

**MOLEKULÁRIS FOLYADÉKOK SZERKEZETÉNEK  
VIZSGÁLATA DIFFRAKCIÓS MÓDSZEREKKEL ÉS  
SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓVAL**

**PhD téziszfüzet**

**POTHOCZKI SZILVIA**

**TÉMAVEZETŐ: DR. PUSZTAI LÁSZLÓ**

**MTA SZFKI, NEUTRONFIZIKAI OSZTÁLY**

**2009**

## A kutatások előzménye

Mindennapi életünk szerves részét képezik a folyadékfázisú kondenzált anyagok: az oldószerek, az oldatok. E biológiailag is fontos rendszerek szerkezetének megismerése napjaink nagy kihívása, hiszen az élő rendszereket olyan többkomponensű makromolekulák, mint a poliszaharidok, fehérjék, foszfolipidek vizes oldatai alkotják. E rendszerek fizikai, kémiai, sőt biológiai viselkedését a részecskék térbeli elhelyezkedése – azaz az atomi illetve molekuláris szintű szerkezet – nagymértékben meghatározza.

Az említett összetett rendszerek szerkezetének feltérképezéséhez az egyszerűbb folyadékok viselkedésének megértésén keresztül vezet az út, végső célként megjelölve az élettani szempontból is meghatározó vizes oldatokat. Első lépésként (többek között) az SZFKI Neutronfizikai Osztályának kutatói elkezdtek a molekuláris folyadékok szisztematikus szerkezetvizsgálatát. A legkisebb építőköveket, a legegyszerűbb folyadékokat – folyékony nemesgázok (hélium, argon); kétatomos, azonos atomú/homonukleáris ( $N_2$ ,  $O_2$ ), illetve különböző atomú/heteronukleáris ( $CO$ ,  $NO$ ) molekuláris folyadékok – a többatomos molekuláris folyadékok szerkezetvizsgálata követte.

## Célkitűzések

E munkába belekapcsolódva kezdtem el vizsgálni a dolgozatom tárgyát képező tetraéderes szimmetriájú molekuláris folyadékokat, közülük is elsőként a tökéletes tetraéderes molekulákból álló  $XY_4$  folyadékcsaládot (szén-, szilícium-, germánium-, vanádium-, titán- és ón-tetraklorid, valamint ón-tetrajodid). Majd a molekulák e magas (tetraéderes) szimmetriájának fokozatos torzítása során kapott molekulákból álló folyadékok (kloroform, bromoform, metil-jodid, metilén-klorid, metilén-bromid, metilén-jodid) szerkezetvizsgálata került sorra. Elsődleges célom az e folyadékokban fellelhető orientációs korrelációk felderítése volt, hiszen ezen információ birtoklása jelenti a szerkezet legteljesebb megértését. További alapvető kérdés e rendszerekben, hogy az őket alkotó molekulák közötti méret- és szimmetria-különbségek milyen változásokat okoznak az intra- és intermolekuláris viselkedésükben.

## Vizsgálati módszerek

Az atomi (molekuláris) szintű szerkezet leírásában főként csak a (neutron- és röntgen-) diffrakciós mérések adataira támaszkodhatunk. Kiértékelésük azonban legjobb esetben is csak a parciális radiális eloszlásfüggvényeket szolgáltatja, azonban a molekulák orientációs korrelációit, mivel ezek a kéttest korrelációknál magasabb rendű korrelációk, nem. További problémát jelent, hogy a többkomponensű rendszereknél nem áll rendelkezésünkre elegendő számú diffrakciós eredmény, így módon megnehezítve már a fenti háromkomponensű (torzított tetraéder alakú molekulákból álló) rendszerek leírását is, az összetettebb rendszerekről nem is szólva. Megoldást jelenthetne az izotóp-helyettesítéses neutrondiffrakció, de sajnos sok anyagnál nem megoldható, vagy túl költséges.

Másik lehetőség, hogy modellrendszereket hívunk segítségül: esetünkben ezeket a modelleket a Reverse Monte Carlo módszer szolgáltatja, amely a diffrakciós eredményekkel konzisztens háromdimenziós részecskekonfigurációkat hoz létre. Így módon a valós rendszerek szerkezetének minden eddiginél részletesebb leírását teszi lehetővé, megbízható kísérleti adatok ismeretében. A módszer sikeresen alkalmazható a tetraédes molekulákból álló folyadékokra is.

A dolgozatban leírt eredmények újszerűsége az is, hogy a szerkezetvizsgálat minden szintje minden folyadékra tartalmaz egy összehasonlítást az ún. „meregömbi folyadékmodellel”, mint speciális referenciarendszerrel.

E komplex megközelítési mód (diffrakciós adatok, RMC modellek, referenciarendszer) olyan részletes szerkezetanalízist biztosít, amelyet korábban még e rendszerekre nem végeztek.

## Új tudományos eredmények

1. Megmutattuk, hogy a tökéletes tetraéder alakú molekulákból álló folyadékokra egy diffrakciós mérés elegendő, hogy részletesen meghatározzuk a mikroszkopikus szerkezetet.

Ennek fő okai:

- a) mindkét diffrakciós mérés főként a klór- (ill. jód-) atomokat érzékeli és e ligandumok jól meghatározzák a központi atomok helyzetét,
- b) a molekulák magas szimmetriája.

Ugyanakkor a dolgozatban vizsgált torzított tetraéder alakú molekulákból álló folyadékok esetében mindkét diffrakciós adat szükséges a szerkezet kielégítő leírására. [S1,S4].

2. Mindhárom vizsgált folyadékcsalád (minden tagjának) molekula-középpontjainak viselkedése szoros rokonságban áll az egyatomos egyszerű folyadékokéval. A központi atomok (a körükük definiált ligandumokkal együtt tekintve) jó közelítéssel szoros illeszkedésű rendszerként viselkednek. A molekulák egymáshoz képesti elrendeződését olyan alapvető tulajdonságok vezetik, mint a számsűrűség vagy a pakolási hányad [S1,S2,S4].
3. A molekulák leggyakoribb elrendeződése a 2:2 (él-él) orientáció. A kétféle ligandumot tartalmazó molekulák folyadékjaiban észlelt speciális sajátságok visszatükröződnek a középpont-ligandum parciális radiális eloszlásfüggvények intermolekuláris maximumainak karakterisztikájában is [S1, S2, S3].
4. A vizsgált tetraéderes molekulákból álló folyadékok közös jellemzője és egyben megkülönböztető jegye az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) orientációk alternáló jellege. A központi atom – illetve az ón-tetrajodid esetén a ligandumok – megváltoztatásából adódó eltérő molekula méret és a tetraéderek fokozatos torzításából adódó eltérő alak hatásai az oszcillációk intenzitásának csökkenését eredményezik [S1,S2,S3].
5. A tetraéderes molekulák kismértékű torzítása hasonló szerkezeti változásokat okozott az orientációs korrelációkban, mint a tökéletes tetraéderes molekulák középponti atomjainak kismértékű méretváltozása [S1].
6. A legerősebb intermolekuláris korrelációk mind a kétrészecske, mind pedig a háromrészecske-korrelációk szintjén a  $\text{CCl}_4$  esetén észlelhetők. A másik szélsőséget képviselő  $\text{TiCl}_4$  és  $\text{VCl}_4$  folyadékszerkezete szinte teljesen megegyezik a megfelelő merevgömbi referenciarendszerekével [S1,S2].
7. Az eltérő molekulaszerkezet hatásait főleg a rövid távú (szomszédos molekulák közötti) viselkedés tükrözi. A hosszabb távú viselkedés azonos „osztályjellemzőkre” utal [S1,S2,S3,S4].

## A tézispontokhoz kapcsolódó saját közlemények

[S1] Pothoczki Sz., Temleitner L., Jóvári P., S. Kohara, Pusztai L.; Nanometer range correlations between molecular orientations in liquids of molecules with perfect tetrahedral shape: CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> and SnCl<sub>4</sub>

*J. Chem. Phys.*; **130**, 064503 (2009)

Független hivatkozások száma: 1

[S2] Pothoczki Sz., Pusztai L.; Molecular liquid TiCl<sub>4</sub> and VCl<sub>4</sub>: Two substances, one structure?

*J. Mol. Liq.*; **145**, 38 (2009)

Független hivatkozások száma: 1

[S3] Pusztai L., Pothoczki Sz., S. Kohara; Orientational correlations in molecular liquid SnI<sub>4</sub>

*J. Chem. Phys.*; **129**, 064509 (2008)

Független hivatkozások száma: 2

[S4] Pothoczki Sz., Pusztai L., S. Kohara; The structure of liquid iodomethane, CH<sub>3</sub>I/CD<sub>3</sub>I

*J. Phys.: Condens. Matter*; **19**, 335204 (2007)

Független hivatkozások száma: 1