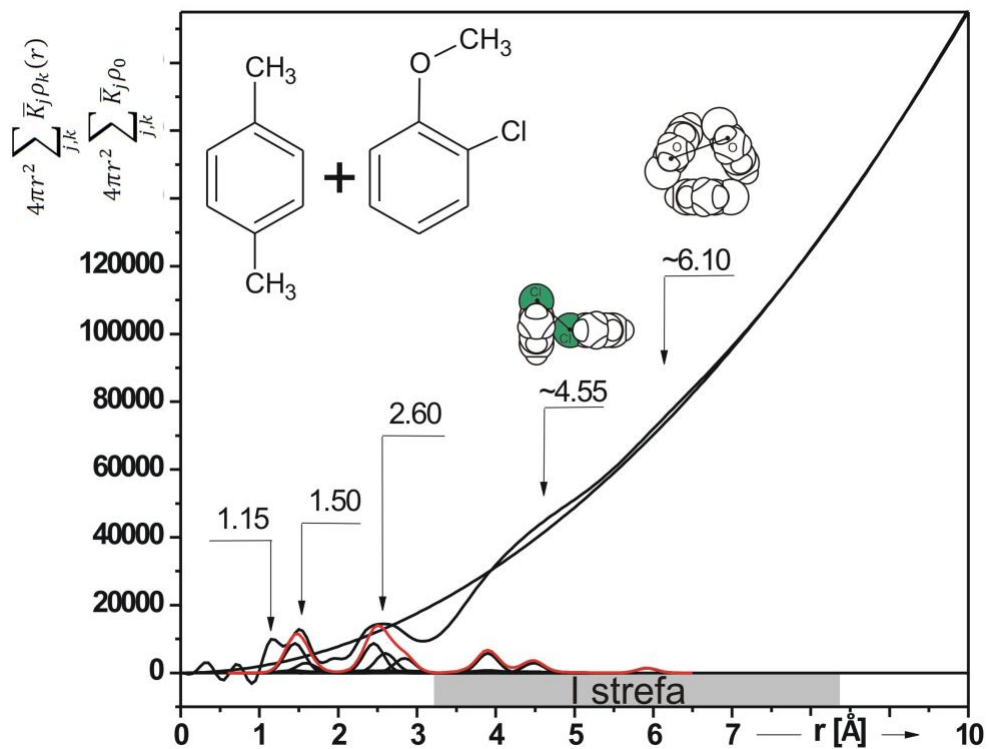
**Rys. 118.** Funkcje kątowych rozkładów natężenia rozproszonego promieniowania dla roztworów *ortho*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenu; całkowite natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w gazie ilustrują funkcje monotonicznie malejące [184]

Po przeprowadzeniu analizy Fouriera unormowanych krzywych rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego, otrzymano funkcje rozkładów radialnych

$$4 \pi r^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \bar{K}_j \rho_k(r).$$

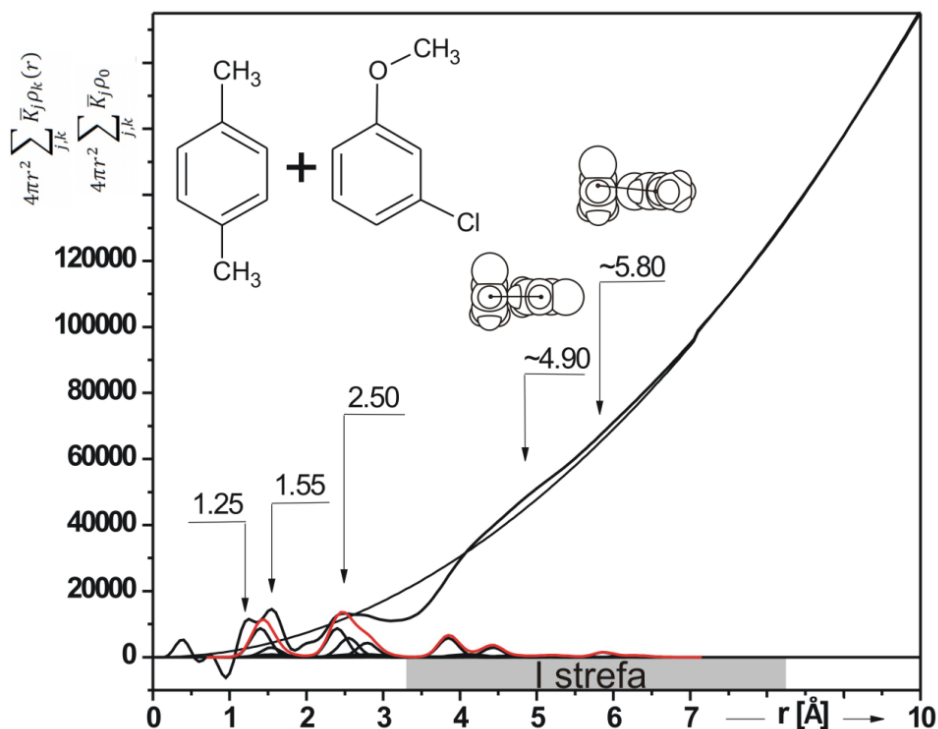
Na ich podstawie przeprowadzono ilościową analizę struktury roztworów chloropochodnych anizolu.

Analizę strukturalną ciekłych roztworów dwuskładnikowych przeprowadzono wykorzystując radialną funkcję rozkładu, która jest sumą cząsteczkowych funkcji rozkładu [70]. Rozkład na maksima Gaussa przebiegał – podobnie jak w przypadku cieczy czystych – metodą kolejnych iteracji z samouzgodnieniem rozkładu. Wykorzystanie funkcji Gaussa było uwarunkowane kształtem profilu piku na dyfraktogramie badanej cieczy. Dla profili ostrych o dużym natężeniu lepszy rezultat otrzymuje się stosując funkcję Gaussa, a dla dyfraktogramów bardziej „rozmytych”, o słabym natężeniu – funkcję Lorentza. Do analizy rozkładów funkcji na maksima Gaussa stosowano metodę prób i błędów, dobierając, przy użyciu komputera, kształty profili składowych tak, aby po ich nałożeniu otrzymać profil eksperymentalny. Uzyskane rezultaty wyodrębniania maksimów dyfrakcyjnych, odpowiadających poszczególnym odległościom prezentują rysunki 119 – 121.



Rys. 119. Eksperymentalna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla roztworu *ortho*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie rozłożona na maksima cząsteczkowe Gaussa

Z wartości ułamków molowych roztworów (tab. 21) obliczono, że na jedną molekułę chloroanizolu w 10 % roztworze przypada 12 molekuł 1.4-dimetylobenzenu. Informacja ta pozwoliła na przyporządkowanie maksimum funkcji rozkładów radialnych dla roztworów poszczególnych odległości wewnątrz- i międzymolekularnych (rysunki 119 – 121).

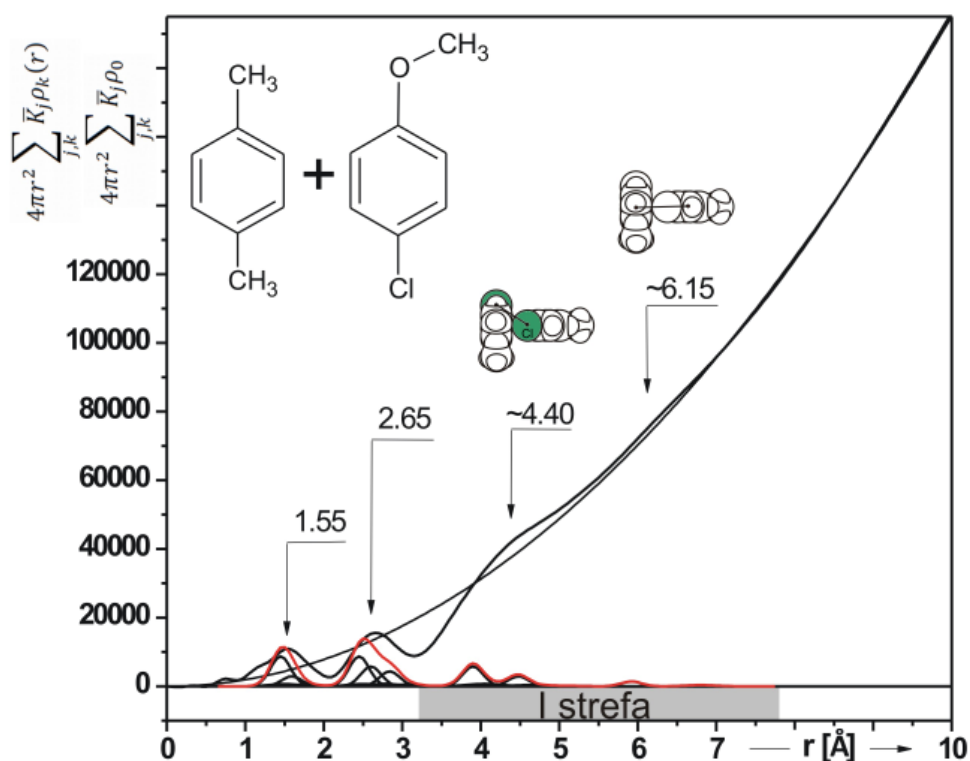


**Rys. 120.** Doświadczalna funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronicznej dla roztworu *meta*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenu rozłożona na maksima dyskretne Gaussa

Pierwsze maksima funkcji rozkładów radialnych dla 10 % roztworów chloroanizoli w 1.4-dimetylobenzenu – podobnie jak dla czystych chloroanizoli – rozłożono na maksima cząstkowe odpowiadające interferencjom między atomami:  $C_1 - C_2 = 1.39 \text{ \AA}$ ,  $C_1 - O = 1.40 \text{ \AA}$ ,  $C - Cl = 1.69 \text{ \AA}$  (rysunki 119 – 121). Maksimum przy wartościach:  $\bar{r} \approx 4.55 \text{ \AA}$  (dla roztworu *orto*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenu) i  $\bar{r} \approx 4.90 \text{ \AA}$  (dla roztworu *meta*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenu) oraz  $\bar{r} \approx 4.40 \text{ \AA}$  (dla roztworu *para*-chloroanizolu w 1.4-dimetylobenzenu) przyporządkowano oddziaływaniom między dwiema molekułami chloroanizolu zorientowanymi względem siebie prostopadle w kształcie litery *T*.

Stwierdzono, że w roztworze *orto*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie mogą występować asocjaty trzech molekuł (rys. 119).

Z porównania struktury molekuł chloroanizoli (rys. 96) z rozkładem radialnym i analizą najprostszych możliwych wariantów wzajemnego ułożenia (rysunki 119 – 121) wynika, że w analizowanych ciekłych roztworach mogą występować nietrwale lokalne agregaty złożone z dwu molekuł. W badanych trzech roztworach dominuje jednak ułożenie prostopadłe molekuł.



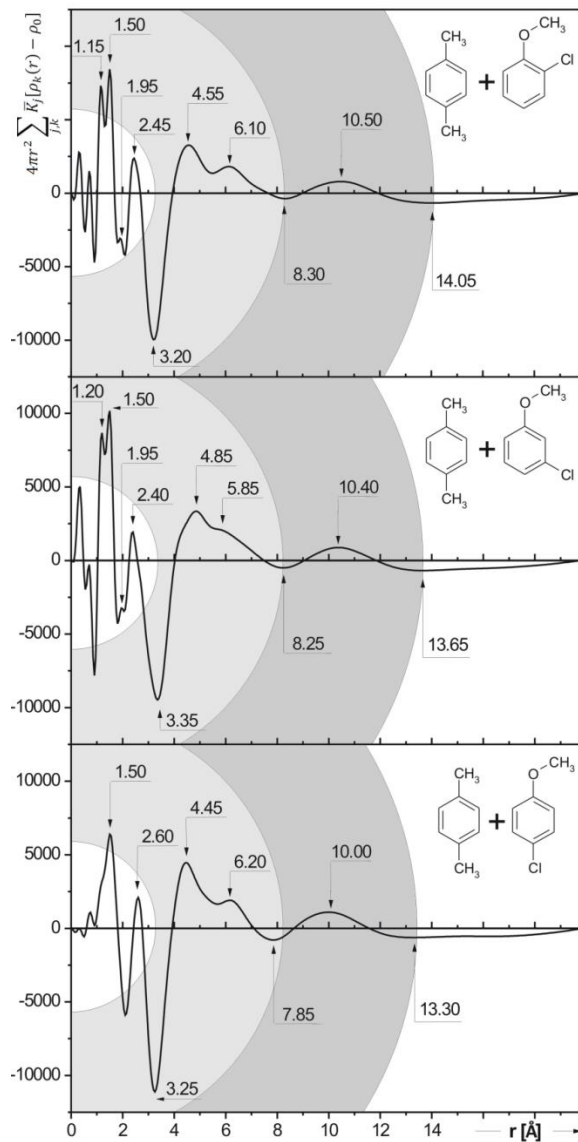
**Rys. 121.** Funkcja rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla roztworu *para*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenie rozłożona na maksima cząstkowe Gaussa

Unormowane funkcje kątowych rozkładów natężenia rentgenowskiego promieniowania  $I(S)$  rozproszonego dla badanych trzech roztworów chloropochodnych anizolu (rys. 118) mają inne przebiegi niż funkcje uzyskane dla czystych chloroanizoli (rys. 92). Pozwala to sądzić o różnym przestrzennym ułożeniu molekuł w ciekłych chloroanizolach i ich roztworach.

## 12.2. Proponowane modele uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł roztworów *ortho*-, *meta* i *para*-chloroanizolu w p-ksylenie

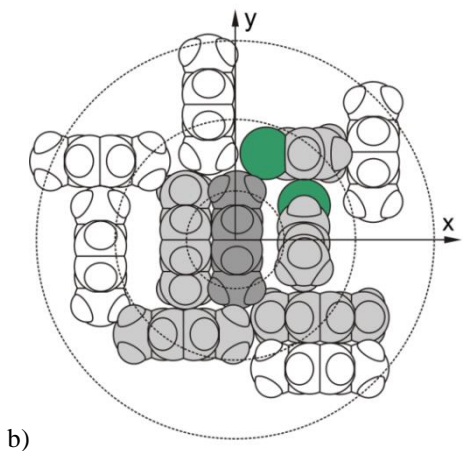
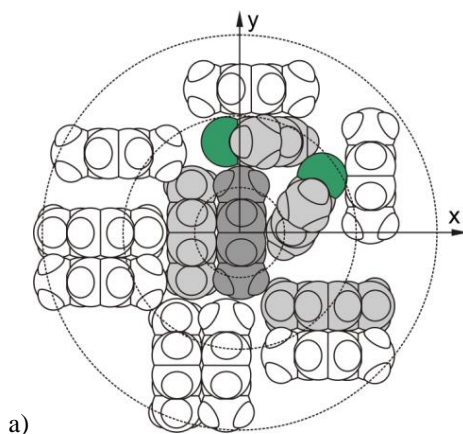
Porównując sfery koordynacyjne dla ciekłych chloroanizoli (rys. 103) oraz ich roztworów (rys. 122) [129, 200] obserwuje się zwiększenie ich rozmiarów. W analizowanych roztworach zachowane są specyficzne oddziaływania międzymolekularne, które występują w 1,4-dimetylobenzenu.

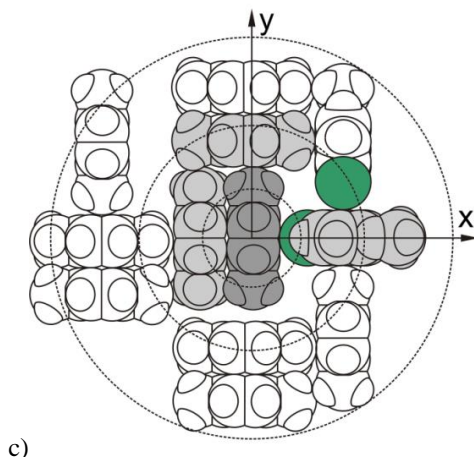
Wydaje się, że w analizowanych roztworach nie występują binarne ułożenia płaskorównoległe.



**Rys. 122.** Różnicowe funkcje rozkładów radialnych gęstości elektronowej dla roztworów chloroanizoli w 1.4-dimetylobenzenie

Rysunek 123 ilustruje przybliżone modele ułożeń molekuł, jedne z wielu możliwych, w roztworach chloropochodnych anizolu w sferach koordynacyjnych, z zachowaniem obliczonych odległości oraz wzajemnej orientacji molekuł w przestrzeni.



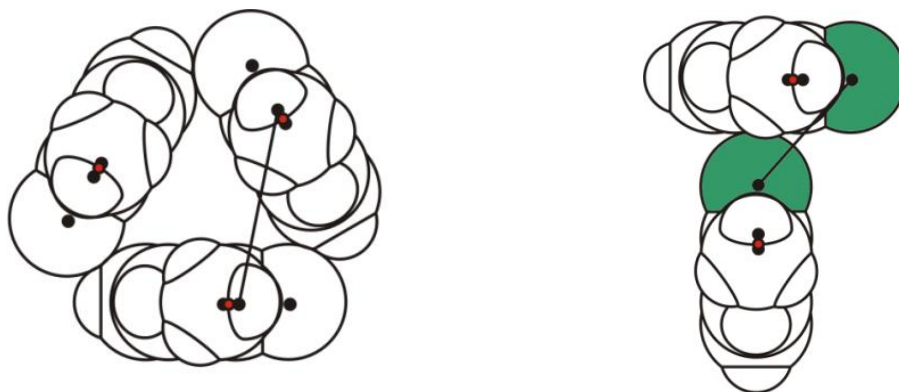


c)

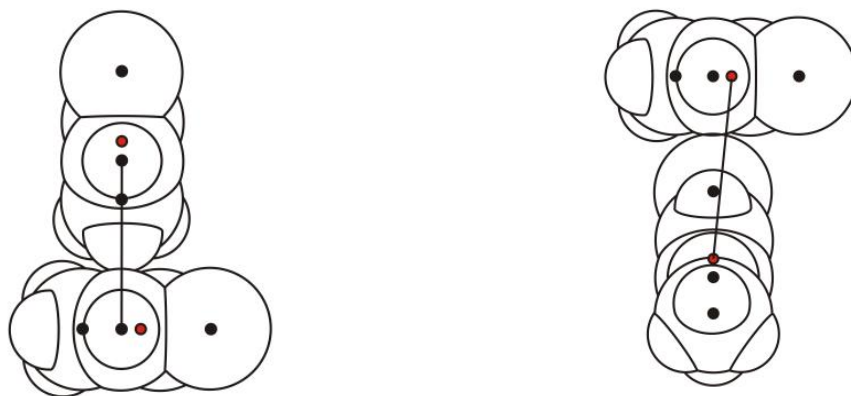
**Rys. 123.** Sfery uporządkowania międzymolekularnego w badanych roztworach: *orto*-chloroanizolu (a), *meta*-chloroanizolu (b) i *para*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzenu (c)

Im gęstsze lokalne upakowanie molekuł, tym częściej w modelowych, statystycznych przybliżeniach, powtarzają się przedstawione niżej uporządkowania bliższego zasięgu. Oznacza to, że niektóre spośród międzymolekularnych odległości uzyskują większe uprzywilejowane znaczenie i wyróżniają się od innych wówczas, kiedy tworzą się lokalne dwójkowe zespoły molekuł. Tym samym w roztworach tych tworzy się pewien lokalny ład w rozmieszczeniu przestrzennym molekuł (rys. 123), przy czym zespoły binarne oddzielone są molekułami ułożonymi zupełnie przypadkowo.

W miarę oddalania się od dowolnie wybranej molekuly centralnej, czyli dla coraz wyższej sfery koordynacyjnej, ład przechodzi w sposób ciągły w bezład. Im gęstsze lokalne upakowanie molekuł, tym zwiększa się ilość występujących agregatów o dwójkowych ułożeniach pokazanych na rysunkach 124 i 125.

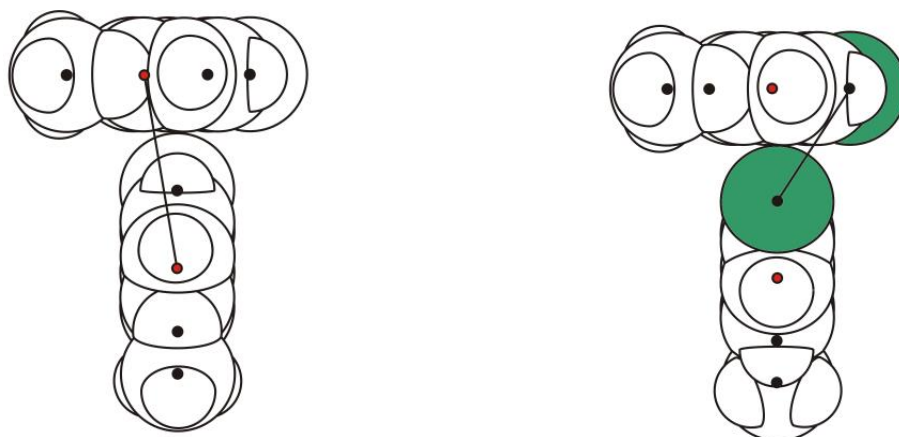


a) odległość między środkami ciężkości molekuł 5.96Å, C-C = 5.90Å, O-O = 6.13Å; Cl-Cl = 4.60 Å (prawy)



b) odległość między środkami mas molekuł  $5.55\text{\AA}$ , O-O =  $4.86\text{\AA}$ ; odległość między środkami mas molekuł wynosi  $5.65\text{\AA}$  (prawy)

**Rys. 124.** Agregaty molekularne w ciekłych roztworach *orto*-chloroanizolu (a), *meta*-chloroanizolu (b) w 1,4-dimetylobenzynie



**Rys. 125.** Agregaty molekularne w ciekłym roztworze *para*-chloroanizolu w 1,4-dimetylobenzynie: odległość między środkami mas molekuł wynosi  $6.08\text{\AA}$ ; Cl-Cl =  $4.31\text{\AA}$  (prawy)

### 13. Dyskusja uzyskanych rezultatów badań rentgenostrukturalnych cieczy czystych i ich roztworów

1/ Analiza uzyskanych wyników z szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) umożliwiła wyznaczenie średnich odległości międzyatomowych i międzymolekularnych w obszarze  $1.10 \leq \bar{r} \leq 20.00 \text{ \AA}$ , zarówno w badanych cieczach czystych, jak i ich roztworach. Ponadto stanowiła podstawę do obliczeń średnich liczb koordynacyjnych i współczynników upakowania molekuł w temperaturze  $T = 293 \text{ K}$  dla ciekłych chloropochodnych anizolu i nitropochodnych toluenu oraz anizolu. Zmodyfikowana metoda redukcji Mozzi – Warrena okazała się bardzo skuteczna w analizie konformacyjnej badanych dwupodstawionych pochodnych benzenu. Stosowanie metod pomiarowych i analitycznych dla oceny stopnia wewnętrznego uporządkowania w obszarach odległości  $1.10 \leq \bar{r} \leq 20.00 \text{ \AA}$  zarówno w cieczach, jak i ich roztworach pozwoliło na zaproponowanie modeli lokalnego uporządkowania.

2/ Z porównania przebiegów rozkładów natężenia promieniowania rozproszonego dla czystych *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizoli (rys. 92) oraz dla ich 10 % roztworów w 1,4-dimetylobenzenie zauważa się tylko jedno główne maksimum występujące dla roztworów, przy  $S_{\max} = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$  (rys. 118). Średnia odległość międzymolekularna w tych roztworach wynosi  $\bar{R}_1 = 5.69 \text{ \AA}$  i różni się od średnich odległości międzymolekularnych obliczonych dla czystego *orto*-, *meta*- i *para*-chloroanizolu (rys. 92).

3/ Obliczona średnia najmniejsza odległość międzymolekularna dla roztworów chloropochodnych anizolu jest porównywalna (w granicach niepewności pomiarowych i obliczeniowych) ze średnią odległością międzymolekularną  $\bar{R}_1 = 6.04 \text{ \AA}$  wyznaczoną dla niedipolowego rozpuszczalnika.

Te dwa powyższe fakty świadczyć mogą o zachowaniu w roztworach specyficznych oddziaływań międzymolekularnych, które występują w czystym 1,4-dimetylobenzenie.

4/ W tabeli 44 podane są wartości gęstości elektronowych, objętości własnych molekuł i objętości do dyspozycji molekuł w badanych cieczach.

**Tabela 44**

Średnie wartości gęstości elektronowej  $\bar{\rho}_0$ , objętości własne molekuł  $\bar{V}_{ink}$ , objętości przypadające na jedną molekułę  $\bar{V}_0^{\max}$  oraz współczynniki upakowania  $\bar{k}$  dla badanych cieczy

Ciecz	$\bar{\rho}_0$ [el/ Å <sup>3</sup> ]	$\bar{V}_0^{\max}$ [Å <sup>3</sup> ]	$\bar{V}_{ink}$ [Å <sup>3</sup> ]	$\bar{k}$ [%]
Toluen	0.283	176.88	105.7	59.8
Anizol	0.321	180.47	113.4	62.8
1.4-dimetylobenzen	0.285	203.57	123.5	60.7
<i>orto</i> -chloroanizol	0.351	210.83	126.0	59.8
<i>meta</i> -chloroanizol	0.364	203.41	127.5	62.7
<i>para</i> -chloroanizol	0.364	203.41	127.5	62.7
<i>orto</i> -nitroanizol	0.409	203.76	125.2	61.4
<i>orto</i> -nitrotoluen	0.355	195.89	117.5	60.0

W tabelach 45 i 46 zestawiono wyniki dotyczące średnich objętości sfer koordynacyjnych i średnich liczb koordynacyjnych oraz współczynników upakowania molekuł dla badanych cieczy i roztworów.

**Tabela 45**

Średnie objętości sfer koordynacyjnych (podane w nawiasach ostrych w Å<sup>3</sup>) i średnie liczby koordynacyjne (zawarte w nawiasach okrągłych) dla badanych cieczy

Ciecz	I sfera	II sfera	III sfera
Toluen	<603.0> (3.4)	<2599.1> (14.7)	<14165.8> (80.1)
Anizol	<1775.1> (9.8)	<8869.2> (49.1)	
<i>orto</i> -chloroanizol	<589.4> (2.8)	<2672.4> (12.7)	<6155.7> (29.2)
<i>meta</i> -chloroanizol	<910.1> (4.5)	<3142.4> (15.4)	<8713.8> (42.8)
<i>para</i> -chloroanizol	<1601.1> (7.9)	<6683.7> (32.9)	<11560.3> (56.8)
<i>orto</i> -nitrotoluen	<1067.0> (5.4)	<3855.6> (19.7)	<12258.8> (62.6)
<i>orto</i> -nitroanizol	<967.1> (4.7)	<3479.1> (17.1)	<11560.3> (56.8)

**Tabela 46**

Średnie objętości sfer koordynacyjnych (podane w nawiasach ostrych w Å<sup>3</sup>) i średnie liczby koordynacyjne (zawarte w nawiasach okrągłych) oraz współczynniki upakowania molekuł dla badanych roztworów

Roztwór związku w <i>p</i> -ksylenie	k [%]	I sfera	II sfera	III sfera
<i>orto</i> -chloroanizol	60.6	<2257.8> (11.1)	<9197.7> (45.2)	
<i>meta</i> -chloroanizol	60.8	<2194.6> (10.8)	<8301.3> (40.7)	
<i>para</i> -chloroanizol	60.8	<1882.5> (9.2)	<7828.4> (38.4)	
<i>orto</i> -nitrotoluen	60.6	<2357.9> (11.6)	<10155.69> (49.9)	<12406> (60.9)
<i>orto</i> -nitroanizol	60.7	<2422.7> (11.9)	<6166.4> (30.4)	<18169.7> (89.5)

5/ Mostek tlenowy w *orto*-nitroanizolu wpływa na zwiększenie rozmiarów molekuly w stosunku do *orto*-nitrotoluenu, co uwidacznia się w przebiegu zarówno funkcji kątowej jak i funkcji radialnej gęstości elektronowej. Średnia najmniejsza odległość międzymolekularna dla *orto*-nitrotoluenu wynosi  $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.10) \text{ \AA}$ , podczas gdy dla *orto*-nitroanizolu zwiększa się do wartości  $\bar{R}_1 = (6.31 \pm 0.10) \text{ \AA}$ .

6/ Omówione w rozdziale czwartym oddziaływania międzymolekularne van der Waalsa są bezpośrednio związane zarówno z istnieniem trwałych momentów dipolowych molekuł, jak i z ich polaryzowalnością. Sumując wzory (76) – (78) opisujemy energię oddziaływań van der Waalsa pomiędzy molekułami *A* i *B* w cieczy następującym wyrażeniem:

$$E_W = - \frac{1}{r_{AB}^6} \left( \frac{2}{3 k_B T} \mu_A^2 \mu_B^2 + \alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2 + \frac{3}{2} \cdot \frac{I_A I_B}{I_1 + I_2} \alpha_A \alpha_B \right). \quad (121)$$

Dla molekuł badanych w niniejszej rozprawie, czyli molekuł jednego rodzaju, spełniona jest zależność:

$$\mu_A = \mu_B, \quad \alpha_A = \alpha_B, \quad I_A = I_B. \quad (122)$$

Otrzymujemy stąd wzór na całkowitą energię wiązania siłami międzymolekularnymi w badanych cieczach:

$$E_w = -\frac{1}{r_{AB}^6} \left( \frac{2}{3 k_B T} \mu^4 + 2 \alpha \mu^2 + \frac{3}{4} \cdot I \alpha^2 \right), \quad (123)$$

z czego największa część przypada na oddziaływania dyspersyjne. Względny udział  $\langle E_K \rangle + \langle E_D \rangle$  rośnie ze wzrostem momentu dipolowego molekuł.

7/ Proponując wzajemne ułożenia i orientacje molekuł w sferach koordynacyjnych /rozdziały (8) – (12)/ przyjęto, że oddziaływania występują głównie między parami molekuł. Podstawą tego założenia jest twierdzenie, że ogólna energia oddziaływania grupy molekuł jest sumą energii oddziaływania par molekuł [201].

Energię układu wielu molekuł w ogólnym przypadku można zapisać w postaci szeregu Taylora:

$$U = \sum_i f_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j f_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k f_{ijk} + \dots, \quad (124)$$

gdzie  $f_i$  jest funkcją energii pojedynczej molekuły, a  $f_{ij}$  jest energią oddziaływania między parą molekuł i analogicznie  $f_{ijk}$  jest funkcją wzajemnego oddziaływania trzech molekuł. Wartość trzeciego wyrazu w powyższym szeregu wynosi około 15% całkowitej wartości funkcji energii par molekuł, a wartości kolejnych wyrazów maleją. Znaczna część całkowitej energii pochodzi od oddziaływań między parami molekuł. W rozprawie ustalono więc głównie oddziaływania pomiędzy parami molekuł w ich antyrównoległym ułożeniu momentami dipolowymi.

Zakładając addytywność oddziaływań par molekuł można obliczyć dwuparametrowy potencjał Lennarda-Jonesa (6-12) [202] dla badanych molekuł. Uzyskane z pomiarów rentgenowskich odległości równowagowe dla chloropochodnych anizolu i nitropochodnych toluenu oraz anizolu stanowią podstawę do wyznaczenia potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) dla tych struktur molekularnych. Otwiera to kolejną drogę do badań tych układów metodami nie dyfrakcyjnymi.

## 14. Wnioski

W niniejszej rozprawie przedstawiono po raz pierwszy eksperymentalne rezultaty pomiarów natężeń rozproszonego promieniowania rentgenowskiego  $I(\Theta)$  dla dwuskładnikowych roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenie.

Badania strukturalne tych roztworów przeprowadzono metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) przy użyciu promieniowania pochodzącego z anody lampy molibdenowej  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ).

W niniejszej pracy rozwiązano następujące zagadnienia badawcze:

1. Wyznaczono konformacje molekuł badanych cieczy metodą redukcji Mozzi – Warrena.
2. Zbadano zjawisko izomerii położeniowej w chloropochodnych anizolu i ich roztworach.
3. Dokonano analizy porównawczej stopnia wewnętrznego uporządkowania w roztworach nitropochodnych anizolu i toluenu.
4. Ustalano aranżacje przestrzenne badanych cieczy czystych i ich roztworów.

Za najważniejsze wyniki naukowe uzyskane w niniejszej rozprawie uważam:

1. Ustalenie konformacji molekuł: anizolu  $C_6H_5 - OCH_3$ , toluenu  $C_6H_5 - CH_3$ , *orto*-, *meta*-, *para*-chloroanizolu  $C_6H_5 - OCH_3 - Cl$ , *orto*-nitrotoluenu  $C_6H_4 - CH_3 - NO_2$  i *orto*-nitroanizolu  $C_6H_4 - OCH_3 - NO_2$ .

Rentgenowska analiza strukturalna potwierdziła poprawność przyjęcia modeli van der Waalsa płaskich molekuł anizolu i *orto*-nitroanizolu w fazie ciekłej w temperaturze  $T = 293 \text{ K}$ .

Na przebiegach kątowych funkcji rozkładów natężenia  $I(S)$  dla *orto*-nitroanizolu i *orto*-chloroanizolu występuje rozdzielanie maksimum głównego, które może wynikać z pokrywania się chmury *p*-elektronowej atomu tlenu grupy  $-OCH_3$  z chmurą elektronową grupy  $-NO_2$  i atomem chloru.

2. Stwierdzenie istnienia uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł ( $0 < \bar{r} \leq 20 \text{ \AA}$ ) w cieczach i ich roztworach.

3. Ważnym rezultatem było eksperymentalne zbadanie wpływu izomerii położeniowej atomu chloru w molekule chloroanizolu na oddziaływania międzymolekularne w roztworach chloropochodnych anizolu w 1.4-dimetylobenzenie. Zmiana położenia atomu chloru w molekule chloroanizolu nie wpływa na zmianę średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w roztworach ciekłych, która wynosi  $\bar{R}_1 = (5.69 \pm 0.15) \text{ \AA}$ . W roztworach chloropochodnych anizolu zachowane zostają specyficzne oddziaływania międzymolekularne, które występują w ciekłym niedipolowym rozpuszczalniku 1.4-dimetylobenzenie  $C_6H_4 - (CH_3)_2$ .

4. Wykazanie, że w roztworach *orto*-nitrotoluenu i *orto*-nitroanizolu w 1.4-dimetylobenzenie dominują oddziaływania pochodzące od rozpuszczalnika. Średnie najmniejsze odległości międzymolekularne wynoszą tu odpowiednio:  $\bar{R}_1 = (5.98 \pm 0.15) \text{ \AA}$  i  $\bar{R}_1 = (5.69 \pm 0.15) \text{ \AA}$ .

5. Zbadanie, że izomeria położeniowa atomu chloru w molekule chloroanizolu ma wpływ na wartość średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w badanych czystych chlorowcowych pochodnych anizolu. Stwierdzono, że wartość ta zmienia się od  $\bar{R}_1 = (4.36 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *meta*-chloroanizolu przez  $\bar{R}_1 = (4.75 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *para*-chloroanizolu do wartości  $\bar{R}_1 = (5.00 \pm 0.10) \text{ \AA}$  dla *orto*-chloroanizolu.

6. Stwierdzenie faktu, że średnie liczby koordynacyjne są mniejsze dla *orto*-nitroanizolu niż dla *orto*-nitrotoluenu. Przy zbliżonych wartościach gęstości makroskopowych ( $\Delta d \leq 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) w kolejnych sferach koordynacyjnych *orto*-nitroanizolu znajduje się mniej molekuł cięższych.

7. Skonstruowanie po raz pierwszy przybliżonych modeli uporządkowania bliskiego zasięgu dla molekuł ciekłych chloropochodnych anizolu i nitropochodnych anizolu i toluenu oraz ich roztworów. Modele sfer koordynacyjnych badanych cieczy i ich roztworów stanowiły geometryczne interpretacje uzyskanych rezultatów eksperymentalnych.

Konfrontacja wyników uzyskanych z rentgenowskiej analizy strukturalnej roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1.4-dimetylobenzenie z wielkościami

obliczonymi teoretycznie, przy założonych modelach strukturalnych oraz oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i międzymolekularnych dostarczyły ważnych informacji o strukturze badanych molekuł, o fazie ciekłej i analizowanych roztworach.

Wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie z rentgenowskiej analizy strukturalnej badanych roztworów pochodnych anizolu i toluenu były opublikowane w dwóch czasopismach z listy filadelfijskiej i niezależnie w 19. komunikatach konferencyjnych. Ponadto, w trakcie realizowania pracy doktorskiej, jej wyniki zostały przeze mnie zreferowane na następujących konferencjach:

- Anna Romaniuk, Rentgenowska analiza strukturalna roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzynie, **VIII Poznańskie Sympozjum Polimerowe**, Polsko-Niemieckie Centrum Akademickie, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, str. 4 (27 marca 2009); organizator i przewodniczący: Prof. zw. dr hab. Józef Garbarczyk.
- Anna Romaniuk, Henryk Drozdowski, Rentgenowskie badania korelacji molekularnych pochodnych anizolu w ciekłych roztworach, **IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie**, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Toruń, 17–19 VI 2010, *Biuletyn IV Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego*, Wydawnictwo UMK, Toruń, str. 19 (2010).
- H. Drozdowski, A. Romaniuk, and Z. Błaszczak, *Structure and intermolecular interactions in selected binary solutions studied by X-ray methods*, ISSRNS **Kraków-Tyniec, 20 V – 25 V 2012**; opubl. **Synchrotron Radiation in Natural Science**, vol. **10 (1-2)**, 74 (2012).

## 15. Literatura

- [1] *Struktura i rol wody w żywym organizmie*, wyd. zbiorowe, Izd. Len. Univ., 1996; J.L. Kavanau, *Water and Solute Water Interactions*, Holden-Day, San Francisco 1964.
- [2] C.A. Croxton, *Liquid State Physics - A Statistical Mechanical Introduction*, Cambridge University Press, 1974.
- [3] J.H. Dymond, R. Malhotra, *Int. J. Therm.*, **9**, 941, 1988.
- [4] J.I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publ., New York 1955.
- [5] H. Drozdowski, *Stulecie odkrycia promieni X przez W.K. Roentgena*, *Fizyka w Szkole*, **233 (1)**, 52-56 (1996); *German Röntgen-Museum Remscheid-Lennep*, Physik Institut Würzburg 1991.
- [6] P. Debye, P. Scherrer, *Nach. der Gött. Ges.*, **1, 16** (1916).
- [7] W.H. Keesom, J.de Smedt, *Proc. Amsterdam Acad.*, **25**, 118 (1922); *Physica*, **2**, 191 (1922).
- [8] F. Zernike, J.A. Prins, *Zeit. Physik*, **41**, 184 (1927).
- [9] P. Debye, H. Menke, *Pergebnis. d. Techn. Röntgenkunde*, **2**, 1 (1931).
- [10] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **19**, 202 (1936).
- [11] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **9**, 951 (1956).
- [12] N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 970 (1957).
- [13] N.S. Gingrich, C.W. Tompson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2398 (1962).
- [14] *Dokładność i precyzja pomiarów w rentgenowskiej analizie strukturalnej*, praca zbiorowa, Warszawa-Wrocław 1978.
- [15] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Reading, Mass., Addison-Wesley 1969.
- [16] R.L. Mozzi, B.E. Warren: *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
- [17] L. Blum, A.H. Narten, *Adv. Chem. Phys.*, **34**, 203 (1976).
- [18] A.W. Renninger, R. Kaplow, *Computer Programs for Radial Distribution Analysis of X-Rays*, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 1987.
- [19] J.T. Randall, *The Diffraction of X-Rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids, and Gases*, London, Chapman & Hall, LTD 1934; M. Smoluchowski, *Prace Matematyczno-Fizyczne*, **25**, 187 (1914).
- [20] V.D. Fréchette, Ed., *Non-Crystalline Solids*, Wiley, New York 1960.

- [21] R.W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, John Bell & Sons, London 1962.
- [22] S.A. Rice, P. Gray, *The Statistical Mechanics of Simple Liquids*, Interscience, New York 1965.
- [23] T.J. Hughel, Ed., *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965.
- [24] J.A. Prins, Ed., *Physics of Non-Crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam 1965.
- [25] 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.
- [26] H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke, Ed., *Physics of Simple Liquids*, North-Holland, Amsterdam 1968.
- [27] F. Kohler, Ed., G.H. Findenegg, J. Fischer, H. Posch, E. Weissenböck, *The Liquid State*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.
- [28] H.N.V. Temperley, D.H. Trevena, *Liquids and their Properties*, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester 1978.
- [29] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York 1980.
- [30] A.F. Skryszewski, *Strukturnyj Analiz Żidkosteij i Amorfnych Tiel*, Wys. Szk., Moskwa 1980.
- [31] I. Hargittai, W.J. Orville-Thomas: *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances* Akadémiai Kiadó, Budapest 1981.
- [32] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- [33] L.I. Tatarinowa, *Strojenie Twerdych Amorfnych i Żidkich Wieszczestw*, Izd. Nauka, Moskwa 1983.
- [34] N.M. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge 1990.
- [35] H.L. Frisch, Z.W. Salsburg, *Simple Dense Fluids*, Academic Press, New York, London 1968; W.I. Daniłow, *Strojenije i Kristallizacyja Żydkosti*, Izd. A.N. Ukrainskoj CCP, Kijew 1954.
- [36] C.A. Coulson, G.S. Rushbrooke, H.H. Wills, *Phys. Rev.*, **15**, 1216 (1939).
- [37] W. Siniukow, *Woda – substancja zagadkowa*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1994.
- [38] T. Mohri, S. Tahizana, *J. Phys.: Condens. Matt.*, **5**, 1473 (1993).

- [39] J.M. Sacher, J.P. Stach, *Phys. Rev.*, **B 44**, 5411 (1991).
- [40] L. Cartz, *Proc. Phys. Soc.*, **B 68**, 951, 1955.
- [41] H. Drozdowski, *Applied Crystallography Proc. of the XIX Confer.*, Kraków, Poland (2003) – oral presentation, **373–376**, Word Scientific, New Jersey-London 2004.
- [42] M. Kakudo, N. Kasai, *X-Ray Diffraction By Polymers*, Kodansha LTD. Elsevier Publishing Company, Tokyo-Amsterdam-London-New York 1972.
- [43] S.J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1972.
- [44] D. Schwarzenbach, *Crystallography*, John Wiley & Sons Chichester, New York 1996.
- [45] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **526**, 391 (2000).
- [46] D.T. Cromer and J.B. Mann, *Acta Cryst.*, **A 24**, 321 (1968).
- [47] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, **IV**, 73 (1974).
- [48] V.S. Mastryukov, S.J. Cyvin, *J. Mol. Struct.*, **29**, 15 (1975).
- [49] H. Drozdowski, *Acta Phys. Pol.* **A 98 (6)**, 691 (2000).
- [50] H. Drozdowski, *Phys. Chem. Liq.*, **44 (1)**, 21 (2006).
- [51] A. Mikusińska-Planner, *J. Mol. Liq.*, **31**, 203 (1986); A. Mikusińska-Planner, *Acta Cryst.*, **A 33**, 433 (1977).
- [52] J.M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1953.
- [53] H. Drozdowski, *Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 75, Poznań 2001.
- [54] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [55] G.W. Stewart, *Phys. Rev.*, **31**, 174 (1928).
- [56] G.W. Stewart, *Phys. Rev.*, **32**, 153 (1928).
- [57] G.W. Stewart, R.N. Morrow, *Phys. Rev.*, **30**, 232 (1927).
- [58] G.W. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 116 (1930).
- [59] N.I. Guliwicz, *Ukr. Fiz. Żurnal*, **8**, 907 (1963).
- [60] G.W. Stewart, *Phys. Rev.*, **35**, 726 (1930).
- [61] N.I. Guliwicz, I.W. Radczenko, *Ukr. Fiz. Żurnal*, **8**, 106 (1963).

- [62] J.A. Prins, H. Petersen, *Physica*, **3**, 147 (1936).
- [63] D.J. Henshaw, B.G. Hurst, N.R. Pope, *Phys. Rev.*, **92**, 1229 (1953).
- [64] J.D. Bernal, *Nature*, **4655**, 141 (1959).
- [65] J.D. Bernal, *Zeits. Krist.*, **112**, 4 (1959).
- [66] J.D. Bernal, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 27 (1937).
- [67] J.D. Bernal, *The Geometry of the Structure of Liquids, Proc. of the Symposium, Michigan (1963)*, **25–50**, T.J. Haghel, Ed., *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965.
- [68] M.A. Błochin, *Fizyka promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa 1956.
- [69] B.E. Warren, N.S. Gingrich, *Phys. Rev.*, **46**, 368 (1934).
- [70] P.J. Wheatley, *The Determination of Molecular Structure*, Oxford University Press 1959.
- [71] E. Müller, *Nowe poglądy w chemii organicznej. Chemia organiczna dla zaawansowanych*, PWN, Warszawa 1960.
- [72] *Nomenklatura związków organicznych: Węglowodory*, PWN Warszawa-Łódź 1979.
- [73] D.W. Hukins, *X-Ray Diffraction by Disordered and Ordered Systems*, Pergamon Press, London 1981.
- [74] M. Surma, *Prace Kom. Mat. Przyr.*, **11 (1)**, 131 (1962).
- [75] B. Fechner, *Acta Phys. Pol.*, **36**, 297 (1969).
- [76] B. Fechner, *Fizyka Dielektryków i Radiospektroskopia*, **IX**, 169 (1977).
- [77] A. Piekara, A. Chełkowski, *J. Chem. Phys.*, **25**, 794 (1956).
- [78] A. Chełkowski, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1249 (1958).
- [79] A. Chełkowski, *Acta Phys. Pol.*, **24**, 165 (1963).
- [80] T. Hilczer, J. Tłuchowski, *Fizyka dielektryków i radiospektroskopia*, **VI/1**, 115 (1972).
- [81] R. Konopka, *Bull. Soc. Lett., Poznań*, **B 16**, 131 (1960-1961).
- [82] Z. Błaszczak, A. Dobek, A. Patkowski, *Acta Phys. Pol.*, **A 45**, 269 (1974);  
Z. Błaszczak, *Acta Phys. Pol.* **A 68 (4)**, 629 (1985).
- [83] S. Kielich, *Prace Kom. Mat. Przyr.*, **11**, 87 (1964); *Mol. Phys.*, **6**, 49 (1963).
- [84] M.J. Aroney, R.J.W. Lé Fevre, *J. Chem. Soc.*, **B**, 666 (1969).
- [85] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington 1982; program *ChemBioOffice2010* – <http://www.CambridgeSoft.com>
- [86] C.D. Nenitescu, *Chimie organică*, Editura tehnică, Bucuresti 1998.

- [87] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [88] L.F. Fieser, M. Fieser, *Chemia organiczna*, Warszawa 1958.
- [89] W. Ostwald, *Jak powstała chemia*, Lwów-Warszawa 1928.
- [90] C.A. Coulson, *Kształt i budowa cząsteczek*, Warszawa 1976; C.A. Coulson, *Wiązania chemiczne*, Warszawa 1963.
- [91] L. Pauling, P. Pauling, *Chemistry*, W.H. Freeman and Company, San Francisco 1985.
- [92] G.M. Barrow, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1979.
- [93] P.J. W. Debye, *Collected Papers 1909-1965 (Izbrannyje trudy)*, Izd. Nauka, Leningrad 1987.
- [94] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków*, PWN, Warszawa 1980; H. Fröhlich, *Theory of Dielectric*, Clarendon Press, Oxford 1958; W. J. Minkin, O.A. Osipow, J.A. Żdanow, *Dipolnyje momienty w organiczeskiej chemii*, (tłum.): *Momenty dipolowe w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1970.
- [95] D. A. Shirley, *Chemia organiczna*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967.
- [96] D. Whittaker, *Stereochemistry and Mechanism*, Oxford University Press 1973.
- [97] *Poradnik fizykochemiczny*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974;  
J.A.A. Ketelaar, *Budowa związków chemicznych*, PWN, Warszawa 1965.
- [98] E.G. Cowley, J.R. Partington, *J. Chem. Soc.*, **II**, 1257 (1933).
- [99] S.K.K. Jatkar, V.K. Phansalkar, C.A. Chinchwadkar, *Ind. J. Chem.*, **7**, 88 (1969).
- [100] H.L. Donle, K.A. Gehrckens, *Z. Phys. Chem.*, **B 18**, 316 (1932).
- [101] L.G. Groves, S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **II**, 1782 (1937).
- [102] A. Chełkowski, *Acta Phys. Pol.*, **24**, 169 (1963).
- [103] B. Eda, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **29**, 524 (1956).
- [104] A. Brodski, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1954.
- [105] Cz. Ścisłowski, *Promienie X*, PZWSZ, Warszawa 1960.
- [106] B.D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa 1964.
- [107] R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Verlag von Julius Springer, Berlin 1936.
- [108] N.A. Dyson, *Promieniowanie rentgenowskie w fizyce atomowej i jądrowej*, PWN, Warszawa 1978.
- [109] D.M. North, C.N.J. Wagner: *J. Appl. Cryst.*, **2**, 149 (1969).
- [110] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **595 (1-3)**, 83 (2001).

- [111] Z. Bochyński, *Badanie struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w nieorganicznych szklach tlenkowych*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 38, Poznań 1980.
- [112] B.E. Warren, R.L. Mozzi, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 59, 1970.
- [113] R.J. Samuels, *Structured Polymer Properties*, New York, Wiley 1974.
- [114] H. Hope, *Acta Cryst.*, **A 27**, 392 (1971).
- [115] T. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**, 17, 1965.
- [116] S.J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitets Forlaget Oslo, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1988.
- [117] D.T. Cromer, D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891, 1970.
- [118] L.I. Mirkin, *Rientgienostruktornyj analiz i indicyrowanije rientgienogramm*, Izd. Nauka, Moskwa 1981.
- [119] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer – Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.
- [120] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgen – Emissions – und absorptions – analyse*, Springer – Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- [121] H. Drozdowski, *Program obliczający rozkłady kątowe i radialne atomów i molekuł w dyfrakcji rentgenowskiej cieczy*, ZFMN UAM, Poznań 1997 (program do użytku wewnętrznego w Zakładzie Optyki).
- [122] P. Dziurla, *X-Ray structural study of soft matter* – program komputerowy w środowisku LabVIEW, praca magisterska wykonana w Zakładzie Optyki pod kierunkiem prof. H. Drozdowskiego, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2010.
- [123] C.J. Pings and J. Waser, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3016 (1968).
- [124] R. Caminiti, M. Magini, *Chem. Phys. Lett.*, **61 (1)**, 40 (1979).
- [125] A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1339 (1959).
- [126] J.D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Univ. Press, New York 1979.
- [127] K. Nowakowski, *Badania korelacji molekularnych ciekłych pochodnych cykloheksanu metodą analizy rentgenowskiej*, rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2011.
- [128] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Synchr. Rad. Nat. Science*, **11 (1–2)**, 93 (2012).
- [129] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Rad. Phys. Chem.*, **82 (1)**, w druku (2013).

- [130] A. Romaniuk, H. Drozdowski, *Book of Abstracts, Polish Crystallographic Meeting*, **52 (A-69)**, 144 (2010), INT i BS PAN, Wrocław, 24 VI – 26 VI 2010.
- [131] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Z. Błaszczak, *Book of Abstracts, Polish Crystallographic Meeting*, **49 (B-56)**, 238 (2007), INT i BS PAN, Wrocław, 28 VI – 30 VI 2007.
- [132] R. Mierzecki, *Oddziaływania międzymolekularne*, PWN, Warszawa 1974.
- [133] L. Pauling, L.O. Brockway, *J. Chem. Phys.*, **2**, 867 (1934).
- [134] L. Pauling, L.O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2684 (1935).
- [135] V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1769 (1939).
- [136] O. Bastiansen, C.J. Cyvin, *Nature*, **180**, 980 (1957).
- [137] E.G. Cox, *Proc. Roy. Soc.*, **135 A**, 491 (1932).
- [138] E.G. Cox, D.W.J. Cruickshank, J.A.S. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, **247 A**, 1 (1958).
- [139] G.E. Bacon, N.A. Curry, S.A. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **279 A**, 98 (1964).
- [140] G.J. Piermarini, A.D. Mighell, C.E. Weir, S. Block, *Science*, Washington D., **165**, 1250 (1969).
- [141] R. Fourme, D. André, M. Renaud, *Acta Cryst.*, **B 27**, 1275 (1971).
- [142] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1630 (1968).
- [143] A.H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2102 (1977).
- [144] Z. Bochyński, *Acta Phys. Pol.*, **34**, 557 (1968).
- [145] S. Woźniak, *Acta Phys. Pol.*, **A 47**, 633 (1975).
- [146] S. Kielich, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4090 (1967).
- [147] S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 112 (1968).
- [148] S. Kielich, S. Woźniak, *Acta Phys. Pol.*, **A 45**, 163 (1974).
- [149] Z. Bochyński, H. Drozdowski, *Acta Phys. Slov.*, **49 (3)**, 409 (1999).
- [150] S. Kielich, M. Surma, *Fizyka Dielektryków*, **11**, 153, PTPN, Poznań 1962.
- [151] S. Kielich, J.R. Lalanne, F.B. Martin, *J. Physique*, **33**, 191 (1972).
- [152] S.G. Biswas, *Ind. J. Phys.*, **34**, 263 (1960) - *Str. Rep.*, **24**, 631 (1960).
- [153] A. Domenicano, A. Vaciago, Ch.A. Coulson, *Acta Cryst.*, **B 31**, 221 (1975).
- [154] A. Domenicano, E.F. Serantoni, L.R. Sanseverino, *Acta Cryst.*, **B 33**, 1664 (1977).
- [155] H.D. Rudolph, K. Walzer, I. Krutzik, *J. Mol. Spectr.*, **47**, 314 (1973).
- [156] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **783**, 204 (2006).
- [157] S.G. Biswas, S.C. Sirkar, *Ind. J. Phys.*, **31**, 141 (1957) - *Str. Rep.*, **21**, 575 (1957).

- [158] L. Simons, *Comm. Phys. Math. Hels.*, **10/10**, 11 (1940) - *Str. Rep.*, **8**, 309 (1940-41).
- [159] G. Voigtlaender-Tetzner, *Z. Phys.*, **150**, 215 (1958).
- [160] R. Seip, G. Schultz, I. Hargittai, Z.G. Szabo, *Z. Naturforsch.*, **A 32**, 1178 (1977).
- [161] F.A. Keidel, S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1218 (1956).
- [162] T. Iijima, *Z. Naturforsch.*, **A32**, 1063 (1977).
- [163] W.A. Kreiner, H.D. Rudolph, B.T. Tan, *J. Mol. Spectrosc.*, **48**, 86 (1973).
- [164] F. Pang, J.E. Boggs, P. Pulay, G. Fogarasi, *J. Mol. Struct.*, **66**, 281 (1980).
- [165] P. Scharfenberg, *Z. Chem.*, **27**, 222 (1987).
- [166] T.L. Chocjanowa, T.A. Babuszkin, S.I. Kuzniecowa, G.K. Semin, *Kristallografija*, **17**, 552 (1972).
- [167] J. Casado, L. Nygaard, G.O. Sorensen, *J. Mol. Struct.*, **8**, 211 (1971).
- [168] E. Rosenthal, B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2093 (1965).
- [169] L. Nygaard, I. Bojesen, T. Pedersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.*, **2**, 209 (1968).
- [170] J.H. Konnert, J. Karle, *Acta Cryst.*, **A 29**, 702 (1973);  
R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle, *Acta Cryst.*, **A 35**, 598 (1979).
- [171] V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison, G. Roussy, *J. Mol. Spectrosc.*, **89**, 42 (1981).
- [172] H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturforsch.*, **A 22**, 940 (1967).
- [173] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chim. Phys.*, **74**, 68 (1977).
- [174] V.A. Naumov, O.N. Kataeva, *Molekulyarnoe stroenie organicheskikh soedinenii kisloroda i sery v gazovoi faze* (Molecular Structure of Organic Compounds of Oxygen and Sulfur in the Gas Phase), Moscow: Nauka, 1990.
- [175] H.M. Seip, R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **27 (10)**, 4024 (1973).
- [176] M. Onda, A. Toda, S. Mori, I. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.*, **144 (1/2)**, 47 (1986).
- [177] J.P. Maier, D.W. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69 (4)**, 521 (1973).
- [178] P.S. Dewar, E. Ernstbrunner, J.R. Gilmore, M. Godfrey, J.M. Mellor, *Tetrahedron*, **30 (15)**, 2455 (1974).
- [179] R.J.W. Fevre, D.V. Radford, E.P.A. Sullivan, *Aust. J. Chem.*, **20 (4)**, 623 (1967).
- [180] M.J. Aroney, R.J.W. Fevre, R.K. Pierens, M.G.N. The, *J. Chem. Soc.*, **B (6)**, 666 (1969).

- [181] T. Schaefer, R. Sebastian, *Can. J. Chem.*, **67 (7)**, 1148 (1989).
- [182] J. Allen, S. Fewster, *Internal Rotation of Molecules*, W.J. Orville-Thomas (Ed.), Wiley, London 1974.
- [183] А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий, Б. К. Бельский, *Строение органического вещества*, Издательство „Наука”, Москва 1980.
- [184] A. Romaniuk, H. Drozdowski, Z. Błaszczak, IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Toruń, 17–19 czerwca 2010, *Biuletyn IV Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego*, str. 73 – 74, Wydawnictwo UMK, Toruń 2010.
- [185] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Book of Abstracts, Polish Crystallographic Meeting*, **52 (A-72)**, 150 (2010), INT i BS PAN, Wrocław, 24 VI – 26 VI 2010.
- [186] I. F. Shishkov, L.V. Vilkov, A. Kovács, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, **445**, 259 (1998).
- [187] A. A. Yakovenko, M. Yu. Antipin, T.V. Timofeeva, *Molecular and Crystal Structure of Low Melting Nitrotoluene Isomers*, *Crystal Growth & Design*, **9 (1)**, 57 (2009).
- [188] C. Kosmidis, K.W.D. Ledingham, H.S. Kilic, T. McCanny, R. P. Singhal, A.J. Langley, W. Shaikh, *J. Phys. Chem.*, **A 101**, 2264 (1997).
- [189] S.K.K. Jatkar, V.K. Phansalkar, C.A. Chinchwadkar, *Ind. J. Chem.*, **7**, 88 (1969).
- [190] K. Tsunetoshi, N. Saburo, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, **6**, 421 (1975).
- [191] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K. Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland-Germany-UK-USA 1994.
- [192] H. Drozdowski, A. Romaniuk, X-ray scattering in liquid ortho-, meta- and para-chloroanisoles at 293 K, 40th General Meeting of Polish Phycists, **187 – 188**, Kraków, 6.09.–11.09.2009.
- [193] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, *J. Mol. Struct.*, **774**, 49 (2006).
- [194] H. Drozdowski, *Acta Phys. Slov.*, **54 (5)**, 447 (2004).
- [195] A.I. Kitaigorodsky, *The Theory of Crystal Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca-New York 1979.
- [196] A.I. Kitajgorodski, *Kryształy molekularne*, PWN, Warszawa 1976.

- [197] M. Śliwińska-Bartkowiak, *Badanie mieszanin niektórych cieczy dipolowych z niedipolowymi rozpuszczalnikami w okolicy punktu przejścia fazowego*, Wydawnictwo Naukowe UAM, SERIA FIZYKA NR 68, Poznań 1992.
- [198] M. Dutkiewicz, J. Małecki, *J. Mol. Struct.*, **416**, 105 (1997).
- [199] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Book of Abstracts, Polish Crystallographic Meeting*, **54 (A-53)**, 120 (2012), INT i BS PAN, Wrocław, 5 VII – 7 VII 2012.
- [200] H. Drozdowski, *Structure and intermolecular interactions in selected binary solutions studied by X-Ray methods*, ISSRNS – 11<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science, May 20<sup>th</sup> – 25<sup>th</sup>, 2012 Kraków Poland – oral presentation (**O 18**) – *Synchr. Rad. Nat. Science*, **11 (1-2)**, 23 (2012).
- [201] W.G. Daszewski, *Konformacyjnyj Analiz Organiczeskich Moljekul*, Izdat. Acad. Nauk SSSR, Moskva 1982; H. Drozdowski, *Acta Phys. Pol. A* **104 (5)**, 441 (2003).
- [202] A.J. Pertsin, A.I. Kitajgorodski, *The Atom – Atom Potential Method*, Springer Verlag, Berlin 1987.