

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

**PhD értekezés**

**POTHOCZKI SZILVIA**

**Témavezető: Dr. Pusztai László**

**Konzulens: Dr. Kugler Sándor**

**MTA**

**Szilárdtestfizikai- és Optikai Kutatóintézet**

**(2009)**

A dolgozat bírálatai és a védésről készült jegyzőkönyv a későbbiekben a Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem Természettudományi Karának Dékáni Hivatalában lesznek elérhetőek.

## Nyilatkozatok

Alulírott Pothoczki Szilvia kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2009.09.28.

Pothoczki Szilvia

Alulírott Pothoczki Szilvia hozzájárulok a doktori értekezésem interneten történő nyilvánosságra hozatalához az alábbi formában\*:

- korlátozás nélkül
- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, korlátozás nélkül
- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, csak magyarországi címről

Budapest, 2009.09.28.

Pothoczki Szilvia

## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom:

Dr. Pusztai Lászlónak  
témavezetőmnek

Dr. Kugler Sándornak  
belső konzulensemnek

Dr. Oszlányi Gábornak

Dr. Jancsó Gábornak

Shinji Koharának  
együttműködő  
partnerünknek

Temleitner László  
munkatársamnak  
a Neutronfizikai  
Osztály dolgozóinak

MTA Szilárdtestfizikai- és Optikai  
Kutatóintézetnek  
és igazgatójának Dr. Kollár Jánosnak

BME Fizikai Tudományok Doktori  
Iskolájának  
és igazgatójának Dr. Mihály  
Györgynek

OTKA T048580  
OTKA IN64279

# TARTALOMJEGYZÉK

<b>Nyilatkozatok</b> .....	<b>2</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b> .....	<b>2</b>
<b>Rövidítések és jelölések</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Bevezetés</b> .....	<b>7</b>
1.1. A molekuláris folyadékok szerkezetének leírása korrelációs és szórási függvényekkel ..	9
1.2. Kísérleti módszerek: a neutron- és a röntgendiffrakció.....	11
1.3. Molekuláris folyadékok vizsgálata fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval	16
1.3.1. A Reverse Monte Carlo módszer alapjai.....	16
1.3.2. A kiindulási konfiguráció, avagy a merevgömbi referenciarendszer előállítása	17
1.3.3. Az RMC szimulációk részletei .....	19
1.3.4. Súlyfaktorok.....	20
1.4. A Reverse Monte Carlo modellezésből kapott részecske-konfigurációk elemzése .....	24
1.4.1. A parciális radiális eloszlásfüggvények, azaz a kétrészecske korrelációk.....	24
1.4.2. A koordinációs szám .....	25
1.4.3. A háromrészecske-korrelációk: Szögeloszlások.....	25
1.4.4. Magasabb rendű korrelációk: Orientációs korrelációk .....	25
1.4.5. Magasabb rendű korrelációk II: A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi.....	28
<b>2. XY<sub>4</sub> típusú molekuláris folyadékok</b> .....	<b>31</b>
2.1. Előzmények: a folyadékszerkezetre vonatkozó korábbi elképzelések .....	32
2.2. Modellezési és mérési részletek .....	35
2.3. A szén-, a szilícium-, a germánium- és az ón-tetraklorid .....	36
2.3.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény .....	36
2.3.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények .....	39
2.3.3. Az orientációs korrelációk.....	44
2.4. A titán- és a vanádium-tetraklorid .....	46
2.4.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény .....	46
2.4.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények .....	47
2.4.3. Az orientációs korrelációk.....	49

2.5. Az ón-tetraiodid.....	50
2.5.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény .....	50
2.5.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények .....	51
2.5.3. Az orientációs korrelációk.....	52
2.6. Összefoglalás.....	53
<b>3. CXY<sub>3</sub> típusú molekuláris folyadékok.....</b>	<b>56</b>
3.1. Előzmények.....	57
3.2. Modellezési és mérési részletek .....	58
3.3. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény.....	59
3.4. A parciális radiális eloszlásfüggvények.....	61
3.5. Az orientációs korrelációk .....	66
3.6. A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi .....	69
3.7. Összefoglalás.....	71
<b>4. CH<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> típusú molekuláris folyadékok .....</b>	<b>73</b>
4.1. Előzmények.....	74
4.2. Modellezési és mérési részletek .....	75
4.3. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény.....	76
4.4. A parciális radiális eloszlásfüggvények.....	77
4.5. Az orientációs korrelációk .....	81
4.6. A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi .....	84
4.7. Összefoglalás.....	86
<b>5. Összefoglalás.....</b>	<b>88</b>
Tézispontok.....	88
Kitekintés .....	89
<b>A tézispontokhoz kapcsolódó saját közlemények.....</b>	<b>90</b>
<b>Irodalomjegyzék.....</b>	<b>91</b>

## Rövidítések és jelölések

A következő táblázat a dolgozat bevezető fejezetében előforduló fontosabb függvények matematikai jelölését, angol és magyar elnevezését, a dolgozatban használt rövidítésüket és az őket definiáló egyenletek helyét foglalja össze.

Matematikai jelölés	Magyar és angol elnevezés	A dolgozatban használt rövidítése	Old.
$g(r)$	radiális eloszlásfüggvény		10
	radial distribution function		
$S(Q)$	szerkezeti függvény		10
	structure factor		
$g_{\alpha\beta}(r)$	parciális radiális eloszlásfüggvény	preof	11
	partial radial distribution function	prdf	
$F_N(Q)$	teljes szórásból származó szerkezeti függvény neutrondiffrakció esetén	tszszf	12
	total scattering structure factor	tssf	
$F_R(Q)$	teljes szórásból származó szerkezeti függvény röntgendiffrakció esetén	tszszf	13
	total scattering structure factor	tssf	
$S_{\alpha\beta}(Q)$	parciális szerkezeti függvény vagy Fiber-Ziman függvény		14
	partial structure factor		

A dolgozatban található fontosabb kifejezések rövidítését, a használatban lévő angol illetve magyar nevét (ha létezik), valamint az első előfordulási helyét foglalja össze a következő táblázat:

Rövidítés	Magyar/angol elnevezés	Old.
RMC	Reverse Monte Carlo	16
cut-off	két atom közötti legkisebb távolság	17
fnc	flexibilis molekulák konstukciója	18
	fixed neighbour constraints	
MGR	merevgömbi referencia (szimuláció, modell, rendszer)	18
„N”	csak neutrondiffrakciós eredményekkel futtatott RMC szimuláció	36
„R”	csak röntgendiffrakciós eredményekkel futtatott RMC szimuláció	36
„NR”	neutron- és röntgendiffrakciós eredményekkel együtt futtatott RMC szimuláció	36

A vizsgált anyagok dolgozatban használt elnevezését, az IUPAC nevét és a CAS számát tartalmazza a következő táblázat:

	A dolgozatban használt elnevezés	IUPAC <sup>1</sup> név	CAS <sup>2</sup> szám
CCl <sub>4</sub>	szén-tetraklorid	szén-tetraklorid	56-23-5
SiCl <sub>4</sub>	szilícium-tetraklorid	szilícium-tetraklorid	10026-04-7
GeCl <sub>4</sub>	germánium-tetraklorid	germánium-tetraklorid	10038-98-9
VCl <sub>4</sub>	vanádium-tetraklorid	vanádium-tetraklorid	7632-51-1
TiCl <sub>4</sub>	titán-tetraklorid	titán-tetraklorid	7550-45-0
SnCl <sub>4</sub>	ón-tetraklorid	ón-tetraklorid	7646-78-8
SnI <sub>4</sub>	ón-tetraiodid	ón-tetraiodid	7790-47-8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	metilén-klorid	diklór-metán	75-09-2
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	metilén-bromid	dibróm-metán	74-95-3
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	metilén-jodid	dijód-metán	75-11-6
CHCl <sub>3</sub>	kloroform	triklór-metán	67-66-3
CHBr <sub>3</sub>	bromoform	tribróm-metán	75-25-2
CH <sub>3</sub> I	metil-jodid	jód-metán	74-88-4

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry (Tiszta és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Uniója): [www.iupac.org/](http://www.iupac.org/)

<sup>2</sup>Chemical Abstracts Service, <http://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser.html> oldalon további elnevezéseik és más hasznos információk találhatóak a fenti anyagokról

## 1. Bevezetés

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. E munkába bekapcsolódva kezdtem el vizsgálni a dolgozatom tárgyát képező tetraédes szimmetriájú molekuláris folyadékokat, közülük is elsőként a tökéletes tetraédes molekulákból álló  $XY_4$  folyadékcsaládot (szén-, szilícium-, germánium-, vanádium-, titán- és ón-tetraklorid, valamint ón-tetraiodid). Majd a molekulák e magas (tetraédes) 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 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.

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 kétfest korrelációknál magasabb rendű korrelációk, nem. További problémát jelent, hogy a többkomponensű rendszereknél nem áll rendelkezésünkre elegendő

számú diffrakciós eredmény, ily 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 neutroindiffrakció, 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. Ily 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. „merevgömbi folyadékmodellel” (ld. bővebben 1.3.2. fejezet), mint speciális referenciarendszerrel.

E komplex megközelítési mód (diffrakciós adatok, RMC modellek, referenciarendszer) olyan részletes szerkezetanalízist biztosít, amelyet korábban még e rendszerekre nem végeztek. E megközelítésen belül elsődleges feladatom a Reverse Monte Carlo modellezés és a hozzá szorosan kapcsolódó merevgömbi referencia számítások kivitelezése, illetve az ezeket követő konfiguráció-analízis volt. Mindezt a dolgozatban tárgyalt folyadékokra kizárólag magam végeztem, a tézispontok pedig csak ezt a munkát tükrözik. Emellett munkatársaimmal, illetve bel- és külföldi együttműködő partnereinkkel közösen végeztem röntgen- és neutroindiffrakciós méréseket, valamint a geometriai analízis egy részét végző (C++ nyelven írt) számítógépes program tervezésében és kódolásában is részt vettem. E tevékenységeket, miután nem tekinthetők kizárólag saját munkának, a dolgozatban nem részletezem, belőlük tézispont sem készült.

Az értekezés öt fejezetre tagolódik. Az első fejezetben a folyadékok szerkezetének leírására alkalmas szórási és korrelációs függvények, valamint a diffrakció során mérhető mennyiségek közötti kapcsolat ismertetése mellett részletesen bemutatom a Reverse Monte Carlo módszert, kitérve a fenti merevgömbi referenciamodellre és a szimulációkból származtatható szerkezeti jellemzőkre. A második fejezet a tökéletes tetraéderekből álló molekuláris folyadékcsalád részletes szerkezetvizsgálatát tartalmazza. A harmadik és negyedik fejezetben a két torzított tetraéderekből álló folyadékcsalád szerkezeti jellemzőinek ismertetése következik. Végül az ötödik fejezet a legfontosabb eredményeket és a belőlük levonható következtetéseket foglalja össze.

## 1.1. A molekuláris folyadékok szerkezetének leírása korrelációs és szórási függvényekkel

A szerkezet kristályos anyagokban, az atomok elhelyezkedésének hosszú távú rendje miatt, néhány paraméterrel tökéletesen jellemezhető. Folyadékokban pusztán a nagyszámú atom helyének megadása nehezen áttekinthető és nehezen kezelhető adathalmazt jelentene. Ehelyett a szerkezetet az atomok eloszlásfüggvényeivel adhatjuk meg. E fizikai rendszerek teljes leírására az alábbiakban bevezetésre kerülő egy- és kétrészecske eloszlásfüggvény ismerete elengedhetetlen.

Mivel a dolgozat témája a szerkezet-meghatározás, ezért az említett függvények bevezetésénél is csak a sztatikus esetre szorítkozom [1].

A  $V$  térfogatban  $N$  atomból álló rendszer esetén, ha az  $i$ -edik atom helyvektorát  $\vec{R}_i$  jelöli, az egyrészecskes valószínűségi sűrűségfüggvény:

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \right\rangle \quad (1)$$

ahol  $\delta$  a Dirac-féle delta függvény,  $\langle \dots \rangle$  a konfigurációs vagy termikus átlag.

A kétrészecskes sűrűségfüggvény:

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{R}_j) \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{R}_i + \vec{R}_j) \right\rangle \quad (2)$$

E függvény hozható kapcsolatba a radiális eloszlásfüggvénnyel, amelynek Fourier-transzformáltja határozható meg rugalmas szórás kísérletekkel, azaz röntgen- és neutrondiffrakcióval.

A kétrészecskes sűrűségfüggvényből a sűrűséggel való leosztás után kapjuk a kétrészecskes eloszlásfüggvényt:

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)} \quad (3)$$

A 3. egyenletből, mivel homogén rendszereket vizsgálunk, amelyekben az egyrészecskes sűrűség helytől független állandó, a kétrészecskes valószínűségi sűrűség pedig csak  $\vec{r}_1$  és  $\vec{r}_2$  különbségétől függ, a kétrészecskes eloszlásfüggvény:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N\rho_0} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i + \vec{R}_j) \right\rangle \quad (4)$$

ahol  $\rho_0$  a tömbfázis átlagos sűrűsége ( $= N/V$ ),  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ .

Ha az  $i = j$  tagokat is figyelembe véve bevezetjük a  $G(\vec{r})$  függvényt:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i + \vec{R}_j) \right\rangle \quad (5)$$

majd az  $i = j$  tagot leválasztva adódik:

$$G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) + \rho_0 g(\vec{r}) \quad (6)$$

Mindkét oldal Fourier-transzformáltját véve és  $S(\vec{Q})$ -ra rendezve:

$$S(\vec{Q}) = 1 + \rho_0 \int_V [g(\vec{r}) - 1] e^{-i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (7)$$

ahol  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  a szórási vektor megváltozása.

A Fourier-transzformációt megfordítva:

$$g(\vec{r}) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int [S(\vec{Q}) - 1] e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{Q} \quad (8)$$

Mivel a folyadékok izotropok, áttérhetünk a csak a távolságtól függő, radiálisan szimmetrikus formára, vagyis  $r = |\vec{r}|$ , azaz a *radiális eloszlásfüggvényre*:

$$g(r) = \frac{n(r)dr}{4\pi\rho_0 r^2 dr} \quad (9)$$

ahol  $n(r)dr$  egy kiválasztott atomtól  $r$  távolságra lévő  $dr$  vastagságú gömbhéjban található részecskék átlagos száma,  $\rho_0$  a tömbfázis átlagos sűrűsége.

Az  $S(Q)$  és a  $g(r)$  függvényekre, izotrop esetben, a szögintegrálást elvégezve adódik:

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad \Leftrightarrow \text{FT} \quad \Leftrightarrow \quad g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (10)$$

Az atomok jól meghatározható saját térfogattal is rendelkeznek:  $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$ . A fenti egyenletekből kihasználva a normálási feltételeket leolvasható, hogy  $\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = 0$ . Rendezetlen rendszerekben nincs hosszú távú korreláció a részecskék pozíciója között:  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ , ilyenkor  $S(Q)$  szerkezeti tényező is állandó. [1]

Ha a rendszerben több különböző típusú részecske van, akkor a *parciális radiális eloszlásfüggvény (proof)* a következőképpen alakul:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r) dr}{4\pi\rho_{\beta}r^2 dr} \quad (11)$$

ahol  $n_{\alpha\beta}(r)$  egy  $\alpha$  típusú részecskétől  $r$  távolságban lévő  $dr$  vastagságú gömbhéjban elhelyezkedő  $\beta$  típusú részecskék száma,  $\rho_{\beta}$  a  $\beta$  típusú részecskék tömbfázisbeli sűrűsége. Tehát a  $g_{\alpha\beta}(r)$  megadja a lokális és a tömbi fázis átlagos sűrűségének a hányadosát az  $r$  távolságra lévő gömbhéjban.

## 1.2. Kísérleti módszerek: a neutron- és a röntgendiffrakció

Molekuláris folyadékok (a fenti) radiális eloszlásfüggvényének, mint a szerkezetet a kététest-korrelációk szintjén jellemző mennyiségnek a kísérleti meghatározására diffrakciós módszerek – elsősorban a *neutron-* és a *röntgendiffrakció* – alkalmasak. E fejezetben rámutatunk e diffrakciók során mérhető mennyiségekre és az előző fejezetben bevezetett függvények közötti összefüggésekre.

A *neutrodiffrakció* esetén a szóró részecske tulajdonságai lényegesen meghatározzák e nukleáris kölcsönhatás természetét. A neutron tömeggel ( $m=1,0087$  at), mágneses momentummal ( $-1,9132$  mag magneton), spinnel ( $1/2$ ) rendelkező töltés nélküli részecske. Ez utóbbi tulajdonsága eredményezi, hogy más részecskékkel ellentétben nem az elektronfelhőn, hanem közvetlenül a magokon szóródik. Így a sugárzás behatolási mélysége is nagyobb, mint más diffrakciós módszer esetén (röntgendiffrakció, elektrondiffrakció). Bár e mérés során nagyobb mennyiségű minta szükséges.

A kondenzált anyagok vizsgálatára termikus neutronokat használunk, mivel hullámhosszuk (kb. 1,8 Å) az atomi méretekkel összemérhető. Kis energiájuk (kb. 25 meV) az anyag roncsolásmentes vizsgálatát teszi lehetővé. Sebességük (kb. 2200m/s) nagyságrendekkel kisebb, mint a fénysebesség, ezért a nemrelativisztikus kvantummechanika törvényei alkalmazhatók rá.

A neutronszórás kísérlet során mért intenzitás az ún. *parciális differenciális hatáskeresztmetszettel*  $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)$  áll szoros kapcsolatban, amely megadja azon neutronok számát, amelyek egységnyi idő alatt a  $d\Omega$  térszögben  $dE$  energiával szóródtak. E kísérleti mennyiség energia szerinti integrálja adja a *differenciális hatáskeresztmetszetet*  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ , amely az inkohereus (nem korreláló) és a koherens (korreláló) szórás járulékok összege. [2]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\infty \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koherens}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inkohereus}} \quad (12)$$

A dolgozatban tárgyalt folyadékok többkomponensű rendszerek, így célszerű rögtön ennek megfelelően felírni a differenciális hatáskeresztmetszetet: [3]

$$\frac{1}{N} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = F_N(Q) + \sum_{\alpha} \overline{b_{\alpha}^2} c_{\alpha} \quad (13)$$

ahol  $n$  a komponensek száma,  $c_{\alpha}$  az  $\alpha$  kémiai elem koncentrációja,  $F_N(Q)$  a teljes szórásból származó szerkezeti függvény (tszszf),  $Q$  a szórás vektor értéke:  $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ , (ahol  $\lambda$  a sugárzás

hullámhossza,  $2\vartheta$  a szórás szög). Továbbá  $\overline{b_{\alpha}}$  és  $\overline{b_{\alpha}^2}$ :

$$\overline{b_{\alpha}} = \sum_k f_{k\alpha} b_{k\alpha} \quad \overline{b_{\alpha}^2} = \sum_k f_{k\alpha} b_{k\alpha}^2 \quad (14)$$

ahol  $\overline{b_{\alpha}}$  az  $\alpha$  típusú komponens átlagos koherens szórás hossza (értékeit a dolgozatban vizsgált folyadékok komponenseire az 2. táblázat tartalmazza),  $k$  az  $\alpha$  típusú komponens összes izotópján futó index,  $f_{k\alpha}$  az  $\alpha$  típusú komponens  $k$ -edik izotópjának aránya az  $\alpha$  kémiai elemen belül,  $b_{k\alpha}$  az  $\alpha$  típusú komponens  $k$ -edik izotópjának magspinre átlagolt szórás amplitúdója.

A 13. egyenletben  $F_N(Q)$  a teljes szórásból származó szerkezeti függvény (tszszf):

$$F_N(Q) = \sum_{\alpha \geq \beta} \sum_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad (15)$$

ahol  $\delta_{\alpha\beta}$  a Kronecker-delta,  $c_{\alpha}$  az  $\alpha$  típusú atom koncentrációja,  $c_{\beta}$  a  $\beta$  típusú atom koncentrációja,  $\bar{b}_{\alpha}$  az  $\alpha$  típusú atom átlagos koherens szórási hossza,  $\bar{b}_{\beta}$  a  $\beta$  típusú atom átlagos koherens szórási hossza,  $S_{\alpha\beta}(Q)$  a parciális szerkezeti függvény (más néven: parciális struktúra faktor vagy Faber-Ziman szerkezeti függvény).

Áttérve a **röntgendiffrakcióra**, a röntgensugárzás elektromágneses sugárzás, és mint ilyen, az elektronok elektromos terével hat kölcsön és ez által szóródik. A sugárzás energiája a keV-es nagyságrendbe esik (azaz több nagyságrenddel nagyobb, mint neutronok esetén). A neutrodiffrakcióhoz hasonlóan alkalmas a kondenzált anyagok vizsgálatára, mert a sugárzás hullámhossza (körülbelül 1 Å) az atomi méretekkel összemérhető.

Röntgendiffrakció esetén többkomponensű rendszerben a szórási intenzitás szórási szöggel való változása a következőképpen adható meg (vö. a neutrodiffrakcióval: 13. összefüggés) [4]:

$$\frac{dI}{d\vartheta} = n \left[ \sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}^2(Q) + F_R(Q) \right] \quad (16)$$

ahol  $n$  az atomok típusának száma,  $c_{\alpha}$  az  $\alpha$  típusú atom koncentrációja,  $f_{\alpha}(Q)$  az  $\alpha$  típusú atom szórási amplitúdója,  $F_R(Q)$  a teljes szórásból származó szerkezeti függvény (tszszf). Ha a rendszert alkotó atomok  $f_{\alpha}(Q)$  szórási amplitúdói közötti különbség nagy, akkor az  $F_R(Q)$  nagy negatív értékeket is felvehet  $Q = 0$  közelében; ez történik például a metil-jodid esetén is (ld. 24.f ábra).

A 16. egyenletből  $F_R(Q)$  a teljes szórásból származó szerkezeti függvény (tszszf):

$$F_R(Q) = \frac{\sum_{\alpha \geq \beta} \sum_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) (S_{\alpha\beta}(Q) - 1)}{\left( \sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}(Q) \right)^2} \quad (17)$$

ahol  $\delta_{\alpha\beta}$  a Kronecker-delta,  $c_{\alpha}$  az  $\alpha$  típusú atom koncentrációja,  $c_{\beta}$  a  $\beta$  típusú atom koncentrációja,  $f_{\alpha}(Q)$  az  $\alpha$  típusú atom szórási amplitúdója,  $f_{\beta}(Q)$  a  $\beta$  típusú atom

szórási amplitúdója,  $S_{\alpha\beta}(Q)$  a *parciális szerkezeti függvény* (más néven: *parciális struktúra faktor* vagy *Faber-Ziman szerkezeti függvény*).

A teljes szórásból származó szerkezeti függvény ( $F(Q)$ ) határértékei:  $\lim_{Q \rightarrow \infty} F(Q) = 0$  és  $\lim_{Q \rightarrow 0} F(Q) = -\sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 + \eta$ , ahol a  $\eta$  kompresszibilitási tag a legtöbb esetben elhanyagolható [2]. A parciális szerkezeti függvény ( $A_{\alpha\beta}(Q)$ ) határértékei:  $\lim_{Q \rightarrow \infty} A_{\alpha\beta}(Q) = 1$  és  $\lim_{Q \rightarrow 0} A_{\alpha\beta}(Q) \cong 0$ .

Mindkét diffrakció esetén a 15. egyenletben és a 17. egyenletben szereplő  $S_{\alpha\beta}(Q)$  *parciális szerkezeti függvény* és a  $g_{\alpha\beta}(r)$  *parciális radiális eloszlásfüggvény* (11. egyenlet) egymás Fourier-transzformáltjai:

$$S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$\Updownarrow$   
 FT  
 $\Updownarrow$

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (18)$$

Ily módon kapcsolat adódott egy mérhető mennyiség és az előző fejezetben megismert, a valós térben értelmezhető függvény között.

A bevezetett függvények közötti további összefüggések:

- $g(r)$  (9. egyenlet) és  $g_{\alpha\beta}(r)$  (11. egyenlet) közötti kapcsolat a neutrodiffrakció példáján [3]:

$$g(r) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (19)$$

- $S(Q)$  és  $F_N(Q)$  közötti kapcsolat a neutrodiffrakció példáján [3]:

$$S(Q) = \frac{F(Q)}{\left( \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha} \right)^2} + 1 \quad (20)$$

Egyik leglényegesebb különbség a két diffrakció között, hogy míg a röntgendiffrakcióban a szórási amplitúdó szórási hossz- ( $Q$ ) és rendszámfüggő, addig a

neutrodiffrakció analógnak tekinthető mennyisége az átlagos koherens szórási hossz  $Q$ -független, továbbá nem a rendszámától, hanem a magspintől függ. Ennek a szerkezetvizsgálat szempontjából is fontos következményei:

- Röntgendiffrakció esetén a többkomponensű rendszerekben a jelenlévő nehézatomok intenzitása elnyomja a kisebb atomoktól származót. Például a víz esetében a hidrogénatomok szórása elenyésző az oxigénatomokhoz képest, vagy a – dolgozatban is szereplő – szén-tetrakloridban a klór-klór korrelációk kapják a legnagyobb hangsúlyt.
- Neutrodiffrakció esetén nem csak elemenként, hanem egy adott kémiai elem különböző izotópjainak is nagyon eltérőek lehetnek a koherens szórási hosszai. Ez teszi lehetővé neutrodiffrakció esetén az ún. izotóp-helyettesítéses módszert, amely néhány kivételes esetben elvezethet a parciális radiális eloszlásfüggvények meghatározásához kétkomponensű rendszerekben [5].
- Eltérő az információ-tartalmuk, amely miatt egymás hatékony kiegészítő módszereivé váltak.

Továbbá, az 1. táblázatban összefoglaló összehasonlítás található a neutron- [6] és a röntgendiffrakció [7] alapvető tulajdonságairól, a folyadékok szerkezetvizsgálatának szempontjából.

<i>Tulajdonság</i>	<i>Röntgendiffrakció</i>	<i>Neutrodiffrakció</i>
A kölcsönhatás	elektromágneses	nukleáris
A szórócentrumok	elektronok elektromos tere	atommagok
Atomi szórási tényezők $Q$ -függése	van	nincs
Izotópeffektus	nincs	van
Abszorpció	nagymértékű	kismértékű
A mérőeszköz	laboratóriumi vagy központi forrás (szinkrotron)	csak központi forrás (reaktor vagy részecskegyorsító)
Hasznos hullámhossztartomány	0,5-1,4 Å	0,5-2 Å (reaktor) 0,1-5 Å (gyorsító)
Elérhető $Q$ -tartomány	0,2-25 Å <sup>-1</sup>	0,2-25 Å <sup>-1</sup> (reaktor) 0,1-50 Å <sup>-1</sup> (gyorsító)
Mérendő minta	kis mennyiség	g-os nagyságú
Szóródó részecskék fluxusa	nagy	kicsi
Kiértékelés problémái	gyorsan csökkenő intenzitás, Compton-szórás	inelasztikus szórás

1. táblázat: A neutron- és a röntgendiffrakció néhány jellemzője

### 1.3. Molekuláris folyadékok vizsgálata fordított Monte Carlo számítógépes szimulációval

#### 1.3.1. A Reverse Monte Carlo módszer alapjai

A Reverse Monte Carlo (RMC) módszer minden eddiginél részletesebben teszi lehetővé a vizsgált rendszerek, esetünkben molekuláris folyadékok szerkezetének leírását megbízható kísérleti (neutron- és röntgendiffrakciós) adatok ismeretében. Célja olyan háromdimenziós részecskekonfigurációk létrehozása, amelyek konzisztensek a diffrakciós mérések eredményével.

Az RMC algoritmus a hasonló a Metropolis Monte Carlo (MMC) módszerhez [8], de míg az MMC programok intermolekuláris potenciálfüggvények felhasználásával állítják elő a részecskekonfigurációt, addig az RMC a teljes szórásból származó szerkezeti függvényből határozza meg ezt.

Az RMC módszer algoritmus a következő (bővebben ld. [9], [10]):

1. Vesz egy  $N$  atomból álló cellát, a továbbiakban ezt nevezzük szimulációs doboznak. A doboz élhosszát az atomi sűrűség határozza meg. Az atomok helyzete kezdetben teljesen véletlenszerű is lehet.
2. E konfigurációból a *11. képlet* szerint kiszámítja a parciális radiális eloszlásfüggvényeket  $(g_{\alpha\beta}(r))$ .
3. A parciális radiális eloszlásfüggvényeket  $(g_{\alpha\beta}(r))$  Fourier transzformálja, így megkapva a parciális szerkezeti függvényeket  $(S_{\alpha\beta}(Q))$  (ld. *18. összefüggés*).
4. E parciális szerkezeti függvények  $(S_{\alpha\beta}(Q))$  felhasználásával kiszámítja a teljes szórásból származó szerkezeti függvényt  $(F^{SZ}(Q))$ . A mennyiség felső indexében megjelenő „SZ” a számításból adódó értékre utal. Az RMC program nagy előnye többek között, hogy a neutron- és röntgendiffrakciós eredményeket ugyanúgy tudja kezelni, de ezekre eltérően kell számítani neutrodiffrakció esetén ld. *15. összefüggés*  $(F_N(Q))$ , valamint *17. összefüggés*  $(F_R(Q))$  röntgendiffrakció esetén.

5. A következő lépésben meghatározza ez utóbbi számolt érték  $(F^{SZ}(Q))$  és a kísérletileg mért  $tszszf(F^K(Q))$  különbségét. A felső indexben megjelenő „K” a kísérletből származó értékre utal. Ezután előállítja a következő összeget:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(F^{SZ}(Q_i) - F^K(Q_i))^2}{\sigma^2(Q_i)} \quad (21)$$

ahol az összegzés az összes mérési pontra történik;  $\sigma$  a mérési hibához köthető kontroll paraméter. Így adódik  $\chi_{régi}^2$ .

6. Elvégzi egy atom véletlenszerű elmozdítását, amelynek maximális értékét be lehet állítani. Ha a két atom közelebb van egymáshoz, mint egy előre meghatározott (*cut-off*) távolság (ld. 1.3.2. fejezet), akkor a lépést elveti, egyébként elfogadja. Az így keletkezett új konfigurációra szintén kiszámítja a  $g_{\alpha\beta}(r)$ , az  $S_{\alpha\beta}(Q)$ , az  $F^{SZ}(Q)$  függvényeket és az új  $\chi^2$  értéket, ez lesz  $\chi_{új}^2$ .
7. Ha  $\chi_{új}^2 < \chi_{régi}^2$ , akkor a mozdítást azonnal elfogadjuk; ha  $\chi_{új}^2 > \chi_{régi}^2$ , akkor a mozdítást  $\exp\left(-\frac{(\chi_{új}^2 - \chi_{régi}^2)}{2}\right)$  valószínűséggel fogadjuk el.
8. Ezután addig ismétljük az eljárást a 6. lépéstől (vagyis újabb mozdítás következik), amíg a  $\chi^2$  elér egy minimális értéket (ez függ a  $\sigma$  paraméter értékétől is), amely körül oszcillálni fog. Ekkor megkaptunk egy, a kísérleti eredménnyel konzisztens konfigurációt.

### 1.3.2. A kiindulási konfiguráció, avagy a merevgömbi referenciarendszer előállítása

Első lépésként minden egyes RMC számítás esetén szükséges egy megfelelő kiindulási konfigurációt előállítani. Esetünkben e rendszerekre a következő irányelveknek kell teljesülnie:

1. A szimulációs dobozban található részecskék száma fogja meghatározni a szimulációs doboz méretét úgy, hogy az a valós folyadék sűrűségének megfelelően. (Ily módon meghatározza azt a távolságot is, amin belül a rendszert jellemző mennyiségek kiszámolhatók.)
2. A két atom közötti legkisebb távolságot (*cut-off*) úgy választjuk meg, hogy az atomok (esetleges) átfedését megakadályozzuk. A szimuláció során az elmozdítást csak akkor fogadja el az algoritmus, ha az atom az új helyén sem lesz közelebb a

megadott távolságnál a másik atomhoz. A *cut-off* távolságokat lényegében a molekulák mérete határozza meg. Például a  $\text{CCl}_4$  esetén ezek az értékek eltérnek a többi  $\text{XCl}_4$  folyadékokétól, mivel figyelembe vettük, hogy a C atom kisebb, mint a többi X atom.

A *cut-off* intermolekuláris paraméter, amelynek a vizsgált folyadékokra vonatkozó értékeit a 9., 11., 14. táblázatok tartalmazzák.

3. A szimulációk során ún. flexibilis molekulákat használunk, ami azt jelenti, hogy a molekulákat az őket alkotó atomokkal, valamint ezen atomok meghatározott kötéstávolságával adjuk meg, továbbá megengedjük a kötéstávolságok meghatározott értékek közötti változását. (A továbbiakban ezt *fnc*-nek („fixed neighbour constraints”), vagy flexibilis molekulák konstrukciójának nevezzük, ld. [10-12].)

Az *fnc* intramolekuláris paraméter, amelynek a vizsgált folyadékokra vonatkozó értékeit a 9., 11., 14. táblázatok tartalmazzák.

Végeredményben a szimulációs dobozban olyan flexibilis molekuláink lesznek, amelyeknek atomjai egymással ütköző gömböknek tekinthetők. Így az atomok/molekulák által kiszorított térfogat hatását lehet tanulmányozni.

A továbbiakban ezeket a fenti három tulajdonsággal rendelkező rendszereket Merevgömbi Referencia (MGR) rendszereknek (vagy modelleknek) nevezem. Az a speciális RMC szimuláció, amely nem tartalmaz diffrakciós adatot, csak a fenti konstrukció jellemzi, a Merevgömbi Referencia (MGR) szimuláció.

Az MGR rendszer lehetővé teszi, hogy megtudjuk, milyen mértékben helytálló a merevgömbi modell a vizsgált folyadékok szerkezetének leírására, illetve, hogy mekkora a diffrakciós adatok információ-tartalma ezen egyszerű (MGR) modellhez képest.

Tehát a kiindulási konfiguráció és egyben referenciarendszer előállítása a következőképpen történt:

1. Első lépésként elhelyezzük a molekula-középpontokat a szimulációs dobozban. Ezek véletlenszerű elrendezését a *random* nevű programmal végeztük.
2. A *moveout* programmal úgy eltávolítottuk az atomokat egymástól, hogy ne fedjék át egymást.
3. Az *addatom* programmal minden X (központi) atomhoz a megfelelő négy ligandum atomot a megfelelő flexibilis kötéstávolságokkal adtuk hozzá.

4. Még előfordulhat, hogy nem minden egyes atompár között a kívánt távolság (*cut-off*) adódott, ezért szükséges lehet egy olyan speciális (diffrakciós adatok nélküli) RMC szimulációt futtatni, amely az egyes atomok közötti megfelelő távolságokat eredményezi. (Ezt nevezzük MGR szimulációnak, ld. fentebb.)
5. Ily módon előálltak a további szimulációkban kiindulási konfigurációként használt részecskekonfigurációk.

Az első három lépés során használt programok (*random*, *moveout*, *addatom*) a WinNFLP programcsomag [108] részei. Az MGR futás (akár kiindulási konfiguráció előállítás, akár referenciatfutás) az RMC++ [108] programmal történik.

### 1.3.3. Az RMC szimulációk részletei

A fenti módon előállított kiindulási konfigurációkhoz a diffrakciós adat hozzáadása után az 1.3.1. fejezetben leírtak szerinti RMC algoritmus kerül elvégzésre az RMC++ [108] programmal.

Az *fnc*-k, amelyek a molekula-szerkezetet határozzák meg az RMC modellezés folyamán, kristallográfiai ill. gázfázisú elektrondiffrakciós adatokból, az irodalomból származnak. A végül sikeresnek bizonyult (és a vonatkozó táblázatokban bemutatott) tolerancia-értékeket hosszas próbaszámítások során (gyakorlatilag próba-hiba alapon) finomítottuk. A *cut-off* paraméterek megválasztásakor szintén irodalmi adatokra támaszkodunk: a kristályos szerkezetekben megjelenő intermolekuláris távolságok, vagy ezek hiányában a kovalens atomrádiuszok legtöbbször jó kiindulási alapnak bizonyultak. A végső értékekhez, hasonlóan az *fnc*-khez, próbaszámításokkal jutottunk. E próbaszámítások a kísérleti adatokkal való egyezés jóságát, a molekulák szerkezetének a lehető legkisebb torzítás melletti megtartását és a lehető leggyorsabb konvergenciát voltak hivatottak optimalni.

A fentiek értelmében a konkrét futási paraméterek (atomi sűrűség, *cut-off* értékek, *fnc* határok) minden folyadék esetében megegyeznek az RMC és az MGR szimulációkban. Ezeket az értékeket célszerűbbnek tartottam közvetlenül az eredmények ismertetése előtt megadni, ld. 9., 11., 14. táblázatokat.

A  $\sigma$  paraméter befolyásolja az elfogadott lépések számát, vagyis növelésével nőni fog az elfogadott konfigurációk száma, így lehetőséget ad a  $\chi^2$ -nek egy lokális minimumból történő kimozdítására, ha ez szükségessé válik. A dolgozatban a  $\sigma(Q)$  minden esetben  $Q$ -független volt, mert a mérési adatok nem követelték meg a szórási változótól függő értékek

használatát. Kiindulásként – az évek során szerzett tapasztalatok alapján – 0.005-öt választottam, amely értéket a futási tapasztalatok (illeszkedés jósága; konvergencia gyorsasága; megkísérelt/elfogadott lépések aránya) alapján módosítottam, amennyiben erre szükség volt.

A szimulációból származó szórási függvények általában több millió elfogadott (atomi) mozdítás után eredményezték a mért szórási függvényeket. Az eljárás során az elfogadási arányok (elfogadott mozdítások/generált mozdítások) körülbelül 0,1 és 0,4 között változtak.

Minden esetben különböző kezdeti véletlen részecske-eloszlásból indított futások eredményezte különböző egymástól független konfigurációk vizsgálata történt. Azt is ellenőriztem, hogy a különböző futásokból kapott különböző konfigurációk ugyanolyan geometriai jellemzőit adják vissza az adott folyadéknak.

#### 1.3.4. Súlyfaktorok

A különböző diffrakciós mérések (ahogyan azt az 1.2. fejezetben is láttuk, az eltérő szórási folyamat és a különböző szóró részecskék tulajdonságaiból adódóan) eltérő információ-tartalmuk miatt válhatnak egymás hatékony kiegészítő módszereivé. Más szóval azt is mondhatjuk, hogy ugyanazokat az atomokat a két mérési módszer eltérő mértékben „látja”. Ezt tükrözik például a parciális szerkezeti függvények (amelyek a parciális radiális eloszlásfüggvények Fourier transzformáltjai) szórási együtthatói (súlyfaktorai), amelyek azt mutatják meg, hogy mely korrelációk milyen mértékben szerepelnek a neutron-, illetve a röntgendiffrakciós mérésből származó *tszszf*-ekben (ld. 15. és 17. egyenletek).

E hozzájárulás mértékét a kétféle mérés esetén különbözőképpen kaphatjuk meg. A **neutrodiffrakció** e speciális  $W_{ij}$  „súlyfaktorai” (hiszen arról nyújtanak információt, hogy mely párkorrelációk milyen súllyal szerepelnek az adott diffrakciós adatban) a  $(Q)$  szórási vektortól függetlenek, így a következő képletekkel számolhatók:

$$\text{➤ Ha } i=j \quad \omega_{ii} = c_i^2 \bar{b}_i^2 \quad \text{és} \quad W_{ii} = \frac{\omega_{ii}}{\sum_{i,j=1}^{i,j=n} \omega_{ij}} \quad (22)$$

$$\text{➤ Ha } i \neq j \quad \omega_{ij} = 2c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j \quad \text{és} \quad W_{ij} = \frac{\omega_{ij}}{\sum_{i,j=1}^{i,j=n} \omega_{ij}} \quad (23)$$

ahol  $n$  a komponensek száma,  $i$  és  $j$  a komponensek típusa,  $c_i$  az  $i$  típusú atom koncentrációja,  $\bar{b}_i$  az  $i$  típusú atom átlagos koherens szórási hossza,  $c_j$  és  $\bar{b}_j$  hasonlóan a  $j$  típusú atomra.

A 2. táblázatban közöljük a vizsgált folyadékokban előforduló egyes atomok átlagos koherens szórási hosszát:

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>
6,646 fm	4,1491 fm	8,185 fm	-0,382 fm	-3,438 fm
<b>Sn</b>	<b>D</b>	<b>I</b>	<b>Br</b>	<b>Cl</b>
6,225 fm	6,671 fm	5,28 fm	6,795 fm	9,577 fm

**2. táblázat:** Az átlagos koherens szórási hosszak

Lényeges, hogy az átlagos koherens szórási hossz bár a szórási vektortól (továbbá a rendszámától) nem függ, de a magspintől igen. Ezért (a neutrondiffrakciós mérések során) a hidrogén-tartalmú folyadékok esetén egy inkoherens szórási járulék is megjelenik. A probléma megoldását vagy a nyaláb polarizációja vagy a minták deuterizálása jelenti; mi ez utóbbit választottuk.

A 3.-5. táblázatok a 22. és 23. összefüggésekkel számolt neutrondiffrakciós súlyfaktorokat tartalmazzák a vizsgált folyadékokra. Az  $XCl_4$  folyadékcsalád (3. táblázat) esetén a Cl-Cl párkorreláció súlyfaktora lényegesen nagyobb, mint a másik két párkorrelációé (X-X, X-Cl). Tehát a neutrondiffrakciós mérés esetén a Cl-Cl párkorreláció a legmeghatározóbb. A  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  X-Cl súlyfaktorainak negatív értékei a Ti és a V negatív koherens szórási hosszából adódnak.

$W_{ij}^N$	$W_{X-X}$	$W_{X-Cl}$	$W_{Cl-Cl}$
$CCL_4$	0,0218	0,2520	0,7262
$SiCl_4$	0,0096	0,1766	0,8138
$GeCl_4$	0,0310	0,2901	0,6789
$TiCl_4$	0,0097	-0,2166	1,2069
$VCl_4$	0,0001	-0,0204	1,0203
$SnCl_4$	0,0195	0,2405	0,7400

**3. táblázat:** A neutrondiffrakciós súlyfaktorok az  $XCl_4$  típusú folyadékokra

A  $CXY_3$  folyadékcsalád esetén (4. táblázat) a nagyobb számban előforduló (Y típusú) ligandum párkorrelációinak hozzájárulása jelentősebb. Ezek (a C-Y, az X-Y és az Y-Y) közül is kiemelkedő az Y-Y párkorreláció, vagyis a neutrondiffrakció a legtöbb információt a kloroform és a bromoform esetén a klórokról illetve a brómokról, míg a metil-jodidra a hidrogénekről (azaz deutériumokról) nyújtja.

$W_{ij}^N$	$W_{C-C}$	$W_{C-X}$	$W_{C-Y}$	$W_{X-X}$	$W_{X-Y}$	$W_{Y-Y}$
$CHBr_3$	0,03889	0,07807	0,23855	0,03918	0,23945	0,36586
$CHCl_3$	0,02499	0,05015	0,21600	0,02517	0,21681	0,46688
$CHI_3$	0,04330	0,06880	0,26078	0,02733	0,20718	0,39262

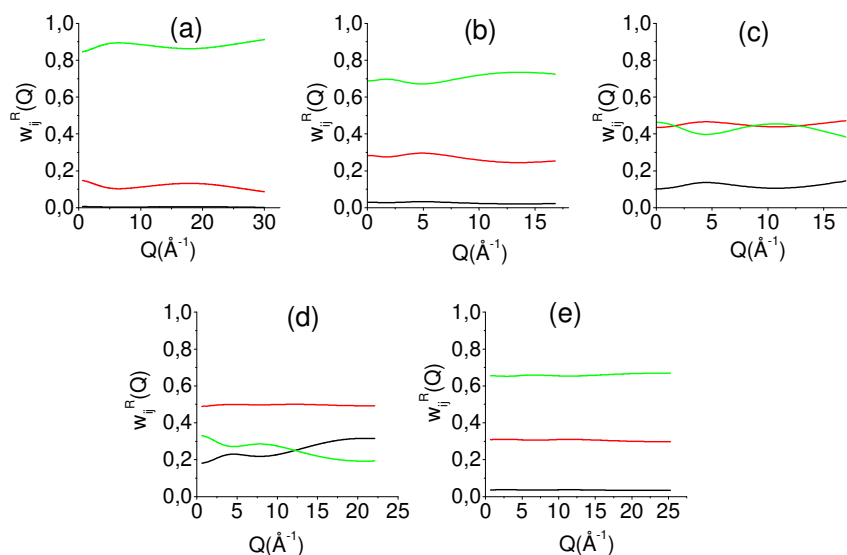
4. táblázat: A neutrondiffrakciós súlyfaktorok a  $CXY_3$  típusú folyadékokra

A  $CH_2Y_2$  ( $Y = Cl, Br, I$ ) folyadékokra (5. táblázat) a legnagyobb súllyal a ligandum-ligandum párkorrelációk rendelkeznek, közülük is a H-Y párkorreláció a legjelentősebb.

$W_{ij}^N$	$W_{C-C}$	$W_{C-H}$	$W_{C-Y}$	$W_{H-H}$	$W_{H-Y}$	$W_{Y-Y}$
$CH_2Cl_2$	0,02883	0,11576	0,16618	0,11618	0,33359	0,23946
$CH_2Br_2$	0,03918	0,15729	0,16022	0,15787	0,32162	0,16381
$CH_2I_2$	0,04734	0,19005	0,15042	0,19074	0,30194	0,11951

5. táblázat: A neutrondiffrakciós súlyfaktorok a  $CH_2Y_2$  típusú folyadékokra

**Röntgendiffrakciónál** e súlyfaktorokért részben az atomi szórási tényezők felelősek (17. összefüggés), amelyek erősen  $Q$ -függők, így e súlyfaktorok is  $Q$ -függők lesznek, ezért az RMC algoritmus a modellezés során egy külön fájlból olvassa be őket. Az  $XCl_4$  folyadékcsaládra vonatkozó röntgendiffrakciós súlyfaktorok (a szórási vektor függvényében, lásd 1. ábra) az egyes családtagokra jól láthatóan különböznek egymástól.



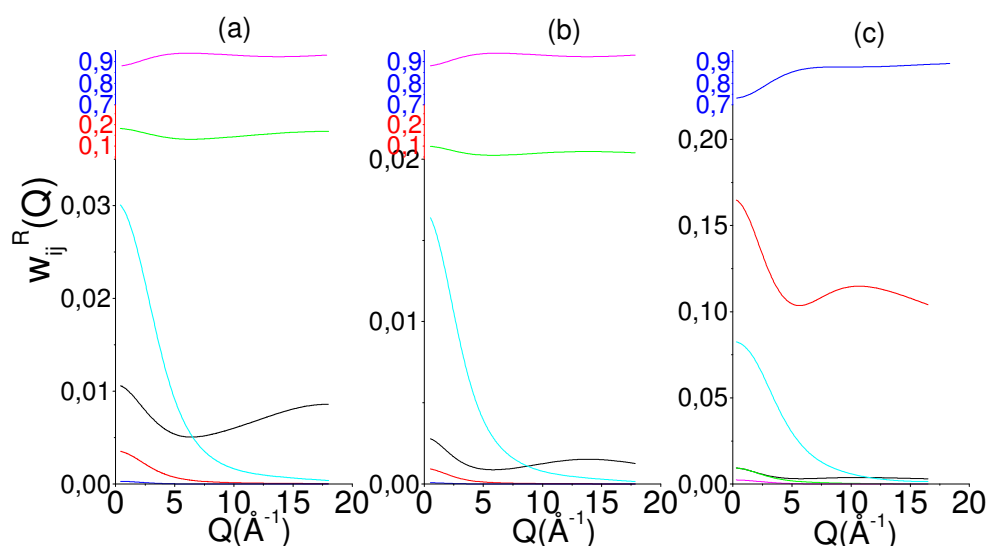
1. ábra: A röntgendiffrakciós súlyfaktorok az  $XY_4$  folyadékokra. (a)  $CCl_4$ ; (b)  $SiCl_4$ ; (c)  $GeCl_4$ ; (d)  $SnCl_4$ ; (e)  $SnI_4$ . Fekete vonal:  $W_{X-X}$ ; piros vonal:  $W_{X-Cl}$ ; zöld vonal:  $W_{Y-Y}$ .

A  $\text{CCl}_4$ , a  $\text{SiCl}_4$  és az  $\text{SnI}_4$  esetén az Y-Y (ligandum-ligandum) párkorreláció súlyfaktora lényegesen nagyobb, mint a másik két (az X-X és az X-Y) párkorrelációé. Az X-X párkorreláció súlyfaktora mindhárom esetben igen kicsi. Tehát a két legkisebb központi atomú  $\text{XCl}_4$  folyadékokra mindkét diffrakciós mérésnél a Cl-Cl párkorreláció súlya dominál.

A  $\text{GeCl}_4$  esetén is a legkisebb súlya a Ge-Ge párkorrelációnak van. Viszont a Ge-Cl valamint a Cl-Cl párkorrelációk súlyfaktorainak nagysága szinte azonos. Tehát e folyadék esetén is mindkét diffrakciós mérésnél a Cl-Cl párkorreláció meghatározó, de már nem feledkezhetünk meg a röntgendiffrakció esetén a Ge-Cl párkorrelációról sem.

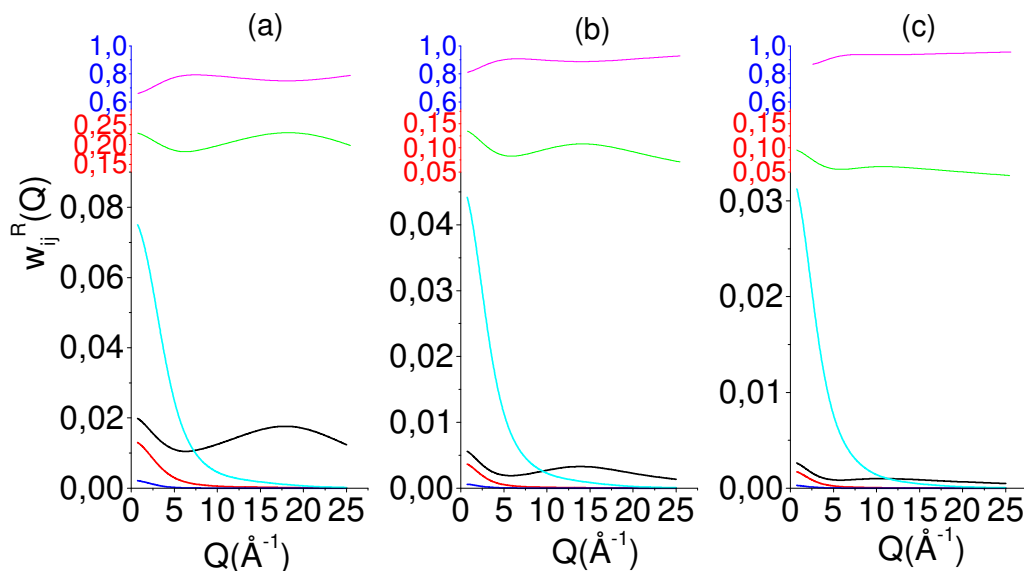
Az  $\text{SnCl}_4$  esetén, a többiekétől (a  $\text{CCl}_4$ , a  $\text{SiCl}_4$ , a  $\text{GeCl}_4$  és az  $\text{SnI}_4$ ) eltérő módon, az X-Cl a legjelentősebb és az Sn-Sn, valamint a Cl-Cl párkorreláció súlyfaktora azonos nagyságrendű. Vagyis míg a röntgendiffrakció az előző folyadékoknál nagyrészt a klórokról hordozott információt, addig az  $\text{SnCl}_4$  esetén már a központi atomokat is nagyobb mértékben „látja”.

A 2. ábra ( $\text{CXY}_3$ ) és a 3. ábra ( $\text{CH}_2\text{Y}_2$ ) a torzított tetraédes molekulákból álló folyadékcsaládokra mutatja a röntgendiffrakciós súlyfaktorokat, szintén a szórási vektor függvényében. (Ahogy az ábrákon látható, bizonyos súlyfaktorok között nagyságrendnyi különbség van, ennek megfelelően történt az y tengely bizonyos tartományonként eltérő skálabeosztása.)



**2. ábra:** A röntgendiffrakciós súlyfaktorok a  $\text{CXY}_3$  típusú folyadékokra. (a)  $\text{CHCl}_3$ ; (b)  $\text{CHBr}_3$ ; (c)  $\text{CHI}_3$ . Fekete vonal:  $W_{\text{C-C}}$ ; piros vonal:  $W_{\text{C-X}}$ ; zöld vonal:  $W_{\text{C-Y}}$ ; sötétkék vonal:  $W_{\text{X-X}}$ ; világoskék vonal:  $W_{\text{X-Y}}$ ; lila vonal:  $W_{\text{Y-Y}}$ .

Jól látható, hogy a jóval nagyobb rendszámú ligandumok (Cl, Br, I) párkorrelációi dominálnak ezekben a rendszerekben. Kiemelkedően magas arányban vannak jelen a Cl-Cl (metilén-klorid, kloroform), a Br-Br (metilén-bromid, bromoform) és az I-I (metilén-jodid, metil-jodid) párkorrelációk.



**3. ábra:** A röntgendiffrakciós súlyfaktorok a  $\text{CH}_2\text{Y}_2$  típusú folyadékokra. (a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (b)  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ; (c)  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . Fekete vonal:  $W_{\text{C-C}}$ ; piros vonal:  $W_{\text{C-H}}$ ; zöld vonal:  $W_{\text{C-Y}}$ ; sötétkék vonal:  $W_{\text{H-H}}$ ; világoskék vonal:  $W_{\text{H-Y}}$ ; lila vonal:  $W_{\text{Y-Y}}$ .

#### 1.4. A Reverse Monte Carlo modellezésből kapott részecske-konfigurációk elemzése

(azaz „A” szerkezet jellemzése a számításokat követően)

##### 1.4.1. A parciális radiális eloszlásfüggvények, azaz a kétrészecske korrelációk

Az RMC szimuláció során előálló (a diffrakciós mérésekkel konzisztens) részecskekonfigurációból elsőként a parciális radiális eloszlásfüggvényeket (*proof*) (ld. 1.1. fejezet) számoljuk ki. E függvények fontos információt hordoznak a folyadékszerkezetről, úgymint a molekulán belüli kötéstávolságról (intramolekuláris csúcs), a különböző molekulához tartozó atomok közötti korrelációkról (intermolekuláris tartomány) és hosszú

távú rendezettség hiányában főleg csak az első koordinációs héjról (az első intermolekuláris maximumot követő minimumig). A számítás az RMC++ [108] programmal történt.

#### 1.4.2. A koordinációs szám

Az  $n_{\alpha\beta}(r)$  koordinációs szám azt adja meg, hogy egy  $\alpha$  típusú atomot az  $r$ -rel meghatározott távolságban átlagosan hány  $\beta$  típusú atom vesz körül.

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_0 \int_0^r g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (24)$$

ahol  $\rho_0$  a tömbi sűrűség,  $g_{\alpha\beta}(r)$  a parciális radiális eloszlásfüggvény. A számítást a WinNFLP programcsomag *Neigh* programjával [108] végeztem el.

#### 1.4.3. A háromrészeske-korrelációk: Szögeloszlások

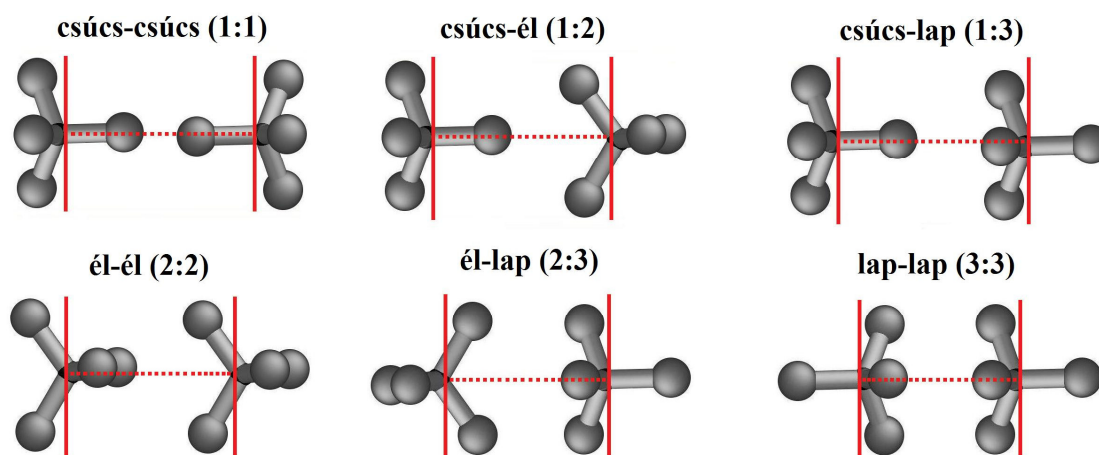
A szimulációk végén kapott konfigurációk felhasználásával lehetőségünk nyílik a parciális radiális eloszlásfüggvények mintájára, azokon túlmutatóan, háromtest korrelációs függvényeket definiálni [11, 12]. A molekulán belüli, illetve a molekulák közötti lokális szimmetriák jellemezhetőek (tetszőleges) három részecske/atom által meghatározott két vektor bezárta szög koszinuszával. Az így definiált  $B_{\alpha\beta\gamma}(\cos\Theta)$  egy  $\beta$  típusú részecskére jutó olyan kötésszögek számát adja meg, amelyek a  $\cos\Theta$  és  $\cos\Theta + \Delta\cos\Theta$  közötti intervallumba esnek, középpontjukat a  $\beta$  részecske, míg szárait az  $\alpha$  és  $\gamma$  típusú részecskék jelölik ki. Az így definiált szögeloszlás-függvényeket az általunk megadott távolságokon belül számoljuk ki. Így a megfelelő távolságok megadásával mind a molekulán belüli kötésszögek eloszlása, mind a molekulák közötti szögeloszlások egyaránt meghatározhatók. A számítást a WinNFLP programcsomag *Triplets* programjával [108] végeztem el.

#### 1.4.4. Magasabb rendű korrelációk: Orientációs korrelációk

Mivel a vizsgált rendszerek folyadékok, a rövid távú korrelációk szerepe meghatározó. Különösen fontos a molekulák egymáshoz viszonyított (relatív) elrendeződése. Például az  $XY_4$  típusú folyadéksalád orientációs korrelációinak leírásánál a fő problémát az okozza, hogy nincs a folyadékot alkotó molekuláknak kitüntetett (szimmetria)tengelye. Ám egy friss tanulmány [68] nyomvonalán elindulva, egy igen szemléletes megközelítéssel lehetővé válik a molekulák elhelyezkedésének felderítése. Így a szerkezet teljes feltérképezéséhez (*proof*-ek

és a szögeloszlás-függvények mellett) nagymértékben hozzájárulhatnak ezen újszerű orientációs korrelációs függvények.

Az alapgondolat a következő: vegyünk két tetraéder alakú molekulát, állítsunk egy-egy síkot úgy, hogy áthaladjanak az egyik, illetve a másik molekula központi atomján. A síkok közé eső ligandumok száma egyértelműen meghatározza a két vizsgált molekula orientációját. Például, ha mindkét molekulától egy-egy ligandum esik a két sík közé, akkor az 1:1, azaz csúcs-csúcs, vagy ha az egyik molekulától egy, a másiktól két ligandum, akkor csúcs-él (1:2) orientációról beszélünk. A további csoportok rendre, ahogyan a 4. ábrán láthatók: csúcs-lap (1:3), él-él (2:2), él-lap (2:3), lap-lap (3:3).



4. ábra: A hat orientációs csoport az  $XY_4$  típusú folyadékokra

Itt jegyezzük meg, hogy a fenti osztályozás során nem játszik szerepet a kötések által bezárt szög. Például az 1:1 és az 1:3 valamint a 3:3 csoportok esetén nem szükséges, hogy a C-Cl kötések egymással párhuzamosak legyenek.

Ha az összes lehetséges molekulapárra elvégezzük ezt a katalogizálást, majd a molekula-középpontok távolságának függvényében ábrázoljuk, akkor egy olyan távolságfüggő gyakoriságot kapunk, amely azt mondja meg, hogy a vizsgált konfigurációban, adott molekula-középpont – molekula-középpont távolság(ok)nál a hat fenti csoport közül melyik a legjellemzőbb. Az így bevezetett orientációs korrelációs függvények hasonló szerepet játszanak, mint a parciális radiális eloszlásfüggvények, hiszen közvetlen információt szolgáltatnak, csak nem az atomok, hanem a molekulák elhelyezkedéséről.

A jellemző orientációs elrendeződések hat csoportba osztása kifejezetten a már említett tökéletes tetraéderes molekulákból álló folyadékok esetére készült, mint amilyen a  $CCl_4$  is.

Vagyis olyan folyadékokra, amelyeknek molekulái nem rendelkeznek kitüntetett szimmetriatengellyel vagy egyéb viszonyítási tengellyel. Viszont ez már nem mondható el az általam vizsgált másik két anyagsoporról ( $CXY_3$ ,  $CH_2Y_2$ ). Ettől függetlenül, ha minden ligandumot azonosnak tekintünk, a fenti megközelítés alkalmazható e folyadékokra is. Ily módon lehetőségünk nyílik ezen egyszerű hat csoport útján összehasonlítani az  $XY_4$ , a  $CXY_3$  és a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládokat és nyomon követni e folyadékokat alkotó molekulák fokozatos torzulásának a folyadékszerkezetre gyakorolt hatásait.

Másrészt, ha megkülönböztetjük a ligandumokat, akkor a  $CXY_3$  típusú folyadékokra 21 alcsoport, míg a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra 28 alcsoport adódik. Ezeket a 6. és 7. táblázat tartalmazza. E folyadékokra ilyen részletes szerkezetanalízis eddig nem készült.

1:1		1:2		2:2		1:3		2:3		3:3	
<i>csúcs-csúcs</i>		<i>csúcs-él</i>		<i>él-él</i>		<i>csúcs-lap</i>		<i>él-lap</i>		<i>lap-lap</i>	
Y	Y	Y	Y,Y	Y,Y	Y,Y	Y	Y,Y,Y	Y,Y	Y,Y,Y	Y,Y,Y	Y,Y,Y
Y	X	X	Y,Y	Y,Y	Y,X	X	Y,Y,Y	Y,X	Y,Y,Y	Y,Y,Y	Y,Y,X
X	X	Y	Y,X	Y,X	Y,X	Y	Y,Y,X	Y,Y	Y,Y,X	Y,Y,X	Y,Y,X
		X	Y,X			X	Y,Y,X	Y,X	Y,Y,X		

6. táblázat: Az orientációs korrelációk 21 alcsoportja a  $CXY_3$  folyadékok esetén

1:1		1:2		2:2		1:3		2:3		3:3	
<i>csúcs-csúcs</i>		<i>csúcs-él</i>		<i>él-él</i>		<i>csúcs-lap</i>		<i>él-lap</i>		<i>lap-lap</i>	
H	H	H	H,H	H,H	H,H	H	H,H,Y	H,H	H,H,Y	H,H,Y	H,H,Y
H	Y	H	H,Y	H,H	H,Y	H	H,Y,Y	H,H	H,Y,Y	H,H,Y	Y,Y,H
Y	Y	H	Y,Y	H,H	Y,Y	Y	H,H,Y	H,Y	H,H,Y	Y,Y,H	Y,Y,H
		Y	H,H	H,Y	H,Y	Y	H,Y,Y	H,Y	H,Y,Y		
		Y	H,Y	H,Y	Y,Y			Y,Y	H,H,Y		
		Y	Y,Y	Y,Y	Y,Y			Y,Y	H,Y,Y		

7. táblázat: Az orientációs korrelációk 28 alcsoportja a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra

E megközelítés előnyei:

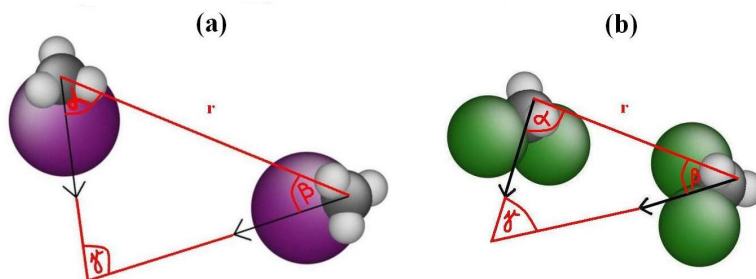
1. Az RMC szimuláció eredményezte, a diffrakciós mérésekkel konzisztens háromdimenziós részecskekonfigurációkból a fent említett konstrukció (egy általunk írt program segítségével [86, S1, S2, S3]) könnyen számolható.
2. Minden egyes molekulapár a fent megadott hat csoport valamelyikébe egyértelműen besorolható.
3. Emellett a hat csoport könnyen vizualizálható, hiszen egyszerű geometriai objektumok (csúcs, él, lap) hat lehetséges kombináció párja.
4. A korábban e rendszerekre felállított modellek (ezekről a 2.1. fejezetben még bővebben esik szó), mint például az „Apollo-modell” [22], beleilleszthetők az általunk bevezetett osztályozásba, így megadja az összehasonlíthatóság lehetőségét.
5. Minden olyan folyadékra (rendszerre) alkalmazható, amely tetraédes molekulákból áll, függetlenül a folyadékot alkotó molekulák ligandumainak típusától.
6. Lehetőséget nyújt molekuladinamikai [68], Monte Carlo, vagy akár az általunk használt MGR szimulációból származó (ez utóbbiban a teljesen véletlenszerűen elhelyezkedő) molekulák orientációjának meghatározására és így a valós folyadékra jellemző orientációkkal való összevetésére.

#### 1.4.5. Magasabb rendű korrelációk II: A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi

Bár a fenti megközelítés számos előnye nyilvánvaló, nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy a torzított tetraédes molekulákból álló folyadékok rendelkeznek dipólus momentummal (10. és 13. táblázatok), amelyet az előző fejezetben bevezetett függvényeknél nem vettünk figyelembe. Emiatt egy másfajta ábrázolásmód is kézenfekvőnek adódik.

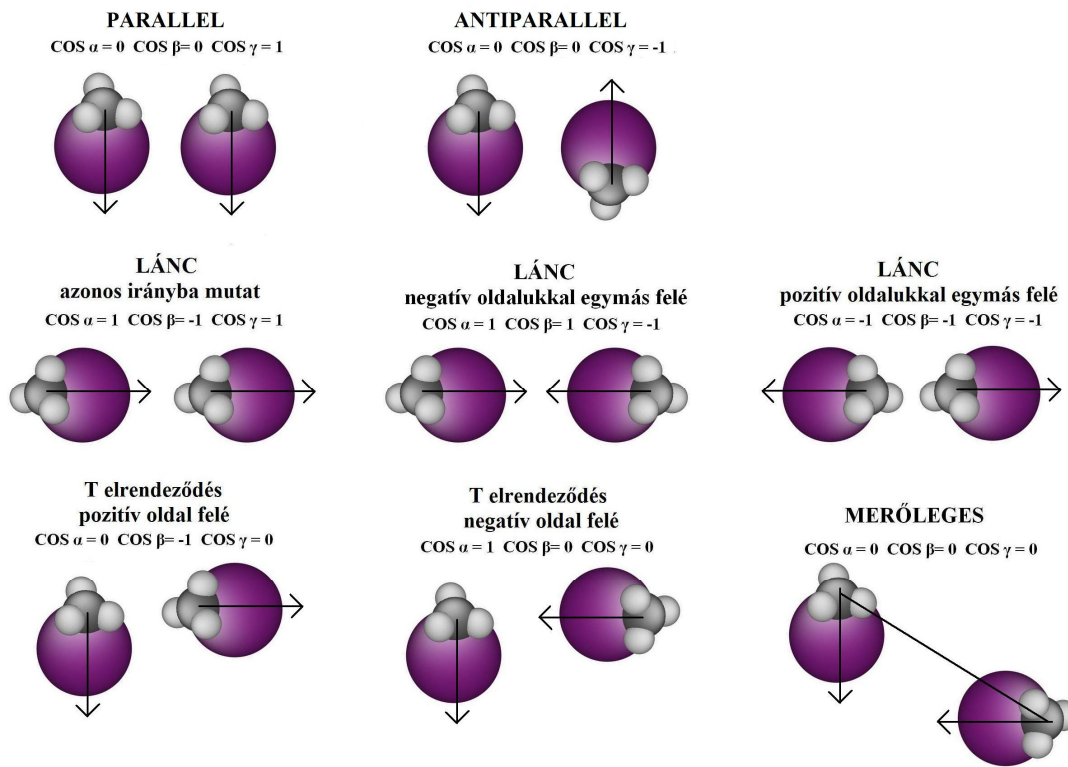
Válasszuk úgy a kitüntetett tengelyeket, hogy a dipólus momentum vektorral egybeessenek a következőképpen: a  $CXY_3$  folyadékok esetén kijelöljük a C-X tengely mentén a hidrogén(ek) felől a halogén atom(ok) irányába mutató vektort, míg a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra a tetraéder hidrogéneket összekötő oldalának felező pontjából a molekula-középpontot érintő tengelyt, a halogén oldal felé irányítotttsággal.

Egy-egy általános elrendezésű molekulapár látható az 5. ábrán mindkét folyadékcsaládra. A két molekula középpontja közötti távolságot  $r$ -el, a molekula tengelye és a két centrumot összekötő egyenes által bezárt szöget az egyik molekula esetében  $\alpha$ -val, a másik esetében  $\beta$ -val, végül a két molekula tengelye által bezárt szöget  $\gamma$ -val jelöljük.

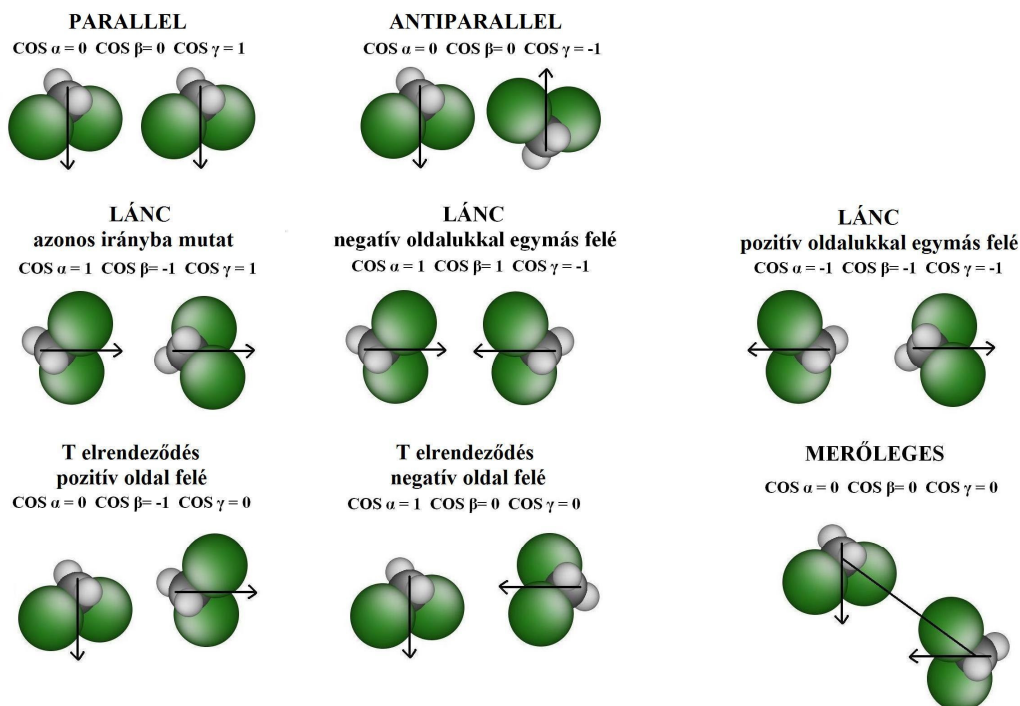


5. **ábra:** Általános elrendezésű molekulapár. (a)  $CXY_3$  típusú folyadékok (metil-jodid); (b)  $CH_2Y_2$  típusú folyadékok (metilén-klorid).

A fenti módon definiált vektorok lehetséges orientációi közül a következő nyolc csoportot emeljük ki: *parallel*, *antiparallel*, *azonos irányba mutató lánc*, *lánc negatív oldalukkal egymás felé*, *lánc pozitív oldalukkal egymás felé*, *T elrendeződés a pozitív oldal felé*, *T elrendeződés a negatív oldal felé*, *merőleges elrendeződés*. E nyolc csoportot mutatja a 6. *ábra* ( $CXY_3$  folyadékokra) és a 7. *ábra* ( $CH_2Y_2$  folyadékokra). (A dolgozat további részében is a könnyebb áttekinthetőség kedvéért a kiemelt orientációk típusait dőlt betűvel jelölöm.)



6. **ábra:** A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi a  $CXY_3$  folyadékcsaládra (illusztrációként a metil-jodid példája szerepel).



**7. ábra:** A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi a  $\text{CH}_2\text{Y}_2$  folyadékcsaládra (illusztrációként a metilén-klorid példája szerepel).

Itt hívom fel a figyelmet az előző csoportosítással (1.4.4. fejezet) szembeni legnagyobb hátrányra: ebben az esetben nem minden molekulapárt sorolunk be, csak a feltételeknek megfelelőeket. Rendezetlen rendszerekről lévén szó, értelemszerűen nem minden molekulapár helyezkedik épp az általunk felállított „ideális” csoportnak megfelelően.

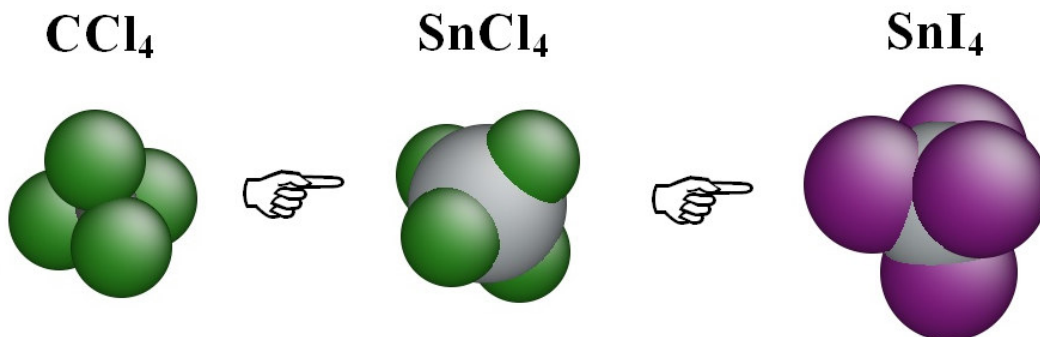
Az 1.4.4. és az 1.4.5. fejezetben szereplő orientációs korrelációs függvények kiszámítását Temleitner László kollégám segítségével C++ nyelven megírt programokkal végeztem.

2. XY<sub>4</sub> típusú molekuláris folyadékok

Elsőként az XCl<sub>4</sub> típusú (szén-, szilícium-, germánium-, vanádium-, a titán- és az ón-tetraklorid) valamint az SnI<sub>4</sub> folyadékok szerkezetvizsgálatával foglalkozunk. E tökéletes tetraédres molekulákból álló folyadékok esetében a tetraéder négy csúcsában minden esetben négy azonos típusú atom helyezkedik el, négy klór vagy négy jód atom. A tetraéder középpontjában a szénsoport valamely eleme (szén, szilícium, germánium, ón) vagy az átmentifémek közé tartozó vanádium, illetve titán található.

Széleskörű felhasználási lehetőségeik mutatják, hogy mindennapi életünk szerves részét képezik e molekuláris folyadékok, amelyeknek fizikai és kémiai tulajdonságait az őket alkotó molekulák (8. ábra) jellemzői és térbeli elhelyezkedésük jelentős mértékben meghatározza.

A szerkezetvizsgálat során a következő kérdésekre adunk választ ebben a fejezetben: Milyen hatással van a szerkezetre a központi atom méretének megváltozása? Milyen szerkezetbeli különbségeket okoz, hogy a központi atom a szénsoporthoz vagy az átmentifémekhez tartozó elem? Ha a ligandumok méretét is változtatjuk, milyen további változások figyelhetők meg a szerkezetben? Mindezek hogyan mutatkoznak meg a szerkezetvizsgálat különböző szintjein: teljes szórásból származó szerkezeti függvények, parciális pátkorrelációs függvények, koordinációs számok, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények tekintetében? Milyen különbségek észlelhetők a „hosszú távú” és a rövid távú viselkedésben? Rendelkeznek-e közös szerkezeti jellemzőkkel e folyadékcsalád tagjai?



8. ábra: Az XY<sub>4</sub> molekulák szerkezete, az általunk tanulmányozott legkisebbtől a legnagyobbig

Tájékoztató jelleggel a 8. táblázat tartalmazza az XY<sub>4</sub> folyadékok fizikai jellemzőit [79] szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson.

	<i>Színe</i>	<i>Szaga</i>	<i>Halmazállapota</i>	<i>Forráspont (°C)</i>	<i>Olvadáspont (°C)</i>	<i>Sűrűség (g/cm<sup>3</sup>)</i>
<b>CCl<sub>4</sub></b>	színtelen	édeskés bódító	folyadék	76,5	-23	1,587
<b>SiCl<sub>4</sub></b>	színtelen	szúrós	füstölő folyadék	57	-68	1,483
<b>GeCl<sub>4</sub></b>	színtelen	szúrós	folyadék	87	-49,5	1,879
<b>TiCl<sub>4</sub></b>	színtelen, világos-sárga	szúrós	illékony folyadék	136	-24	1,726
<b>VCl<sub>4</sub></b>	vöröses-barna	szúrós	folyadék	148	-26	1,816
<b>SnCl<sub>4</sub></b>	színtelen kissé sárgás	szúrós	füstölő folyadék	114	-33	2,04
<b>SnI<sub>4</sub></b>	narancssárga	—	kristályos	348	144	4,56

8. táblázat: Az XY<sub>4</sub> folyadékcsalád tagjainak fizikai jellemzői

E folyadékok néhány tulajdonsága a mérések során főleg mintatöltéskor különösen fontosak az adott anyagokkal történő munkavédelem szempontjából. Az XCl<sub>4</sub> folyadékcsalád tagjai hevítésre bomlanak, mérgező füstöket fejlesztve. Hevesen reagálnak vízzel (a CCl<sub>4</sub> kivételével), levegővel érintkezve sósav szabadul fel belőlük. Szembe, bőrre kerülve maró hatásúak. Gőzeik belélegzése káros a légzőrendszerre, tüdővizényőt, asztmás reakciót eredményezhet. Kihathatnak a májra, a vesére és a központi idegrendszerre, okozhatnak eszméletlenséget. A tünetek késleltetve jelentkezhetnek (orvosi megfigyelés indokolt [79]).

### 2.1. Előzmények: a folyadékszerkezetre vonatkozó korábbi elképzelések

Az XCl<sub>4</sub> típusú folyadékok közül a szén-tetraklorid (CCl<sub>4</sub>) az egyik legtöbbet tanulmányozott molekuláris folyadék. Az első gázfázisú röntgendiffrakciós [13] és elektrondiffrakciós [14, 15] mérések már viszonylag korán megállapították, hogy tetraédres szerkezetű, és igen pontosan meghatározták az intramolekuláris kötéstávolságait. A korai röntgendiffrakciós mérések [16-19] után, Narten [20] volt az első, aki diffrakciós adataival egyező, az intermolekuláris szerkezet leírására alkalmas modellt keresett. Elképzelése szerint egy lapcentrált köbös (fcc) szerkezetben nyolc CCl<sub>4</sub> molekula úgy helyezkedik el, hogy adott rácshelyekre egy-egy klór ül és a tetraéder e klórja körül szabadon foroghat.

A nukleáris reaktorok megjelenésével sorra jelentek meg a neutroddiffrakciós tanulmányok is [21-28, 48], újabbnál újabb szerkezetmodellek kíséretében. E modellek közül az egyik legjelentősebb Egelstaff és társai [22] nevéhez fűződik. Feltételezésük szerint két szomszédos molekula úgy helyezkedhet el, hogy az egyik tetraéder csúcsa (egy klóratom) befűrődik a másik molekula tetraéder lapjába (amelyet három klóratom határoz meg). E speciális – feltételezett – „dokkolás” már a kezdetektől „Apollo-modell” néven vált ismertté és végigkísérte a szén-tetraklorid lokális szerkezetének leírását. Egy másik elgondolás szerint [24] egy tetszőleges molekulához négy szomszédos molekula annyira közel helyezkedik el, hogy „fogaskerékszerűen” kapcsolódik e központi molekulához a következőképpen: a legközelebbi szomszédok egy klórja befészkel magát a központi molekula klórsai által alkotott négy üreg valamelyikébe, ezzel egy időben a központi atom egy klórja hasonlóan beül valamelyik legközelebbi szomszéd egyik üregébe.

A tudományos közvélemény megosztottságát e kérdésben jól mutatja, hogy több tanulmány a fenti elgondolásokkal ellentétben kristályos szerkezettel írja le az atomok elhelyezkedését. Az elképzelések között előfordul fcc [20] illetve monoklin rács [36] is. Sőt, Nishikawa és társai [29-35] szerint egy tércentrált köbös (bcc) szerkezet csúcsain „Apollo-modell”-szerűen orientálódó molekulapárok ülnek, mivel szerintük a „fej-farok fej-farok” elrendeződés e folyadék alapegysége.

A szén-tetraklorid szerkezetével foglalkozó kiterjedt irodalommal szemben a többi  $XCl_4$  folyadékkal jóval kevesebb tanulmány foglalkozott ( $SiCl_4$  [37-39, 41, 42],  $GeCl_4$  [39-43],  $VCl_4$  [43-45],  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  [40-42]). Ezekben a lokális szerkezetre vonatkozó új elgondolás nem szerepel, főként a kísérletek technikai részleteire korlátozódtak.

A kémiai és fizikai tulajdonságok megértéséhez alapvető fontosságúak lehetnek azok a potenciál-modellek, amelyek megfelelően képesek leírni az intermolekuláris kölcsönhatásokat. Az elsők között említendő az Andersen és Chandler [46] által konstruált ’reference interaction site modell (RISM)’, amely a molekula egyes atomjain centrált (meregömb típusú) taszító potenciállal definiált egy merevgömb kontúrt/körvonalat. E modell az  $XCl_4$  típusú folyadékok intermolekuláris kölcsönhatásainak is kedvelt leírásmódjává vált [24, 27, 45, 47-49]. Ám e számítások esetében gyakran problémát jelentett a kísérleti adatokkal való megfelelő egyezés elérése. A későbbi Monte Carlo [50], illetve főleg Lennard-Jones potenciálokat használó MD szimulációk [45, 51-56] már jobb összhangban voltak a kísérleti adatokkal, így a korábbiaknál pontosabb leírását nyújtották a szerkezeti és termodinamikai tulajdonságoknak.

Meglepő módon a teljes folyadékcsalád átfogóbb leírásával csak néhány tanulmány [47-49, 51, 57-61] próbálkozott. Érdemes kiemelniük van Tricht [43, 48, 49, 60] munkáit, aki mindenegyes  $XCl_4$  folyadék neutrondiffrakciós mérését publikálta. Így lehetősége nyílt az egész folyadékcsaládra általánosan jellemző szerkezeti tulajdonságok keresésére, de álláspontja, miszerint e molekuláris folyadékoknak nincsenek közös vonásaik, nem helytálló, mint ahogy azt e dolgozatban be is bizonyítom. Itt jegyzem meg, hogy van Tricht-éhez hasonló teljes méréssor röntgendiffrakciós megfelelője nem létezik.

A Reverse Monte Carlo módszer megjelenése új fejezetet nyitott többek között [62, 63] az  $XCl_4$  folyadékcsalád szerkezetvizsgálatában [64-67] is. Világossá vált, hogy mind az „Apollo-modell”-szerű, mind a „fogaskerékszerű” orientáció domináns szerepét meghaladottnak kell tekintenünk. Ám még ezután is voltak fennmaradó kérdések, például egyik korábbi tanulmány sem vizsgálta, hogy a központi (X) atomok eltérő mérete milyen változásokat okozhat a molekulák orientációjában. Ezen orientációs korrelációk feltérképezésében új lendületet adott Rey [68] szén-tetrakloridra vonatkozó molekuladinamikai számítása, amelyben tisztán geometriai megfontolások alapján egyértelmű osztályozását nyújtotta két molekula lehetséges elhelyezkedéseinek (bővebben lásd 1.4.4.).

Az ón-tetraiodid az  $XCl_4$  folyadékoktól eltérően szobahőmérsékleten köbös kristály (CPI) [69, 70]. Több igen eltérő tulajdonságú fázisa helyezte az elmúlt évtizedben az érdeklődés előterébe. A (CPI) kristályos fázist 7,2 GPa körüli nyomás hatására egy szigetelő-félvezető átalakulással egy fémes molekuláris kristály (CPII) váltja [71], majd 25 GPa körül egy amorf [71-73], majd 61 GPa-nál egy újabb kristályos (CPIII) fázis jelentkezik [71]. E változatos fázisátalakulások megértéséhez az első lépcsőfokot jelentheti az atmoszférikus nyomáson melegítve 417 K-nél megjelenő folyadékfázis [74-76] részletes vizsgálata.

Az ón-tetraiodid folyadékfázisára vonatkozó sűrűségértékek a fenti cikkekben jelentősen eltérnek egymástól. A megfelelő sűrűségérték kiválasztásához korábbi tanulmányok [77, 78] fényében az RMC módszert hívtam segítségül. A szóban forgó három sűrűségértékkel ( $3,0 \text{ g/cm}^3$  [76],  $3,7 \text{ g/cm}^3$  [75] és  $4,56 \text{ g/cm}^3$  (a kristályos fázis sűrűsége)) elvégzett szimulációk a  $3,7 \text{ g/cm}^3$  sűrűség mellett adtak a diffrakciós mérésekkel teljesen konzisztens eredményt [S3], így a továbbiakban csak e konzisztens részecskekonfigurációból származó eredményeket ismertetem.

## 2.2. Modellezési és mérési részletek

Az összes XY<sub>4</sub> folyadékra vonatkozó futási paramétereket és a diffrakciós mérések részleteit a 9. táblázat tartalmazza.

	<i>CCL<sub>4</sub></i>	<i>SiCl<sub>4</sub></i>	<i>GeCl<sub>4</sub></i>	<i>SnCl<sub>4</sub></i>	<i>TiCl<sub>4</sub></i>	<i>VCl<sub>4</sub></i>	<i>SnI<sub>4</sub></i>
Molekulák száma	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Atomok száma	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
Atomi sűrűség (Å <sup>-3</sup> )	0,0319	0,0263	0,0264	0,02575	0,0275	0,0284	0,0177
Fél doboz élhossz (Å)	26,9585	28,7502	28,7139	28,9535	28,3430	28,0398	30,5734
fnc (X-Cl) (Å)	1,71-1,83	1,96-2,08	2,05-2,17	2,22-2,34	2,11-2,23	2,08-2,20	2,58-2,74
fnc (Cl-Cl) (Å)	2,77-3,01	3,16-3,4	3,33-3,57	3,6-3,84	3,42-3,66	3,37-3,61	4,0-5,0
r <sub>cut-off</sub> (X-X) (Å)	3,3	4	4	4	4	4	4,6
r <sub>cut-off</sub> (X-Cl) (Å)	1,69	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	3,8
r <sub>cut-off</sub> (Cl-Cl) (Å)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	3,4
Neutron-diffrakció	Budapesti KFKI Kutatóreaktora, PSD diffraktométer [80] Jóvári P., Mészáros Gy., Pusztai L., Sváb E. [66]						—
	$Q_{max}^{\cdot}$ 9,15 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 8,75 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 8,875 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 8,15 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 9,2 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 8,475 Å <sup>-1</sup>	—
Röntgen-diffrakció	SPring-8 BL04B2 [82] S. Kohara	Laboratóriumi röntgenberendezés (Ag Kα és Cu Kα) K. M. Jöllenbeck J.U. Weidner [41,42]		Hamburg Hasylab BW5 [81] Jóvári Pál	—		SPring-8 BL04B2 [82] S. Kohara
	$Q_{max}^{\cdot}$ 23 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 16,8 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 17 Å <sup>-1</sup>	$Q_{max}^{\cdot}$ 22 Å <sup>-1</sup>	—		$Q_{max}^{\cdot}$ 25,25 Å <sup>-1</sup>

9. táblázat: Futási és mérési paraméterek az XY<sub>4</sub> folyadékcsaládra

Azon folyadékok (a szén-, a szilícium-, a germánium- és az ón-tetraklorid) esetében, ahol röntgen- és neutrondiffrakciós mérési adattal rendelkezem, négyfajta szimulációt végeztem:

1. Merevgömbi Referencia (MGR) szimuláció;
2. csak neutrondiffrakciós eredményekkel futtatott Reverse Monte Carlo (RMC) szimuláció – továbbiakban „N” (neutronos) szimuláció;
3. csak röntgendiffrakciós eredményekkel futtatott RMC szimuláció – továbbiakban „R” (röntgenes) szimuláció;
4. neutron- és röntgendiffrakciós eredményekkel együtt futtatott RMC szimuláció – továbbiakban „NR” (neutronos és röntgenes) szimuláció.

Értelemszerűen, egyetlen létező diffrakciós mérés esetén két elvégzett szimulációról beszélhetünk:

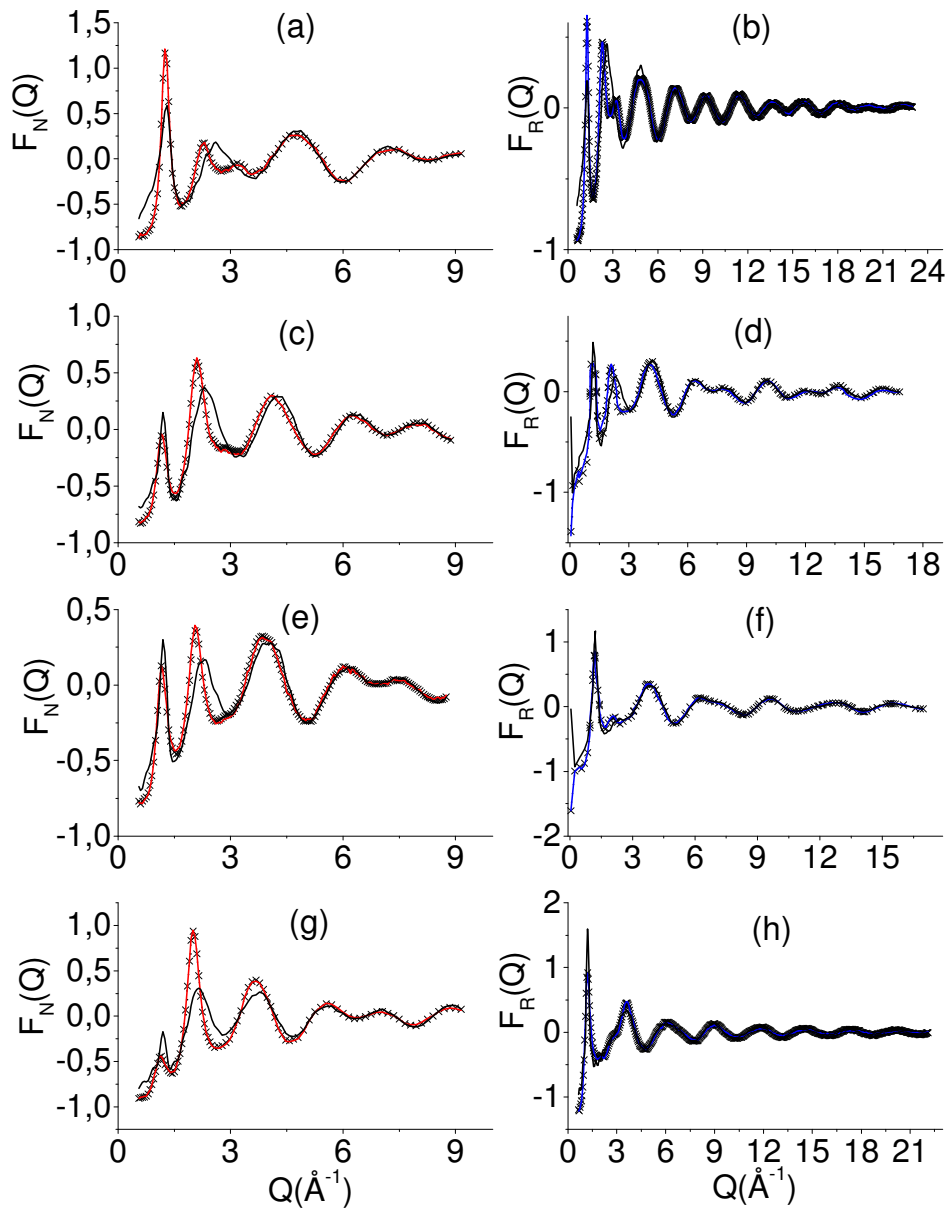
- titán- és vanádium-tetrakloridra az MGR és az N;
- ón-tetraiodidra az MGR és az R szimulációkról.

## 2.3. A szén-, a szilícium-, a germánium- és az ón-tetraklorid

### 2.3.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény

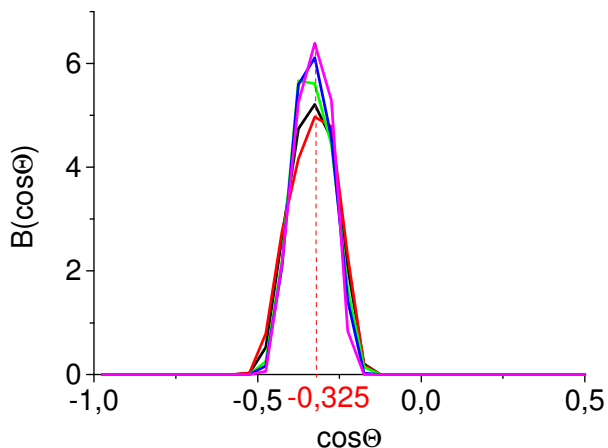
A kísérleti, a Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációból, valamint a Merevgömbi Referencia (MGR) rendszerből számolt teljes szórásból származó szerkezeti függvényeket (*tszszf*) mutatja a 9. ábra a  $CCl_4$ , a  $SiCl_4$ , a  $GeCl_4$  és az  $SnCl_4$  molekuláris folyadékokra. Az egyezés a kísérleti és az RMC eredményezte teljes szórásból származó szerkezeti függvények között nagyon jó mindkét diffrakciónál (röntgen- és neutron), mind a négy folyadékra.

Az MGR modell mind a röntgen- mind a neutrondiffrakció esetén  $6 \text{ \AA}^{-1}$  felett jó egyezést mutat az RMC szimuláció eredményével, így módon a kísérleti teljes szórásból származó szerkezeti függvényekkel is. A szimulációk (MGR és RMC) során használt már említett *fnc* konstrukció (ld. 1.3.2. fejezet) jól meghatározza a molekulászerkezetet (intramolekuláris kötéshosszak és kötésszögek). Ez a nagyfokú egyezés igazolja azt az elfogadott nézetet [26, 44, 47, 58, 62], miszerint a *tszszf* nagyobb Q tartománya főként a molekulászerkezetről hordoz információt. Az X-Cl parciális radiális eloszlásfüggvények szintén tükrözik e jól meghatározott molekulageometriát, ld. a későbbiekben (2.3.2. fejezet).



**9. ábra:** A teljes szórásból származó szerkezeti függvény. A neutrondiffrakciós illeszkedés: (a)  $\text{CCl}_4$ ; (c)  $\text{SiCl}_4$ ; (e)  $\text{GeCl}_4$ ; (g)  $\text{SnCl}_4$  esetén. A röntgendiffrakciós illeszkedés: (b)  $\text{CCl}_4$ ; (d)  $\text{SiCl}_4$ ; (f)  $\text{GeCl}_4$ ; (h)  $\text{SnCl}_4$  esetén. Piros vonal: a neutrondiffrakciós *tszszf*; kék vonal: a röntgendiffrakciós *tszszf*; fekete vonal: az MGR rendszerből számolt *tszszf*; fekete vonal kereszt alakú jelekkel (a piros és a kék vonal alatt fut): az RMC szimulációból származó *tszszf*.

Az *fn*c konstrukció által jól meghatározott molekulageometria egyik bizonyítékát például a Cl-X-Cl szögeloszlások szolgáltatják. A 10. ábrán jól látható, hogy a valós folyadékokat reprezentáló öt NR rendszer esetén, valamint összehasonlításként a CCl<sub>4</sub> MGR modelljében is a csúcspozíciók megegyezően -0,325 koszinusz értéknél (108,96°) adódtak.



**10. ábra:** A Cl-X-Cl szögeloszlások. Fekete vonal: CCl<sub>4</sub> (MGR rendszer); piros vonal: CCl<sub>4</sub> (RMC rendszer); zöld vonal: SiCl<sub>4</sub> (RMC rendszer); kék vonal: GeCl<sub>4</sub> (RMC rendszer); lila vonal: SnCl<sub>4</sub> (RMC rendszer).

Vagyis nagyon kis hibahatáron belül megközelítik az irodalmi értéket, a tetraédes szerkezetet jellemző 109,4°-ot ( $\cos 109,4^\circ = -0,33216$ ), egyértelműen bizonyítva, hogy a konfigurációkban előállt molekulák valóban tetraédes szerkezetűek.

Ugyanakkor az RMC és az MGR modellek közötti különbségek szembevetődnek a *tszszf* kis Q tartományában. A legjelentősebb különbségek a CCl<sub>4</sub>-nél láthatók, hiszen nem csak a második csúcs maximuma tolódik el, mint a másik három folyadék (a SiCl<sub>4</sub>, a GeCl<sub>4</sub> és az SnCl<sub>4</sub>) esetében, hanem mindkét kísérleti (a röntgen- és a neutroindiffrakciós) teljes szórásból származó szerkezeti függvény második és harmadik csúcsa helyett csak egyetlen csúcs jelenik meg a merevgömbi referencia modellben. Ezt az effektust értelemszerűen, a jó egyezésből adódóan, az RMC szimuláció is tükrözi. Így nyilvánvaló, hogy a szén-tetraklorid folyadék intermolekuláris viselkedésének különböznie kell a többiekétől.

A röntgendiffrakciós *tszszf* második maximumának intenzitása csökken a központi atom méretének növekedésével, vagyis az X-Cl kötéshossz növelésével, míg az SnCl<sub>4</sub> esetén egy kis vállá alakul a harmadik csúcs kis Q oldalán. Ezt részben a parciális radiális eloszlásfüggvények súlyfaktorainak a központi atom méretével (elektronszám) történő változása okozhatja.

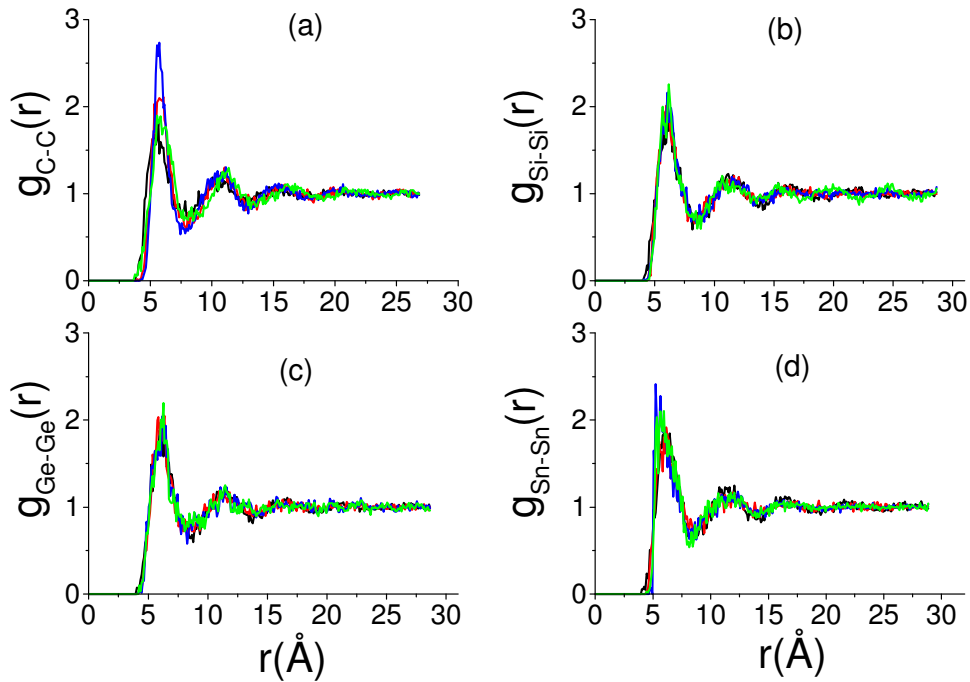
## 2.3.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények

Az előző fejezetben látott RMC szimulációk megfelelő illeszkedése (a becsült kísérleti hibán belüli egyezés) azt jelenti, hogy minden esetben előálltak a diffrakciós mérésekkel konzisztens részecskekonfigurációk, amelyekből tetszőleges szerkezeti paraméter számolható. Elsőként tekintsük meg közelebről a parciális radiális eloszlásfüggvényeket.

Meglepő módon a röntgendiffrakciós adatokkal, a neutrondiffrakciós adatokkal, illetve a neutron- és a röntgendiffrakciós adatokkal együtt történő RMC szimulációkból számolt parciális radiális eloszlásfüggvények egyik párkorreláció esetén (X-X, X-Cl, Cl-Cl), egyik folyadékra ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) sem mutatnak lényeges különbséget. Vagyis, ha csak az egyik kísérleti adatsorral végezzük az RMC szimulációt, legyen az akár csak a röntgendiffrakció, akár csak a neutrondiffrakció, akkor – legalábbis a két-részecske korrelációk (*proof*-k) szintjén – az információvesztés elhanyagolható. Más szavakkal, e folyadékokra egy diffrakciós mérés elegendő, hogy részletesen meghatározzuk a mikroszkopikus szerkezetet. Utóbbi állítás részletes igazolása több korábbi munkánkban [64, 84, S1] is megtalálható. Hangsúlyoznom kell azonban, hogy általában több fajta adat kombinációja (röntgendiffrakció, neutrondiffrakció, izotóp-helyettesítéses neutrondiffrakció, valamint a széles Q mérési tartomány) jobb szerkezet-meghatározást tesz lehetővé. Tehát az  $\text{XCl}_4$  folyadékcsalád egy kivételnek tekinthető. Ennek fő okát abban látjuk, hogy mindkét diffrakciós mérés főként a klóratomokat érzékeli és e ligandumok jól meghatározzák a központi atomok helyzetét.

E tények figyelembevételével a továbbiakban, amikor a merevgömbi referenciarendszer és az RMC modell összehasonlításáról beszélek, értelemszerűen egyaránt RMC modellnek nevezem (csak ebben az esetben) az N, az R és az NR modelleket.

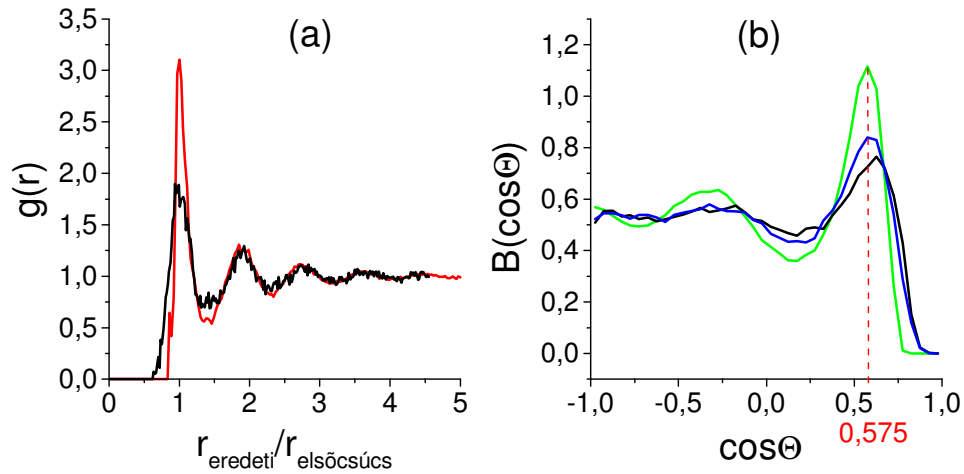
A 11. ábrán az X-X párkorrelációkat a merevgömbi referencia modell meglepően jól közelíti mind a négy folyadékra, kiváltképp a  $\text{SiCl}_4$  és a  $\text{GeCl}_4$  esetén. Viszont ha a  $\text{CCl}_4$ -et és az  $\text{SnCl}_4$ -et tekintjük, már fellelhetők kis különbségek az MGR és az RMC rendszerek között. Egyrészt az MGR modell a  $\text{CCl}_4$  első maximumhelyét kissé alulbecsüli, míg az  $\text{SnCl}_4$  molekula-középpontjainak távolságát felülbecsüli. Úgy tűnik, hogy az intermolekuláris erők az  $\text{SnCl}_4$  molekulákat közelebb húzzák egymáshoz, mint ahogy az egyszerű geometriai feltételek a molekulageometria és az atomi sűrűség jósolják.



**11. ábra:** Az  $X-X$  párcorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. (a)  $\text{CCl}_4$ ; (b)  $\text{SiCl}_4$ ; (c)  $\text{GeCl}_4$ ; (d)  $\text{SnCl}_4$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *proof*; piros vonal: a neutrondiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*.

Érdekes továbbá, hogy ezek a függvények meglehetősen hasonlítanak az egyatomos egyszerű folyadékokéhoz (pl. argon, fémolvadékok, stb.) [83, 84]. Ezt mutatja a 12.a ábra, ahol jól látható, hogy az argon-argon (argon) és a szén-szén (szén-tetraklorid) parciális radiális eloszlásfüggvényeinek minimum- és maximumhelyei szinte teljesen megegyeznek, ha a távolságskálát mindkét anyagnál az első maximum helyével skálázzuk. Így, nem meglepő módon, ha kiszámoljuk a koordinációs számot, vagyis hogy egy C atomnak átlagosan hány C atom szomszédja van az első koordinációs szférában, akkor rendre: 12,13 ( $\text{CCl}_4$ ), 12,06 ( $\text{SiCl}_4$ ), 11,89 ( $\text{GeCl}_4$ ) és 12,17 ( $\text{SnCl}_4$ ) adódott, hasonlóan az egyszerű folyadékokra, így az argonra is jellemző 12 körüli értékhez.

Másrészt a  $\text{C}\dots\text{C}\dots\text{C}$  szögeloszlás (12.b ábrán fekete (MGR rendszer) és kék vonal (RMC rendszer)) is hasonló karakterisztikájú, a két jellegzetes csúcs közül a nagyobb intenzitásúhoz tartozó szögek  $55^\circ$  körüliek. Ez szinte teljesen megegyezik az egyszerű folyadékokra jellemző megfelelő szögeloszlással (12.b ábrán zöld vonal).



**12. ábra:** A szén-tetraklorid és az argon, mint egyszerű folyadék összevetése. (a) A parciális radiális eloszlásfüggvények szintjén. Fekete vonal: C-Cl<sub>4</sub> *proof* (CCl<sub>4</sub>); piros vonal: Ar-Ar *proof* (argon). (Az x tengelyen szereplő r értékek mindkét folyadékra  $r_{\text{eredeti}}/r_{\text{elsocsucs}}$  osztással adódtak, ahol  $r_{\text{eredeti}}$  az eredeti távolság értékek,  $r_{\text{elsocsucs}}$  pedig az első csúcs maximumhelye.) (b) A középpont-középpont szögeloszlások (a középpont-középpont *proof* első minimumáig számolva). Fekete vonal: CCl<sub>4</sub> (MGR rendszer); sötétkék vonal: CCl<sub>4</sub> (RMC rendszer); zöld vonal: Ar.

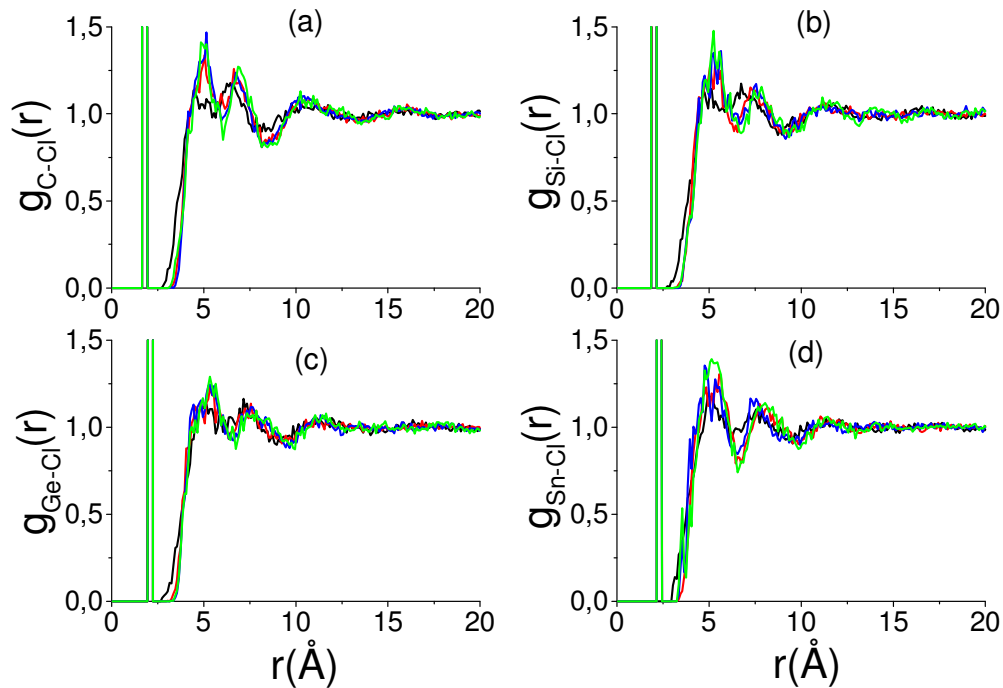
Tehát elmondható, hogy a központi atomok jó közelítéssel szoros illeszkedésű rendszerként viselkednek. Ez az MGR szimuláció esetén nem is meglepő. De a kísérleti adatokkal futtatott szimuláció eredményezte konfigurációk, előre nem várt módon, jó illeszkedést mutatnak a referenciarendszerrel. Ez alátámasztja, hogy e rendszerekben a molekulák egymáshoz képesti elrendeződését olyan alapvető tulajdonságok vezetik, mint a számsűrűség vagy a pakolási hányad.

Fontos kiemelni továbbá, hogy az X-X párkorreláció a negyedik koordinációs szférán túl is oszcillál, különösen a CCl<sub>4</sub> esetén. E jellemző tulajdonság a referenciarendszerben szintén megfigyelhető, így az feltehetőleg a geometriai hatások vonzata.

Az X-X párkorrelációval ellentétben az X-Cl (13. ábra) és a Cl-Cl (14. ábra) párkorrelációknál jelentős különbségek találhatók az MGR és az RMC modellek között.

Az X-Cl párkorreláció esetén (13. ábra) az intra- és az intermolekuláris tartomány élesen elkülönül mind a négy folyadék (a CCl<sub>4</sub>, a SiCl<sub>4</sub>, a GeCl<sub>4</sub> és az SnCl<sub>4</sub>) esetében. Az intramolekuláris csúcs mindkét rendszerben (MGR és RMC) jól meghatározott (teljesen megegyezik), ily módon tükrözve, hogy az általam választott *func* határok (ld. 9. táblázat) megfelelnek a valós molekulageometriának. Másrészt az intermolekuláris csúcsok vizsgálatakor nyilvánvaló eltérés tapasztalható az MGR és az RMC rendszerek között. Csak a

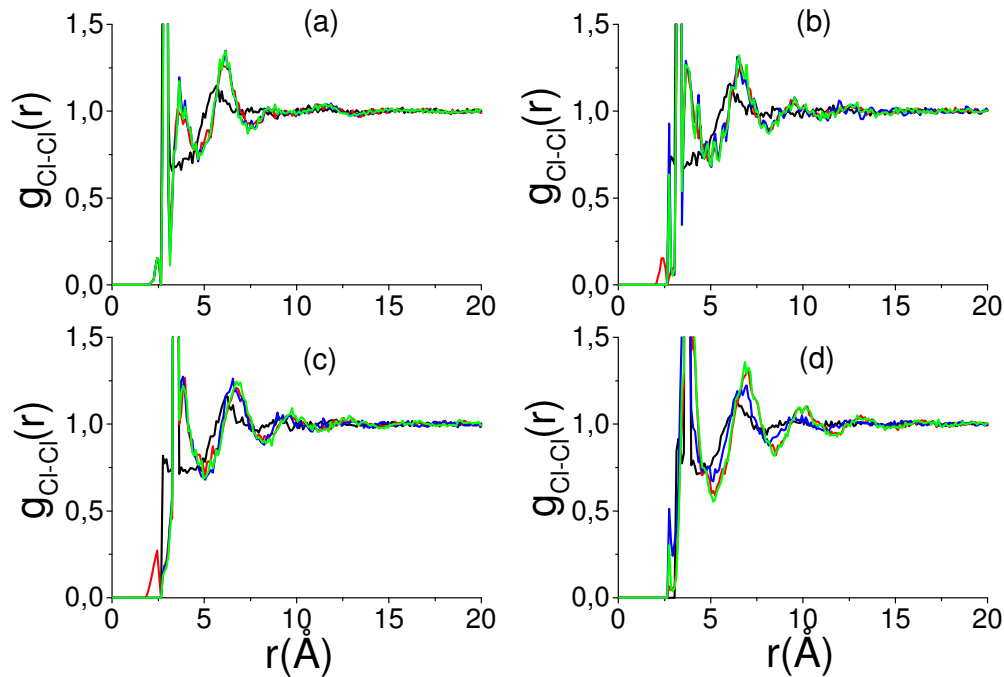
közvetlen szomszédokra koncentrálva, a kettős maximum az X-Cl *preof*-ban mindig 3 és 9 Å között található minden egyes folyadékra. A folyadékok X-Cl kötéshosszainak különbsége okozza a csúcspozíciókban látható kis eltérést. Az első intermolekuláris csúcs maximumhelyei: 5,0 Å ( $\text{CCl}_4$ ), 5,25 Å ( $\text{SiCl}_4$ ), 5,3 Å ( $\text{GeCl}_4$ ), 5,3 Å ( $\text{SnCl}_4$ ). A második intermolekuláris csúcs maximumhelyei: 6,9 Å ( $\text{CCl}_4$ ), 7,5 Å ( $\text{SiCl}_4$ ), 7,6 Å ( $\text{GeCl}_4$ ), 8,1 Å ( $\text{SnCl}_4$ ). Ezért a dupla csúcsért valószínűleg az egyik szomszédos molekula két klór atomja felelős. Kvalitatív eredmény, hogy a határozottabb két csúcs, ezt jelzi a csúcsok maximumának és minimumának nagyobb intenzitáskülönbsége, valamint a kevésbé „elkent” jellege, jobban meghatározza a szomszédos molekulák átlagos orientációját. Ennek megfelelően a legerősebb orientációs korrelációt a  $\text{CCl}_4$  esetén várhatjuk, míg az MGR rendszerrel legnagyobb hasonlóságot mutató  $\text{GeCl}_4$  esetén a leggyengébbet.



**13. ábra:** Az X-Cl párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. (a)  $\text{CCl}_4$ ; (b)  $\text{SiCl}_4$ ; (c)  $\text{GeCl}_4$ ; (d)  $\text{SnCl}_4$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; piros vonal: a neutrondiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*.

Az X-Cl *preof* esetében, az X-X *preof*-ben látottakkal összhangban, kis oszcillációk egészen 15 Å-ig terjednek, különösen a  $\text{CCl}_4$  esetén, tükrözve, hogy a középpont-középpont korrelációk észlelhető hatással vannak a középpont-ligandum elrendezésre is.

A korábbi megállapításoknak megfelelően a legnagyobb különbségek az MGR és az RMC rendszerek között a Cl-Cl párkorrelációk esetén (14. ábra) tapasztalhatók. Az MGR rendszerből (fekete vonal) teljesen hiányzik az első intermolekuláris csúcs, azaz az általa jósolt első intermolekuláris csúcs maximumhelye nagyobb Cl távolságoknál található. Ez a különbség nem magyarázható mással, mint a szomszédos molekulák olyan kedvező elrendezésével, amely hosszabb távú Cl-Cl párkorrelációt eredményez a valós folyadékoknak megfelelő RMC modellben.



**14. ábra:** A Cl-Cl párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. (a)  $\text{CCl}_4$ ; (b)  $\text{SiCl}_4$ ; (c)  $\text{GeCl}_4$ ; (d)  $\text{SnCl}_4$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; piros vonal: a neutrondiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*.

A vizsgált folyadékok közötti fő különbség egyrészt a csúcspozíciókban látható, amely tisztán az eltérő molekulaméretnek tulajdonítható. Az első intermolekuláris csúcs maximumhelyei: 3,6 Å ( $\text{CCl}_4$ ), 3,7 Å ( $\text{SiCl}_4$ ), 3,9 Å ( $\text{GeCl}_4$ ), 3,8 Å és az intramolekuláris távolságon belül ( $\text{SnCl}_4$ ). A második intermolekuláris csúcs maximumhelyei: 6,2 Å ( $\text{CCl}_4$ ), 6,5 Å ( $\text{SiCl}_4$ ), 6,7 Å ( $\text{GeCl}_4$ ), 7,0 Å ( $\text{SnCl}_4$ ).

Másik különbség, hogy az intra- és az intermolekuláris rész nem mind a négy folyadék esetén különül el egyértelműen egymástól. Jól látható, hogy e szféra határa nagymértékben

függ az X-Cl kötéshossztól. A  $CCl_4$  esetén az intermolekuláris és intramolekuláris tartomány teljesen elkülönül, majd az X-Cl távolság növekedésével az első intermolekuláris maximum egyre közelebb kerül az intramolekuláris Cl-Cl távolsághoz. Végül az  $SnCl_4$  esetén már átfedik egymást, vagyis az intermolekuláris csúcs egy vállá alakul az intramolekuláris csúcs jobb oldalán.

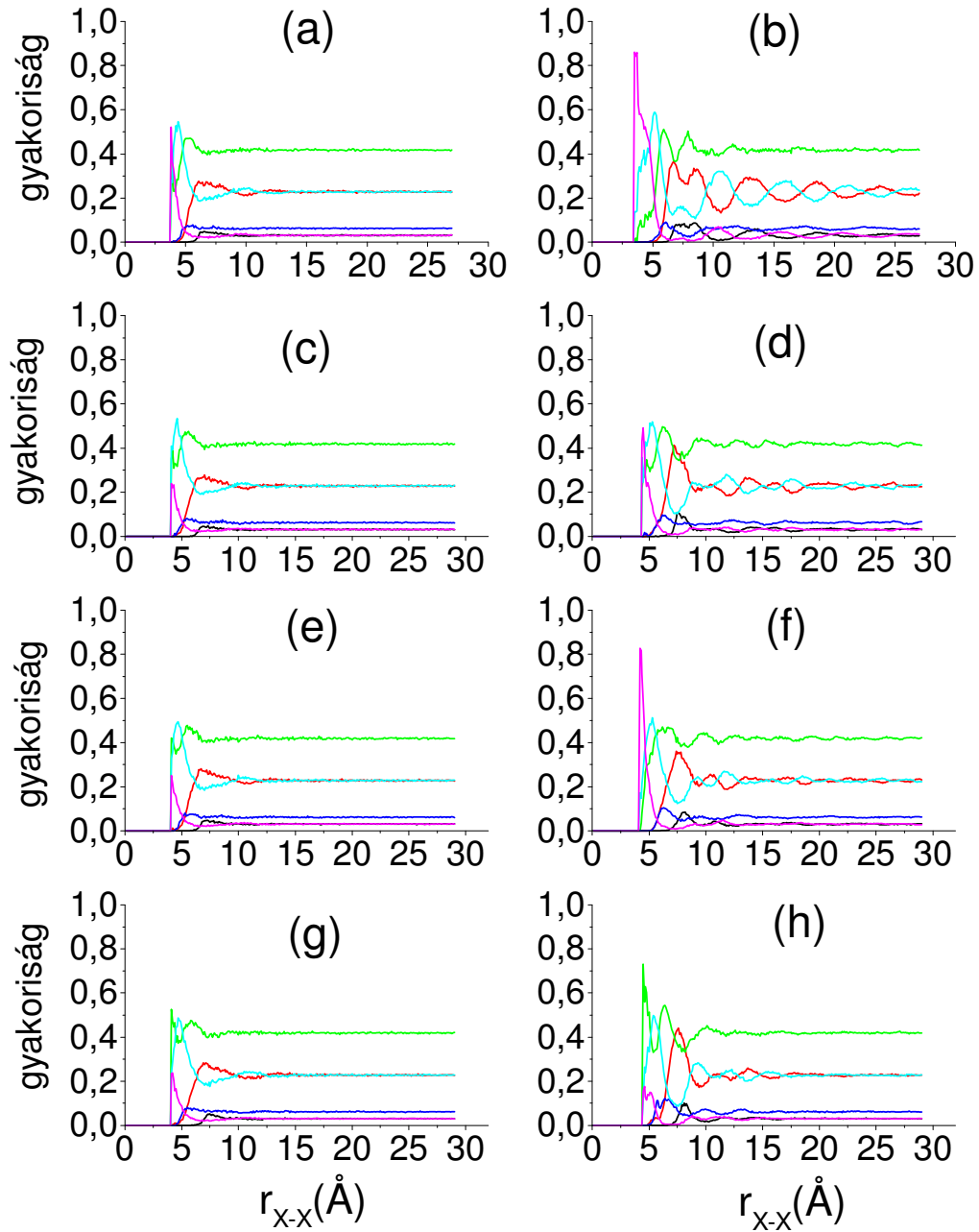
Itt jegyezzük meg, hogy „Apollo-modell”-szerű [22] (1:3) orientációk kialakulásának lehetősége elméletileg is csak azokban az esetekben nagyobb, ahol az intra- és intermolekuláris Cl-Cl távolságok átfednek. Tehát ezen orientációk (tömeges) előfordulása a  $CCl_4$  és a  $SiCl_4$  esetén igen valószínűtlen. Vegyük észre azonban, hogy az intra- és az intermolekuláris Cl-Cl távolságok átfedése nem jelenti automatikusan az 1:3 orientáció meghatározó szerepét (ld. 2.3.3. fejezet).

### 2.3.3. Az orientációs korrelációk

A 15. ábrán láthatók a 1.4.4. fejezet szerint számolt orientációs korrelációs függvények [S1]. Minden folyadékra két számítást ismertetek, az MGR és az NR szimulációból származó konfigurációkra. A három, kísérleti adatokkal futatott szimuláció (N, R, NR) közül az NR rendszer kiválasztása indokolt a 2.3.2. fejezetben leírtak figyelembevételével, hiszen az  $XY_4$  folyadékcsaládra az N, az R és az NR egymással megegyező rendszereknek mutatkoztak. E fejezetben tehát RMC rendszer, modell vagy szimuláció alatt az NR rendszert, modellt vagy szimulációt értem.

Első pillantásra nyilvánvaló, hogy az orientációs korrelációk tekintetében (főleg rövid távon) a merevgömbi referenciarendszer már nem közelíti olyan mértékben a valós rendszert, ahogy az előző fejezetben a parciális radiális eloszlásfüggvényeknél tapasztaltuk. Mind a négy folyadék esetén elmondható, de különösen a  $CCl_4$  esetén észlelhető, hogy az RMC modell hosszabb távú, karakteresebb oszcillációkat mutat. A legjelentősebb oszcillációk az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) csoportok esetén láthatók. Szembetűnő továbbá e két függvény alternáló jellege. Ez a sajátság mind a négy folyadék esetén tisztán látható, vagyis úgy tűnik, hogy e viselkedés az  $XCl_4$  folyadékok meghatározó tulajdonsága. Maga az alternálás is hosszabb távú, mint a megfelelő MGR rendszerekben, tehát ismét egyértelműen bebizonyosodott, hogy csak a molekulageometria és a megfelelő sűrűség nem elegendő e folyadékok szerkezetének leírására: a diffrakciós mérések nélkülözhetetlenek. Az oszcillációk

alakja és intenzitása a központi atom méretével, azaz az X-Cl kötéshosszal változik, a  $CCl_4$ -re a legmarkánsabbak, míg az  $SnCl_4$  esetén a legelkentebbek.



**15. ábra:** Az orientációs korrelációs függvények. Az MGR rendszerek: (a)  $CCl_4$ ; (c)  $SiCl_4$ ; (e)  $GeCl_4$ ; (g)  $SnCl_4$  esetén. Az RMC rendszerek: (b)  $CCl_4$ ; (d)  $SiCl_4$ ; (f)  $GeCl_4$ ; (h)  $SnCl_4$  esetén. Fekete vonal: 1:1 orientáció; piros vonal: 1:2 orientáció; zöld vonal: 2:2 orientáció; sötétkék vonal: 1:3 orientáció; világoskék vonal: 2:3 orientáció; lila vonal: 3:3 orientáció.

A leggyakoribb a 2:2 (él-él) orientáció, amely hasonlóan megfigyelhető az MGR rendszerben is. Vagyis az él-él elrendeződés előfordulása a legvalószínűbb, ha tetraéderes molekulák véletlenszerűen helyezkednek el az adott folyadékra jellemző sűrűségnek megfelelően. Érdekes, hogy a 2:2 oszcillációk a  $GeCl_4$  és a  $SiCl_4$  esetén a nagyobb középpont-középpont távolságokig terjednek.

Az 1:3 (csúcs-lap, „Apollo-szerű”) és az 1:1 (csúcs-csúcs) csoportok előfordulása nem jelentős. Az 1:3 csoport aránya éppen csak érinti a 10 %-ot, amely eredmény összhangban van a korábbi RMC-alapú tanulmányokkal [64, 66, 86, S1]. Vagyis az 1:3 orientáció kiemelt szerepét ezen újszerű analízis [68] alapján is kétséget kizáróan el kell vetnünk a  $CCl_4$ , a  $SiCl_4$ , a  $GeCl_4$  és az  $SnCl_4$  molekuláris folyadékok esetén.

A 3:3 orientáció gyakorisága a rövid, vagy más szóval a kontakt X-X távolságoknál a  $CCl_4$  és a  $SiCl_4$  esetén kiemelkedően magas a valós rendszert leíró RMC modellben. Ez a magas előfordulási arány sem az MGR rendszerekben, sem a nagyobb középpont-középpont távolságoknál nem jellemző. Itt is egyértelműen kitűnik a diffrakciós adat fontossága. A  $GeCl_4$  esetén a 2:2 és a 3:3 csoport verseng a vezető szerepért az első koordinációs szférában, míg az  $SnCl_4$  esetén már csak a 2:2 az uralkodó orientáció: ezt jelzi a 4,6 Å körüli határozott csúcs. A 3:3 orientáció maximuma ez esetben 10 % körül marad.

Mindent egybevetve elmondható, hogy a legmarkánsabb orientációs korrelációkat a  $CCl_4$  mutatja. A legnagyobb hasonlóságot a merevgömbi referenciarendszerrel a  $GeCl_4$  esetén láttuk. Ez igazolja az X-Cl párkorrelációk kapcsán tett megállapításainkat.

## 2.4. A titán- és a vanádium-tetraklorid

### 2.4.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény

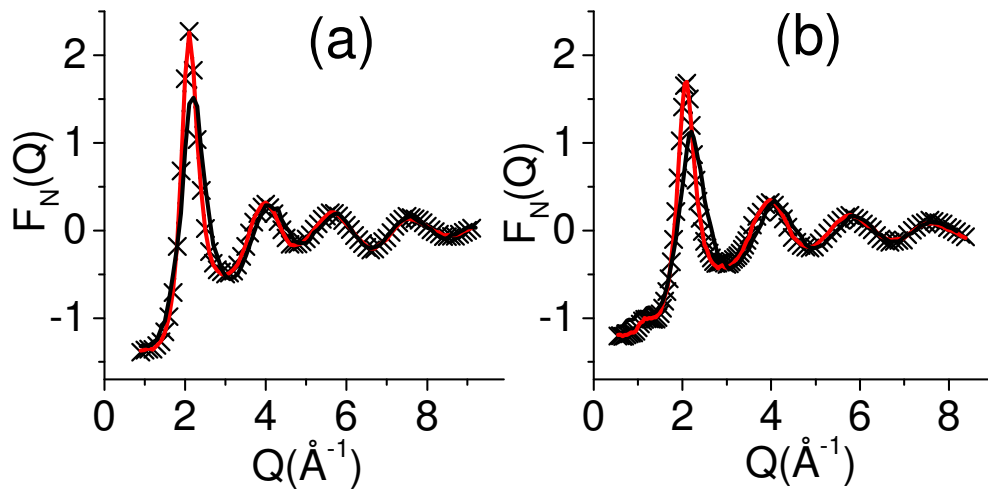
A kísérleti (neutrodiffrakció), a Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációból, valamint a Merevgömbi Referencia (MGR) rendszerből számolt teljes szórásból származó szerkezeti függvények a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  esetén a 16. ábrán láthatók. Az RMC szimuláció jó egyezést mutat mindkét folyadékra a neutrodiffrakciós *tszsf*-ekkel.

Emlékeztetőül, az előző fejezet alapján kijelenthető, hogy nem származik lényeges információvesztés, ha csak egy diffrakciós mérést használunk az  $XCl_4$  folyadékok RMC szimulációja során. Ily módon csak a neutrodiffrakciós adatokkal történő RMC szimulációk

is lehetővé teszik a részletes mikroszkopikus szerkezet meghatározást a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  folyadékokra.

A korábbi  $XCl_4$  (a  $CCl_4$ , a  $SiCl_4$ , a  $GeCl_4$  és az  $SnCl_4$ ) folyadékoktól eltérően a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  esetén az MGR rendszer jó közelítésnek bizonyul a teljes  $Q$  tartományon. Egyetlen észlelhető különbség a fő csúcs pozíciójában és intenzitásában látszik. Az ilyen mértékű egyezés azt sugallja, hogy a kiindulási konfiguráció (hiszen a merevgömbi modell nem csak referenciarendszer) igen közel áll a mérési eredményekkel konzisztens RMC modellhez.

A Ti és a V atomok negatív koherens szórásának szerepe tetten érhető a *tszszf*-ekben: a  $TiCl_4$  „várható” első csúcsa  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ -nél közel eltűnik és a  $VCl_4$  esetén alig észlelhető.



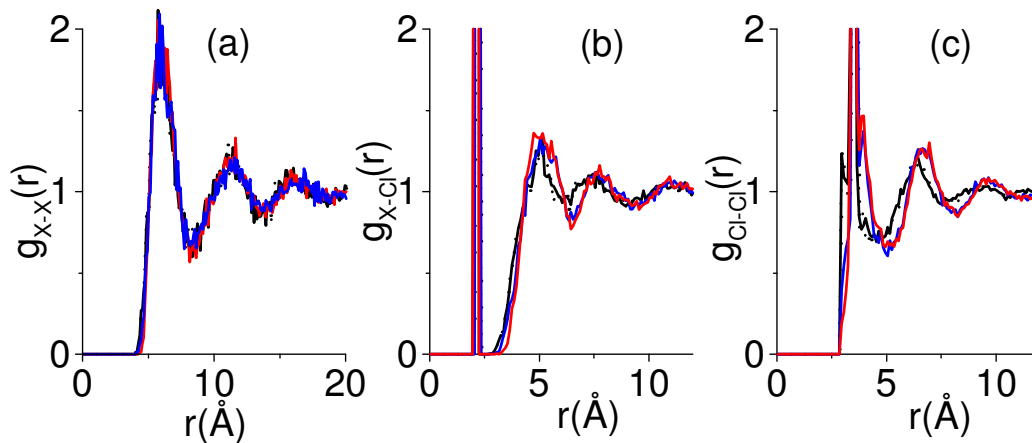
**16. ábra:** A teljes szórásból származó szerkezeti függvény. (a)  $TiCl_4$ ; (b)  $VCl_4$ . Piros vonal: a neutrondiffrakciós *tszszf*; fekete vonal: az MGR rendszerből számolt *tszszf*; fekete vonal kereszt alakú jelekkel (a piros vonal alatt fut): az RMC szimulációból számolt *tszszf*.

#### 2.4.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények

A parciális radiális eloszlásfüggvényeket mutatja a 17. ábra. A Ti-Ti és a V-V párkorrelációk (17.a ábra) több tekintetben is jól illeszkednek az  $XCl_4$  folyadékcsalád korábban vizsgált (a  $CCl_4$ , a  $SiCl_4$ , a  $GeCl_4$  és az  $SnCl_4$ ) tagjai közé. Egyrészt nem látható különbség az MGR és az N modellek között. Továbbá esetükben is mind a koordinációs szám: 11,97 ( $TiCl_4$ ); 12,15 ( $VCl_4$ ), mind a jellemző szögeloszlások (Ti...Ti...Ti és V...V...V)

alátámasztották, hogy a molekula-középpontok az egyszerű folyadékok atomjaihoz hasonló elrendeződést mutatják.

Ha a Ti-Cl és a V-Cl párkorrelációkat (17.b ábra) tekintjük, szembetűnő, hogy a két MGR és a két N modell igen hasonló, bár az MGR és az N rendszerek közötti különbség már nyilvánvaló. Az első intermolekuláris csúcs a reális folyadékokban egy dupla csúcs, amely a szomszédos tetraéderez molekulák orientációjának meghatározó jellemvonása. Az egyetlen különbség a két folyadék között az, hogy az első intermolekuláris csúcs (dupla csúcs első csúcса) valamivel markánsabb a  $VCl_4$  esetén.

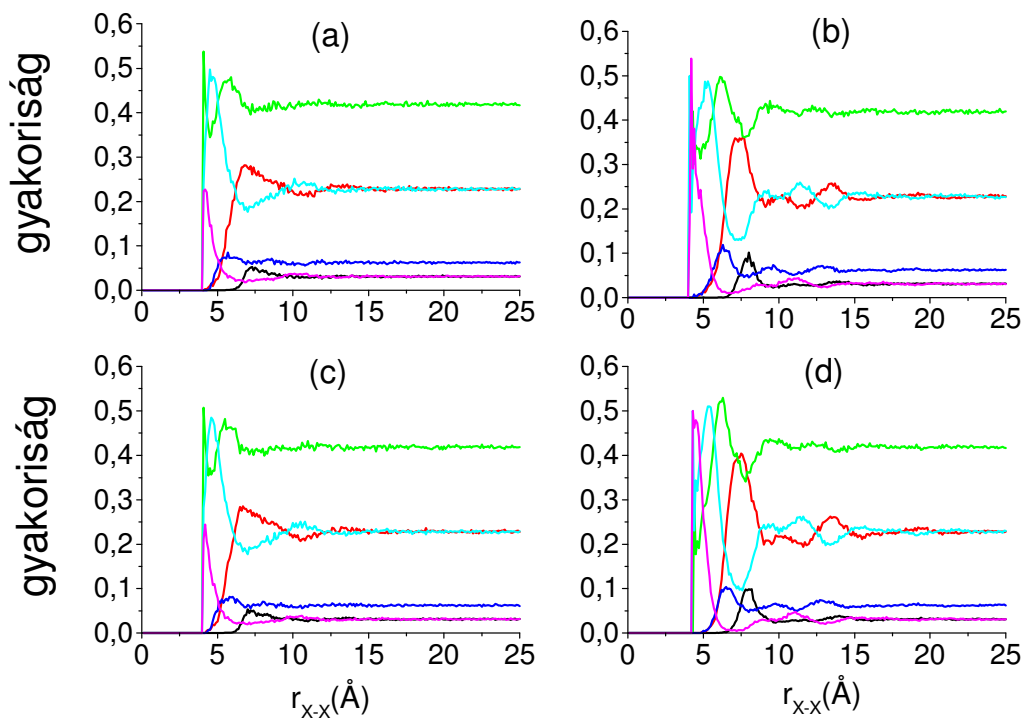


**17. ábra:** A  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  parciális radiális eloszlásfüggvényei. (a) X-X, (b) X-Cl, (c) Cl-Cl párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. Fekete vonal:  $TiCl_4$  (MGR rendszer); fekete szaggatott vonal:  $VCl_4$  (MGR rendszer); kék vonal:  $TiCl_4$  (N rendszer); piros vonal:  $VCl_4$  (N rendszer).

Valamivel nagyobb eltérések láthatók az MGR és az N modellek között a Cl-Cl párkorrelációkban (17.c. ábra). Az MGR rendszerekben az első (3,9 Å körüli) intermolekuláris maximum teljesen hiányzik. Az N rendszerekben az intramolekuláris és az intermolekuláris szféra határát nem tudjuk egyértelműen meghatározni. Ez alátámasztja az előző fejezetben tett megállapításunkat, miszerint az intramolekuláris és az intermolekuláris szféra határa nagymértékben függ a molekulák nagyságától. A méretnövekedéssel a határvonal elmosódik. A Cl-Cl párkorrelációk esetén is a két referenciarendszer és a két valós folyadéknak megfelelő RMC modell szinte teljesen egyforma, ahogy azt a másik két parciális radiális eloszlásfüggvény (X-X, X-Cl) esetén is tapasztaltuk.

## 2.4.3. Az orientációs korrelációk

A 18. ábrán a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$  molekuláris folyadékok orientációs korrelációs függvényei láthatók. Hasonlóan a többi  $XCl_4$  folyadékhoz ( $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $SnCl_4$ ) a 2:2 (él-él) orientáció a leggyakoribb elrendeződés. A neutrondiffrakciós adat hozzáadásával, a parciális radiális eloszlásfüggvényeknél tapasztaltakhoz hasonlóan, az orientációs korrelációs függvényekben is csak kisebb változások figyelhetők meg. Az egyik különbség az MGR és a valós rendszerek között az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) orientációk esetén a hosszabb távú, nagyobb intenzitású oszcillációk. Másrészt a kisebb középpont-középpont távolságokon a 3:3 (lap-lap) párok dominálnak a valós rendszerekben. Továbbra sem játszanak döntő szerepet az 1:1 (csúcs-csúcs), az 1:3 (csúcs-lap) valamint a hosszú középpont-középpont távolságokon a 3:3 (lap-lap) orientációk sem az MGR, sem az N rendszerekben.



**18. ábra:** Az orientációs korrelációs függvények. Az MGR rendszer: (a)  $TiCl_4$ ; (c)  $VCl_4$ . Az RMC rendszer: (b)  $TiCl_4$ ; (d)  $VCl_4$ . Fekete vonal: 1:1 orientáció; piros vonal: 1:2 orientáció; zöld vonal: 2:2 orientáció; sötétkék vonal: 1:3 orientáció; világoskék vonal: 2:3 orientáció; lila vonal: 3:3 orientáció.

Bár az MGR és az RMC rendszerek közötti különbségek jól láthatók, a két MGR rendszer (a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$ ) egymáshoz képest, valamint a két N rendszer (a  $TiCl_4$  és a  $VCl_4$ )

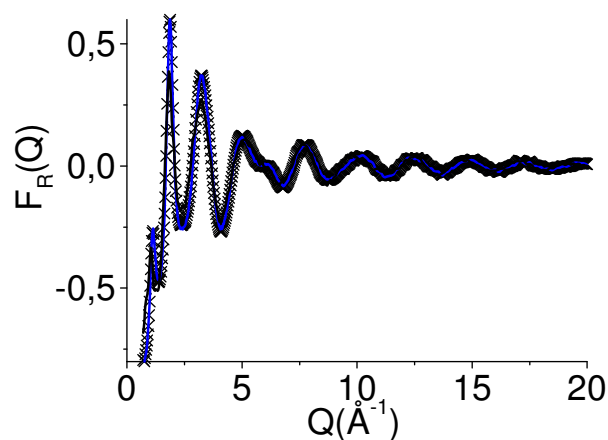
egymáshoz képest szinte alig mutat különbséget. Tehát általánosan megjegyezhető, hogy a két MGR rendszer és a két valós folyadék nem csak a parciális radiális eloszlásfüggvények (kéttest-korrelációk) szintjén, de az orientációs korrelációs függvények feltérképezése során sem mutattak különböző viselkedést. Ez a feltűnő egyezés a folyadékok igen hasonló molekuláris sűrűségével és molekulaméretével magyarázható. Úgy tűnik, hogy az ennyire kicsiny eltérések nem eredményeznek meghatározó különbségeket a mikroszkopikus szerkezetben.

## 2.5. Az ón-tetrajodid

### 2.5.1. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény

A kísérleti (röntgendiffrakció), a Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációból, valamint a Merevgömbi Referencia (MGR) rendszerből számolt teljes szórásból származó szerkezeti függvényeket mutatja a 19. ábra.

Az RMC szimuláció illeszkedése a kísérleti adatokra nagyon jó. A röntgendiffrakciós adatok hozzáadása csak kis változásokat eredményezett az MGR rendszerhez képest. A merevgömbi modell fő hiányossága, hogy az  $1 \text{ \AA}^{-1}$  körüli éles maximumot és a  $6 \text{ \AA}^{-1}$  körüli kettős maximumot nem tudja teljes egészében leírni, de a nagyobb  $Q$  értékeknél, ahol a molekulászerkezet dominál, az MGR modell jól működik.



**19. ábra:** Az  $\text{SnI}_4$  teljes szórásból származó szerkezeti függvényei. Kék vonal: a röntgendiffrakciós  $tszszf$ ; fekete vonal: az MGR rendszerből számolt  $tszszf$ ; fekete vonal kereszt alakú jelekkel (a kék vonal gyakorlatilag teljesen elfedi): az RMC szimulációból számolt  $tszszf$ .

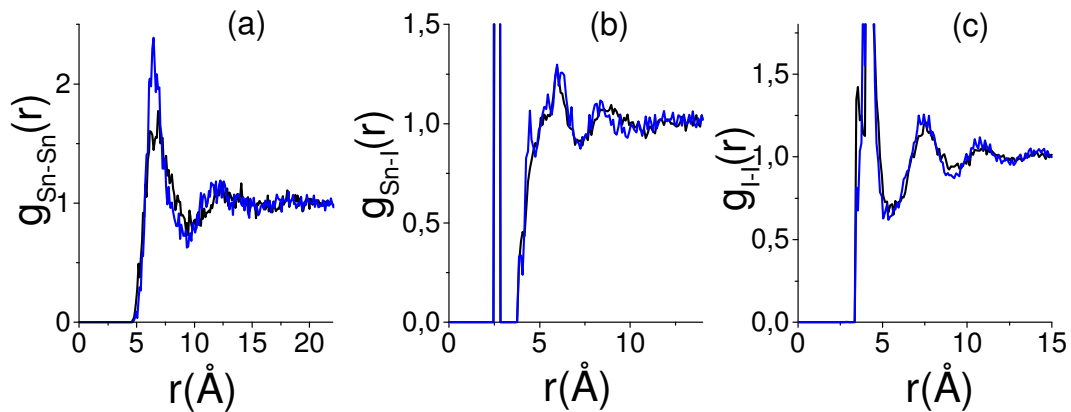
## 2.5.2. A parciális radiális eloszlásfüggvények

Az  $\text{SnI}_4$  parciális radiális eloszlásfüggvényeit mutatja a 20. ábra. Az RMC modell nagyfokú hasonlóságot mutat mindhárom (az Sn-Sn, az Sn-I és az I-I) *preof* esetében a megfelelő MGR rendszerrel. Néhány fontos különbségre azonban fel kell hívnom a figyelmet.

Az I-I párkorrelációkat tekintve a referenciarendszerben az intramolekuláris távolság világosan elkülönül az intermolekuláris résztől, míg az RMC modellben a két szféra átfedi egymást. Hasonló jelenséget tapasztaltunk a nagyobb molekulájú  $\text{XCl}_4$  folyadékoknál.

Az Sn-I *preof* esetén a kísérleti adat hozzáadásával egy kis váll jelent meg 4,5 Å körül. Ez döntő fontosságú jellegzetességre utalhat a mikroszkopikus szerkezetben. E jellegzetesség nem jelenik meg a korábban tárgyalt  $\text{XCl}_4$  folyadékoknál. Az  $\text{XCl}_4$  folyadékokhoz hasonlóan itt is elmondható, hogy az intra- és az intermolekuláris szféra jól elkülöníthető. Az intermolekuláris dupla csúcs feltehetőleg a molekulák preferált (2:2 orientáció; ld. alább) elrendeződésére utal.

Az Sn-Sn *preof* igen hasonló az  $\text{XCl}_4$  folyadékok megfelelő (X-X) korrelációihoz. Bár az oszcillációk rövidebb távúak, nem terjednek a harmadik koordinációs szférán túl. Tehát e folyadék esetében is az MGR rendszer jó közelítésnek bizonyult a középpont-középpont párkorrelációt tekintve.

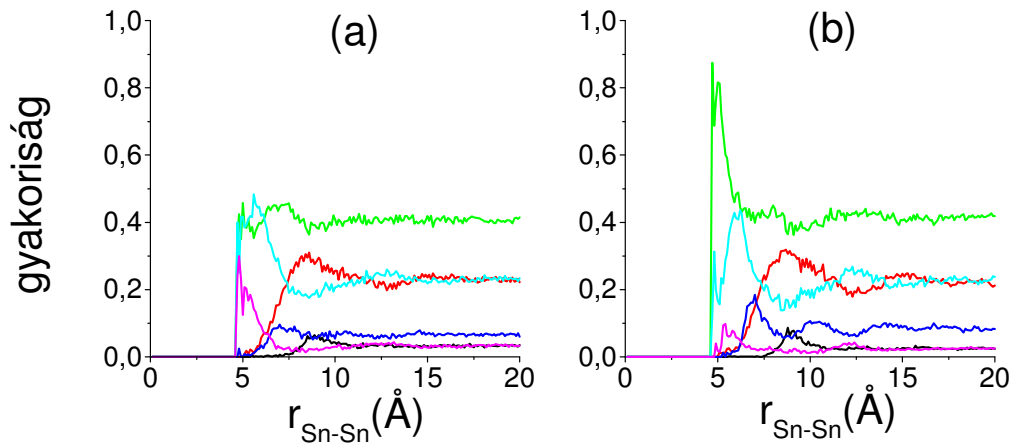


**20. ábra:** Az  $\text{SnI}_4$  parciális radiális eloszlásfüggvényei. (a) Sn-Sn; (b) Sn-I; (c) I-I. Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adataira illesztés során kapott *preof*.

## 2.5.3. Az orientációs korrelációk

A legnagyobb különbségek az MGR és az RMC rendszerek között a mikroszkopikus szerkezetnek ezen ábrázolásában észlelhetők (21. ábra).

Az MGR rendszerben az első koordinációs szférában a 3:3 (lap-lap) orientáció jellemző. Jól látható, hogy abban a rendszerben, ahol csak a molekulageometria és a sűrűség befolyásolja az orientációt, vagyis a molekulák teljesen véletlenszerűen helyezkednek el, szorosabb elrendeződés uralkodik. Ezzel szemben az RMC modellben, amely inkább megfelel a valós rendszernek, mivel konzisztens a röntgendiffrakciós méréssel, a leggyakoribb orientáció a 2:2 (él-él). Az  $XCl_4$  folyadékcsalád esetén megfigyelt tendencia, miszerint a kis középpont-középpont (kontakt) távolságokon (5 Å-nél kisebb) a 3:3 ( $CCl_4$ ) orientációt a 2:2 ( $SnCl_4$ ) váltja fel, folytatódik. Az  $SnCl_4$  esetén közel hatszor nagyobb a 2:2 első csúcsának intenzitása a 3:3 orientációjához képest, az  $SnI_4$  esetén már közel nyolcszor.

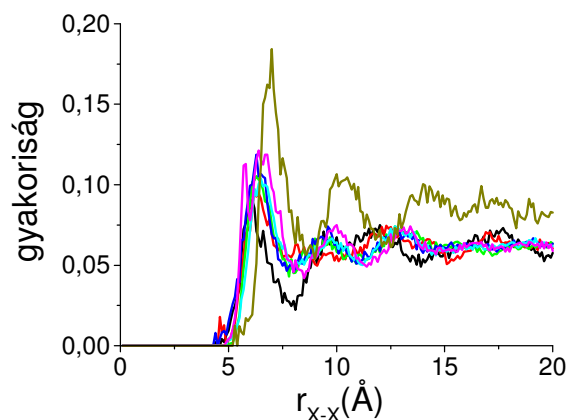


**21. ábra:** Az  $SnI_4$  orientációs korrelációs függvényei. (a) MGR rendszer; (b) RMC rendszer. Fekete vonal: 1:1 orientáció; piros vonal: 1:2 orientáció; zöld vonal: 2:2 orientáció; sötétkék vonal: 1:3 orientáció; világoskék vonal: 2:3 orientáció; lila vonal: 3:3 orientáció.

Az 1:1 (csúcs-csúcs) orientáció e folyadék esetén sem jelentős, előfordulása szinte teljesen azonos mindkét (RMC és MGR) rendszerben.

Az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) orientációk az első koordinációs szférában (körülbelül 9 Å-ös Sn-Sn távolságig) megegyeznek a referenciarendszerben és az RMC modellben egyaránt. Az  $XCl_4$  folyadékokra jellemző MGR és RMC rendszerek közötti lényeges különbségek az  $SnI_4$  esetén nem észlelhetők. Itt jegyezzük meg, hogy az alternáló jelleg az  $SnI_4$  folyadékban is szembetűnő.

Az egyik legérdekesebb eredményt az 1:3 (csúcs-lap) orientáció szolgáltatja. A kis középpont-középpont távolságoknál (körülbelül 7 Å-nél) a molekulapárok közel 20 %-a esik ebbe a kategóriába, amely érték kétszer akkora, mint a megfelelő referencia rendszerben. Ez az eltérés maradéktalanul a kísérleti adat hozzáadásából következik. E jellemvonás szoros kapcsolatban állhat az Sn-I párkorreláció esetén 4,5 Å körül észlelt kis vállal.



**22. ábra:** A csúcs-lap (1:3) orientációk összehasonlítása az  $XY_4$  folyadékcsaládra. Fekete vonal:  $CCl_4$ ; piros vonal:  $SiCl_4$ ; zöld vonal:  $GeCl_4$ ; sötétkék vonal:  $VCl_4$ ; világoskék vonal:  $TiCl_4$ ; lila vonal:  $SnCl_4$ , sötétsárga vonal:  $SnI_4$ .

Fontos megemlítenem, hogy az 1:3 (csúcs-lap) „Apollo orientációjú” molekulák egyik  $XCl_4$  folyadék esetén sem értek el ilyen magas előfordulási arányt (22. ábra), csak (az  $SnI_4$  merevgömbi modelljéhez hasonlóan) 10 % körül maradtak [S1, S2] Azaz számos megvizsgált rendszer után az  $SnI_4$  az első olyan folyadék, ahol a csúcs-lap orientáció a lokális szerkezet valódi jellemzője [S3].

## 2.6. Összefoglalás

Az RMC szimulációk során az  $XY_4$  folyadékcsalád minden tagja (szén-tetraklorid, szilícium-tetraklorid, germánium-tetraklorid, vanádium-tetraklorid, titán-tetraklorid, ón-tetraklorid és ón-tetraiodid) esetében sikerült a (neutron- és röntgen-) diffrakciós mérésekkel konzisztens részecske-konfigurációkat előállítani.

A  $CCl_4$ , a  $SiCl_4$ , a  $GeCl_4$  és az  $SnCl_4$  esetén a rendelkezésünkre álló mérési eredmények neutron- és röntgendiffrakcióból származtak. A két mérési technika közötti alapvető eltérést jól tükrözik a parciális párkorrelációs függvények súlyfaktorai is. Azt várhattuk, hogy a parciális radiális eloszlásfüggvények is különbözzenek, attól függően, hogy csak

röntgendiffrakciós, csak neutroindiffrakciós, vagy mindkét típusú eredményt modellezzük. Végeredményben kvalitatív különbséget nem tapasztaltunk. Az eredmények azt támasztják alá, hogy az  $XCl_4$  folyadékcsalád esetén az RMC szimuláció adta eredmények csak az egyik diffrakciós eredményt használva is helytállóknak bizonyultak.

A merevgömbi Monte Carlo szimuláció eredményezte részecskekonfigurációkat a kiértékelés során referenciarendszerként (és kiindulási konfigurációként is) használtuk, így vizsgálva a mérési adatok szerepét. Az X-X parciális radiális eloszlásfüggvények és az X-Y (C-Cl, Si-Cl, Ge-Cl, Ti-Cl, V-Cl, Sn-Cl és Sn-I) és az Y-Y (Cl-Cl, I-I) *proof*-k intramolekuláris részének ezen egyszerű rendszer is nagyon jó becslésének bizonyult. De e két utóbbi *proof* intermolekuláris tartományának leírásához a referenciarendszer már nem elegendő, a diffrakciós adat nélkülözhetetlen.

Az  $XY_4$  folyadékcsalád minden tagja esetében az X-X pátkorrelációnál azt tapasztaltuk, hogy rendszereink molekulái mintha külön-külön alkotnának egy-egy egységet és ezen egységek az egykomponensű rendszerek ismert viselkedését mutatják, azaz szemléletesen azt mondhatjuk, hogy ha a molekulák egészét egy-egy rugalmas gömbnek tekintjük, akkor az X-X pátkorreláció valójában molekula-molekula korrelációt jelent.

Az X-Y és az Y-Y pátkorrelációknál egyértelműen látszott, hogy a molekulageometria az intramolekuláris korrelációkat jól meghatározza. Az X-Y pátkorrelációnál azt láttuk, hogy az intramolekuláris csúcsot követő két intermolekuláris csúcsot a szomszédos molekula két klórja (illetve jódja) eredményezi. E rendszerekben a 2:2 (él-él) orientációknak meghatározó szerepe van. Az Y-Y pátkorreláció azt mutatta, hogy a kompaktabb molekulákat tartalmazó rendszerek (a  $CCl_4$  és a  $SiCl_4$ ) esetén az intramolekuláris és intermolekuláris szféra elkülöníthető. A nagyobb központi atomú molekulák (a  $GeCl_4$ , a  $VCl_4$ , a  $TiCl_4$  és az  $SnCl_4$ ,  $SnI_4$ ) esetében a két szféra összemosódik.

Az orientációs korrelációs függvények ismeretében megállapítható, hogy e rendszerekben a 2:2 (él-él) orientáció uralkodik. E dominanciát csak a kisebb molekulájú családtagok esetén a rövidebb („kontakt”) középpont-középpont távolságokon tör meg a 3:3 (lap-lap) orientáció. Ám a molekula méretének növekedésével e csoport háttérbe szorul és a 2:2 csoport veszi vissza a vezető szerepet. Az 1:2 (csúcs-él) és 2:3 (él-lap) orientációk alternáló jellege, annak ellenére, hogy az oszcillációk mértéke egyre csökken a nagyobb molekulaméretű folyadékok irányába, e folyadékok ujjlenyomatának tekinthető.

Számos megvizsgált rendszer után az  $SnI_4$  az első olyan folyadék, ahol az 1:3 (csúcs-lap), vagy más néven „Apollo orientáció” a lokális szerkezet valódi jellemzője. De az  $XCl_4$

folyadékok esetében a korábban, főleg a szén-tetraklorid szerkezetét uraló, „Apollo-modell”-szerű és „fogaskerékszerű” orientációk kiemelt szerepét el kell vetnünk.

A legerősebb intermolekuláris korrelációk a  $CCl_4$  esetén észlelhetők. Míg a másik végpontot képező  $TiCl_4$  és  $VCl_4$ , szinte teljesen megegyező magatartást mutat a merevgömbi referenciarendszerrel („merevgömbi folyadékok”), sőt egymással is. Valószínűleg ilyen kismértékű eltérés a molekulaszervezetben és a sűrűségben nem eredményez detektálható különbségeket. Az eredmények tükrében állíthatjuk, hogy e két folyadék annak ellenére, hogy a központi atomjaik nem a széncsoporthoz, hanem az átmenetifémek közé tartozik, jellemző szerkezeti sajátosságait tekintve jól illeszkednek az általunk vizsgált folyadékcsaládba.

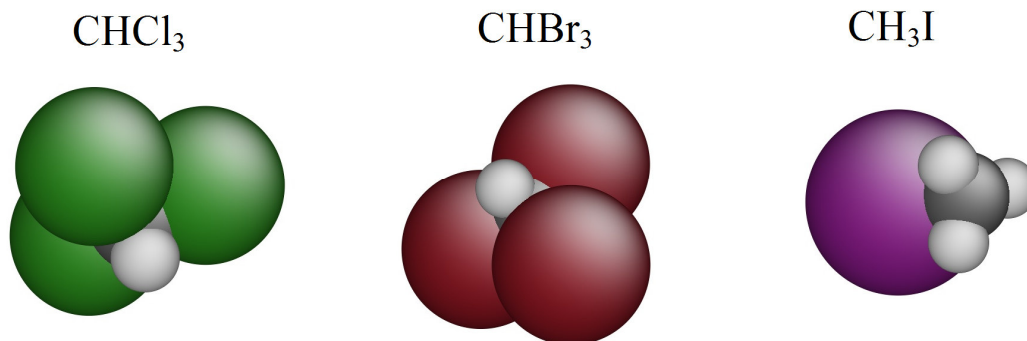
Összefoglalóan elmondható, hogy e folyadékok kétségtelenül rendelkeznek egységes családjellemzőkkel, de a (központi atom – illetve az ón-tetraiodid esetén a ligandumok – megváltoztatásából eredő) eltérő molekula méret hatásai az intermolekuláris szervezetre nyilvánvalóak.

3.  $CXY_3$  típusú molekuláris folyadékok

Az  $XY_4$  folyadékcsalád után következő lépcsőfokot a tetraéderes molekulájú folyadékok vizsgálatában a – a molekulák (magas) szimmetriájának fokozatos torzítása eredményeképpen előálló –  $CXY_3$  folyadékcsalád szerkezetvizsgálata jelenti. A fokozatos torzítás első lépéseként a (korábban) négy egyforma ligandum közül az egyik helyére egy eltérő típusú kerül.

E folyadékcsalád tagjai szűkebb értelemben véve két alcsoportot alkotnak: az egyik esetben, ide tartozik a kloroform és a bromoform, a tetraéder négy csúcsát három halogén és egy hidrogén atom, míg a metil-jodid esetében egy halogén és három hidrogén atom alkotja. Tehát a  $CXY_3$  elnevezés egy általánosított összefoglaló címke, szorosabb rokonságban a kloroform és a bromoform áll, de a metil-jodid beemelésével igen kiterjedt szerkezeti összehasonlításra nyílik lehetőségünk.

A szerkezetvizsgálat során a következő kérdésekre adunk választ ebben a fejezetben: Milyen hatással van a szerkezetre a molekula méretének, illetve alakjának megváltozása (ld. 23. ábra)? Mindezek hogyan mutatkoznak meg a szerkezetvizsgálat különböző szintjein: teljes szórásból származó szerkezeti függvények, parciális párkorrelációs függvények, koordinációs számok, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények tekintetében? Milyen különbségek észlelhetők a „hosszú távú” és a rövid távú viselkedésben? Milyen szerkezetbeli különbségek észlelhetők a (fenti módon meghatározott) két alcsoport tagjai között? Rendelkeznek-e közös szerkezeti jellemzőkkel e folyadékcsalád tagjai?



23. ábra: A  $CXY_3$  molekulák szerkezete

A vizsgált  $CXY_3$  folyadékok fizikai jellemzőit a 10. táblázat tartalmazza szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson [79].

	$CHCl_3$	$CHBr_3$	$CH_3I$
<i>Színe</i>	színtelen	színtelen	színtelen
<i>Szaga</i>	édeskés	édeskés	fanyar
<i>Halmazállapota</i>	folyadék	folyadék	folyadék
<i>Forráspont (<math>^{\circ}C</math>)</i>	61,2	149,1	42,4
<i>Olvadáspont (<math>^{\circ}C</math>)</i>	-63,5	8,3	-66,5
<i>Sűrűség (<math>g/cm^3</math>)</i>	1,48	2,89	2,28
<i>Dipólmomentum (D)</i>	1	0,98	1,6

10. táblázat: A  $CXY_3$  folyadékcsalád tagjainak fizikai jellemzői

### 3.1. Előzmények

E folyadékcsalád tagjai közül a kloroformot több figyelem övezte széleskörű felhasználása okán, mint a bromoformot, illetve a metil-jodidot. Érdekes módon (és az előző fejezetben megismert szén-tetrakloridtól eltérően) szerkezetét csak a '80-as évek elejétől kezdték tanulmányozni. Kiemelkedik Bertagnolli és társai munkássága [87-92, 94]. A kezdeti röntgen- és [87] neutrodiffrakciós mérések [88-90] után, amelyek főleg a molekulaszervezet meghatározására szorítkoztak, mindkét diffrakciós eredményt felhasználó tanulmányaikban [91-92] a szomszédos molekuláknak az „Apollo-modell”-hez [22] nagyon hasonló elhelyezkedését, miszerint a hidrogén atom a három klór által formált üreg felé nézne, kizárták. A dipól tengely (esetükben a C-H tengely) eltolódását ettől az iránytól először  $20^{\circ}$ -ban [91], majd  $45^{\circ}$ -ban [92] állapították meg.

A szimulációs technikák térhódítása e folyadéokra nézve is [93] sokrétűbb szerkezet-meghatározást tett lehetővé. Két különböző, látszólag egymásnak ellentmondó, de mint később látni fogjuk, a szerkezet egy-egy szeletét lefedő álláspont a tengelyek antiparallel [94] (definíciónk szerint, ld. 1.4.5., *különböző irányba (negatív vagy pozitív) mutató lánc*), vagy inkább a parallel [95] (*azonos irányba mutató lánc*) elrendeződésének gyakoribb előfordulását jósolja. Az orientációs korrelációk problémája tehát semmiképpen sem tekinthető lezártnak.

A bromoform és a metil-jodid molekulaszervezete [96, 97] régóta ismert, de az intermolekuláris viselkedés leírására lényegesen kisebb érdeklődés mutatkozott. A metil-jodid esetében lényegesnek mondható egy Monte Carlo szimulációs tanulmány [98], amely annak

ellenére, hogy csak a jódot és a metil csoportot (mint pszeudoatomot) tekinti külön egységnek, jó közelítésnek bizonyul a parciális radiális eloszlásfüggvények leírására.

### 3.2. Modellezési és mérési részletek

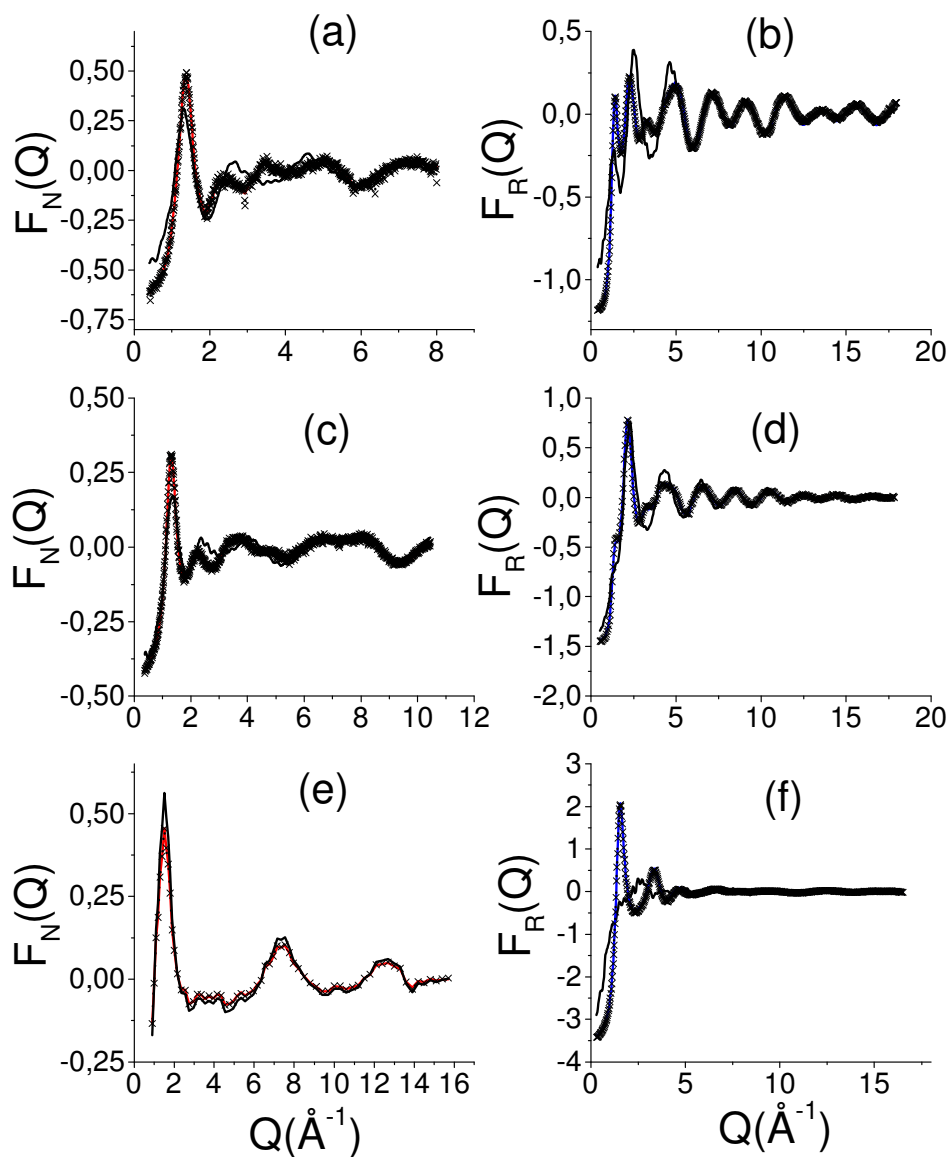
A  $CXY_3$  folyadékokra vonatkozó futási paramétereket és a diffrakciós mérések részleteit a 11. táblázatban közöljük. Mindhárom folyadékra ( $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ) neutron- és röntgendiffrakciós mérési adattal rendelkezem, így négyfajta (MGR, R, N, NR) szimulációt végeztem el.

	$CHCl_3$	$CHBr_3$	$CH_3I$
Molekulák száma	2000	2000	2000
Atomok száma	10000	10000	10000
Atomi sűrűség ( $\text{\AA}^{-3}$ )	0,0371	0,03425	0,04835
Fél doboz élhossz ( $\text{\AA}$ )	32,27216	31,97682	29,56909
fnc(C-X) ( $\text{\AA}$ )	1,04-1,16	0,96-1,17	2,07-2,2
fnc(C-Y) ( $\text{\AA}$ )	1,7-1,82	1,83-2,03	1,02-1,14
fnc(X-X) ( $\text{\AA}$ )	2,27-2,39	2,37-2,57	2,55-2,79
fnc(X-Y) ( $\text{\AA}$ )	2,94-2,96	3,07-3,28	1,67-1,91
$r_{cut-off}(C-C)$ ( $\text{\AA}$ )	3	3	3,3
$r_{cut-off}(C-X)$ ( $\text{\AA}$ )	3	2,5	3
$r_{cut-off}(C-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	3	3	2,5
$r_{cut-off}(X-X)$ ( $\text{\AA}$ )	2	2	2,5
$r_{cut-off}(X-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	2,4	2,6	2,5
$r_{cut-off}(Y-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	3	2,9	2,5
Neutrodiffrakció	Stusdvik (NFL), SLAD diffraktométer [85] Pusztai L.		Budapesti KFKI Kutatóreaktora, PSD diffraktométer [80] Jóvári P., Mészáros Gy. [99]
	$Q_{max}$ : 8 $\text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}$ : 10,5 $\text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}$ : 15,7 $\text{\AA}^{-1}$
Röntgendiffrakció	SPring-8, BL04B2 S. Kohara [82]		
	$Q_{max}$ : 18,1 $\text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}$ : 17,8 $\text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}$ : 16,5 $\text{\AA}^{-1}$

11. táblázat: Futási és mérési paraméterek a  $CXY_3$  folyadékcsaládra

## 3.3. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény

A kísérleti, a Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációból, valamint a Merevgömbi Referencia (MGR) rendszerből számolt teljes szórásból származó szerkezeti függvényeket mutatja a 24. ábra a  $CXY_3$  ( $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_3I$ ) molekuláris folyadékokra.



**24. ábra:** A teljes szórásból származó szerkezeti függvény. A neutrondiffrakciós illeszkedés: (a)  $CHCl_3$ ; (c)  $CHBr_3$ ; (e)  $CH_3I$ . A röntgendiffrakciós illeszkedés: (b)  $CHCl_3$ ; (d)  $CHBr_3$ ; (f)  $CH_3I$ . Piros vonal: a neutrondiffrakciós *tszszf*; kék vonal: a röntgendiffrakciós *tszszf*; fekete vonal: az MGR rendszerből számolt *tszszf*; fekete vonal keresztes alakú jelekkel: az RMC szimulációból származó *tszszf*.

Az egyezés a kísérleti és az RMC eredményezte teljes szórásból származó szerkezeti függvények között nagyon jó mindkét típusú diffrakciós adathálónál (röntgen és neutron), mindhárom folyadékra.

A kloroform és a bromoform teljes szórásból származó szerkezeti függvényei emlékeztetnek az  $XCl_4$  folyadékcsalád megfelelő függvényeire. Mind a neutroindiffrakciós, mind a röntgendiffrakciós  $tszszf > 7 \text{ \AA}^{-1}$  felett jó egyezést mutat az MGR modellel, azaz a főként a molekulászerkezetről informáló (magasabb  $Q$ ) tartomány azt mutatja, hogy e két torzított tetraédres molekulákból álló folyadék esetén is megfelelő az általánosan választott  $fnc$  szerkezet (bővebben ld. a következő fejezetben). Az alacsonyabb  $Q$ -értékek tartományában ellenben az RMC és az MGR modellek között észlelhetők különbségek. E különbségek eltérő helyen jelentkeznek az egyik, illetve a másik folyadékra; például a kloroform röntgendiffrakciós  $tszszf$ -ének harmadik csúcsa hiányzik az MGR modellből, a bromoform esetén pedig a második csúcs  $3,3 \text{ \AA}^{-1}$  körüli válla nem látható az MGR rendszerben. Ezen eltérések egyedi intermolekuláris viselkedésre utalnak.

A metil-jodid teljes szórásból származó szerkezeti függvényei a fentiekhez (CHCl<sub>3</sub> és CHBr<sub>3</sub>) nagymértékben eltérő jellegzetességekkel rendelkeznek. Az MGR rendszer és a neutroindiffrakciós  $tszszf$ -ek a teljes  $Q$  tartományon nagymértékben hasonlítanak egymásra, jelezvén, hogy várhatóan a neutroindiffrakciós adat főleg a molekula szerkezetéről hordoz információt. Ezzel szemben a röntgendiffrakciós  $tszszf$  nem mutat egyezést sem a kis  $Q$ , sem a nagyobb  $Q$  tartományban az MGR rendszerrel. Tehát ez az adattípus a molekulászerkezetet csak kevéssé képes jellemezni, ami természetesen abból is adódik, hogy a szórás képet uraló I-I korrelációk nem intramolekuláris, hanem intermolekuláris jellegűek. Ezt támasztja alá, hogy a korábbiakkal ellentétben a röntgendiffrakciós  $tszszf > 7 \text{ \AA}^{-1}$  felett majdnem teljesen jellegtelen. Ugyanakkor az intermolekuláris viselkedés leírására a röntgendiffrakciós adat figyelembe vétele nélkülözhetetlen (ld. alább).

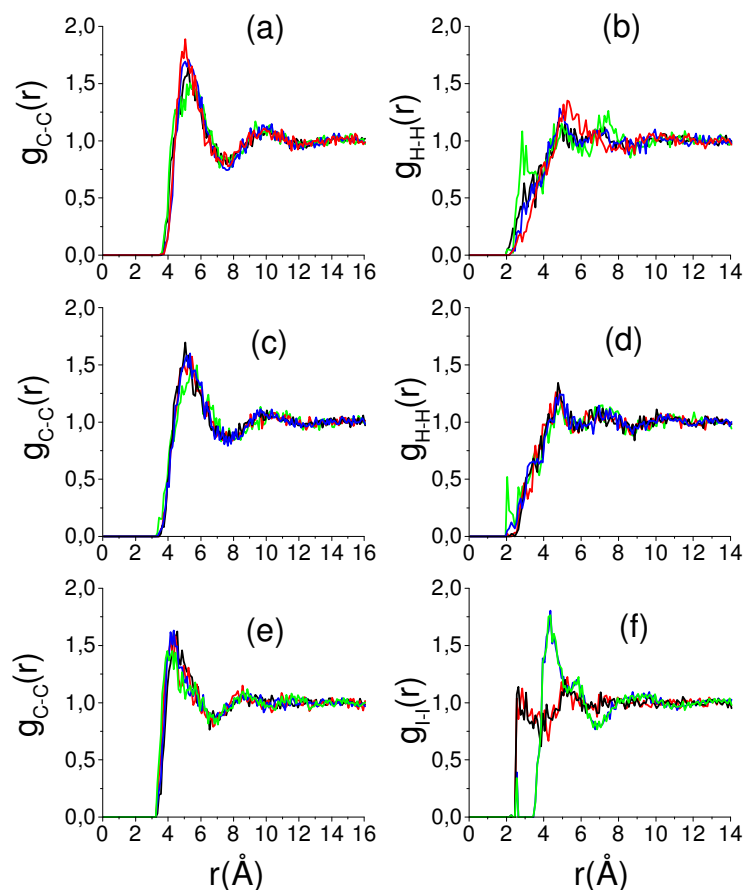
Mielőtt rátérnék a szimulációkból származó konkrét eredményekre (*proof*, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények, molekulatengelyek kiemelt orientációi), meg kell jegyezni, hogy bár mind a három folyadékra (kloroform, bromoform, metil-jodid) mind a négy szimuláció eredménye (MGR, N, R, NR) rendelkezésemre áll, e ponttól kezdve a továbbiakban csak indokolt esetben (például az I-I *proof* elemzésekor) szerepel az összes szimulációs eredmény az ábrákon. Az MGR modellel való összevetés fő szereplője – bár e rendszerekben sokszor az N és az R modellek már nem egyeznek meg sem egymással, sem az NR modellel, de – az NR rendszer lesz, hiszen nyilvánvalóan az NR rendszer egyesíti mindkét diffrakciós kísérleti adatokkal futtatott szimulációkból származó információkat.

Hasonló megfontolások alapján a szögeloszlások, az orientációs korrelációk és a molekulatengelyek kiemelt orientációinak vizsgálata során az MGR és az NR szimulációkból származó konfigurációk összehasonlítását tartalmazza e dolgozat.

E fenti megállapítások érvényben maradnak a 4. fejezetben tárgyalásra kerülő  $CH_2Y_2$  folyadékokra is.

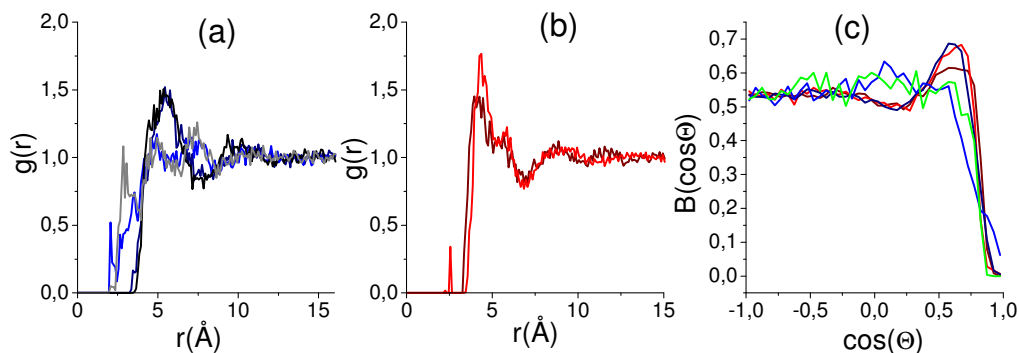
### 3.4. A parciális radiális eloszlásfüggvények

A 25. ábrán a C-C és az X-X (H-H, I-I) parciális radiális eloszlásfüggvények láthatók a  $CXY_3$  típusú folyadékokra.



**25. ábra:** A C-C és az X-X párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. A C-C *preof*: (a)  $CHCl_3$ ; (c)  $CHBr_3$ ; (e)  $CH_3I$ . Az X-X *preof*: (b)  $CHCl_3$ ; (d)  $CHBr_3$ ; (f)  $CH_3I$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; piros vonal: a neutrondiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*.

A C-C radiális eloszlásfüggvényeket a merevgömbi referencia modell jól becsüli mindhárom folyadékra 25.a ( $CHCl_3$ ), 25.c ( $CHBr_3$ ) és 25.e ( $CH_3I$ ) ábrák. A C-C-C szögeloszlások (26.c ábrán bordó és sötétkék vonalak) karakterisztikája (például az  $55^\circ$  környéki maximum, ld. bővebben korábbi fejezetek), valamint az első szférára adódó C-C koordinációs számok:  $CHCl_3$  (11,91),  $CHBr_3$  (12,8),  $CH_3I$  (11,96) azt mutatják, hogy e folyadékok molekula-középpontjainak viselkedése rokonságban áll a szoros illeszkedésű rendszerekével. E párcorrelációk tekintetében, tehát a  $CXY_3$  folyadékok igen hasonlóak az  $XY_4$  folyadékokhoz, bár a második koordinációs szférán túli oszcillációról e folyadékok esetén nem beszélhetünk és várhatóan az intermolekuláris kölcsönhatások is rövidebb távúak lesznek.



**26. ábra:** (a) A C-C és a H-H párcorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. Fekete vonal: C-C *preof*  $CHCl_3$  esetén; sötétkék vonal: C-C *preof*  $CHBr_3$  esetén; szürke vonal: H-H *preof*  $CHCl_3$  esetén; kék vonal: H-H *preof*  $CHBr_3$  esetén. (b) A C-C és az I-I párcorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. Bordó vonal: C-C *preof*  $CH_3I$  esetén; piros vonal: I-I *preof*  $CH_3I$  esetén. (c) A C-C-C és az X-X-X szögeloszlások. Bordó vonal:  $CH_3I$  (NR rendszer) C-C-C szögeloszlás; piros vonal:  $CH_3I$  (NR rendszer) I-I-I szögeloszlás; zöld vonal:  $CH_3I$  (MGR rendszer) I-I-I szögeloszlás; sötétkék vonal:  $CHBr_3$  (NR rendszer) C-C-C szögeloszlás; kék vonal:  $CHBr_3$  (NR rendszer) H-H-H szögeloszlás.

Szembetűnő, hogy a metil-jodid I-I parciális radiális eloszlásfüggvényére (25.f ábra) az MGR és az N rendszerek teljesen megegyeznek, az R és az NR szimulációk viszont jelentős eltéréseket mutatnak. A röntgendiffrakciós adat hozzáadásával az I-I *preof* a C-C *preof*-hoz (26.b ábra), továbbá az I-I-I (26.c ábrán piros vonal) és a C-C-C (26.c ábra bordó vonal) szögeloszlások egymáshoz igen hasonlóvá váltak. E rendkívüli rokonság azt sugallja, hogy a C és az I atomok megosztják a központi szerepet a molekulán belül [S4]. Ez nem teljesen meglepő a molekula súlyzó alakját (23. ábra) tekintve. Ám, ha e tulajdonságot csak a molekula alakja eredményezné, akkor ezt az MGR (és az N) rendszerek megfelelő

függvényeinek is tükrözniük kellene. Ismételten hangsúlyozom, hogy a metil-jodid esetén csak a neutrondiffrakciós mérési eredmények nem elegendőek a teljes intermolekuláris szerkezet feltérképezéséhez: a röntgendiffrakció ez esetben nélkülözhetetlen.

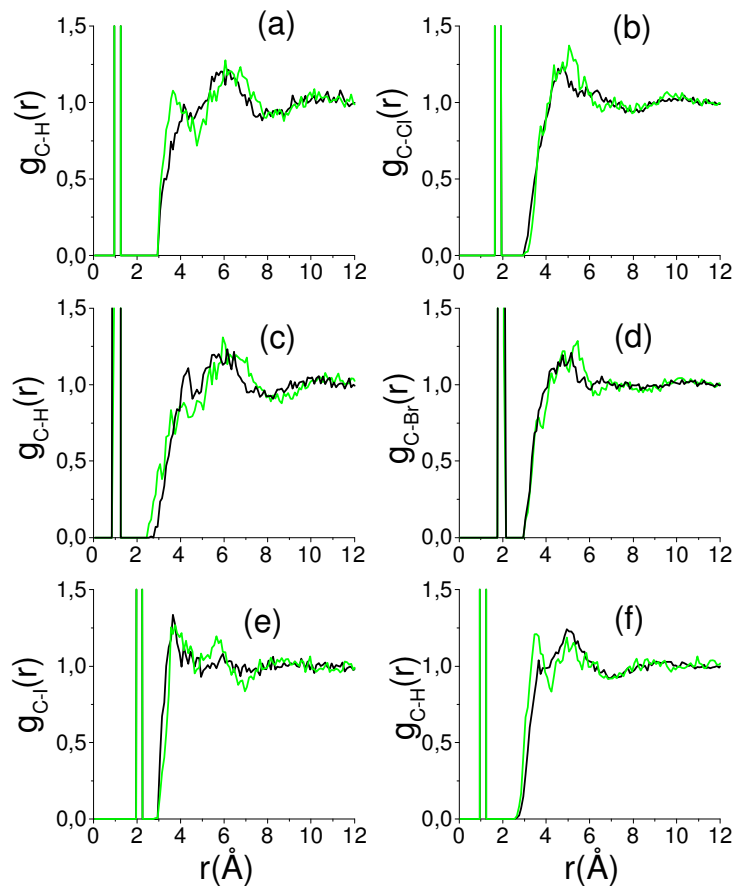
A kloroform és a bromoform, ahol a molekula képzeletbeli „feje” a központi szénnél jóval kisebb hidrogén, a metil-jodidtól teljesen eltérő viselkedést mutat. E rendszerekben a H-H koordinációs szám 6 körül marad, míg az I-I koordinációs szám 12,12-nek adódott, a C-C koordinációs számhoz hasonlóan.

A 26.c ábrán kék vonal mutatja a bromoform H-H-H szögeloszlásait. Megállapítható, hogy a C-C-C szögeloszlásokra (26.c ábrán sötétkék és bordó vonalak) jellemző  $55^\circ$ -nál adódó maximum e rendszerben nem jellemző. Természetesen ez a megállapítás a kloroformra is érvényes. (A nagymértékű egyezés okán szerepelnek csak a bromoform szögeloszlásai a 26.c ábrán.) Továbbá e H-H-H szögeloszlásokkal megegyező jellegűek a metil-jodid MGR rendszerének I-I-I szögeloszlásai (26.c zöld vonal).

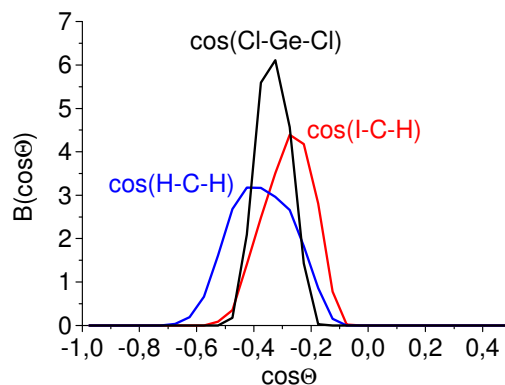
Az I-I és a H-H parciális radiális eloszlásfüggvények (a C-C *preof*-ekhez hasonlóan) 10 Å körül szinte teljesen egyenessé válnak. Ez a jellegzetesség a folyadékokat alkotó molekulák torzított alakjából (tökéletes tetraéderes szimmetria elvesztéséből) adódik. A molekulák gömbszerűségének eltűnésével megszűnni látszik az  $XCl_4$  folyadékcsaládnál tapasztalt hosszabb távú korreláció.

A kloroform H-H parciális radiális eloszlásfüggvényén (3 Å körül) egy váll észlelhető az NR rendszerben, míg e váll a megfelelő MGR, N és R rendszerekben nem látható (a meglehetősen hasonló bromoform esetén sem). Valószínűleg a két adat együttes illesztése során ily módon jelzi (a burkológörbére ülő nagyobb oszcillációkkal) az algoritmus, hogy az egyik (feltehetőleg a röntgen-)diffrakciós eredmény csekély hibát tartalmazhatott. Fontos hangsúlyoznom, hogy az oszcillációk lényegesen nem befolyásolják a részletes szerkezetanalízis eredményeit.

A középpont-ligandum parciális radiális eloszlásfüggvényeket a 27. ábra mutatja. Az intramolekuláris szféra jól meghatározott és teljesen elkülönül az intermolekuláris tartománytól. Tehát az *fn*c konstrukció a  $CXY_3$  típusú torzított molekulákra is megfelelő. Ezt bizonyítják az X-C-Y és az Y-C-Y szögeloszlások is; példaként a metil-jodid I-C-H és H-C-H szögeloszlásait ábrázoltam a 2.3. fejezetből már jól ismert Cl-Ge-Cl szögeloszlással összehasonlítva (28. ábra). Jól látható a molekulák – irodalmi adatoknak megfelelő – torzítottságának mértéke: az I-C-H szögekre  $106^\circ$  körüli, a H-C-H szögekre  $112^\circ$  körüli érték adódott.



**27. ábra:** A C-X és a C-Y párcorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. A C-X *preof*: (a)  $CHCl_3$ ; (c)  $CHBr_3$ ; (e)  $CH_3I$ . A C-Y *preof*: (b)  $CHCl_3$ ; (d)  $CHBr_3$ ; (f)  $CH_3I$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*.

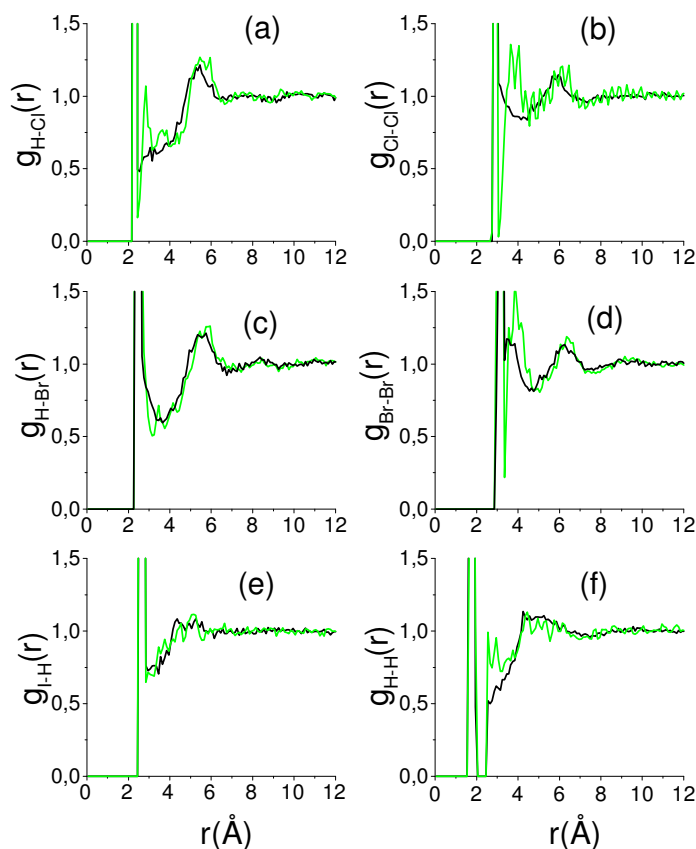


**28. ábra:** A tetraédres szöget jellemző szögeloszlások. Fekete vonal: Cl-Ge-Cl (germánium-tetraklorid) szögeloszlás, piros vonal: I-C-H (metil-jodid) szögeloszlás, kék vonal: H-C-H (metil-jodid) szögeloszlás.

Az intermolekuláris szférában – az  $XY_4$  folyadékokhoz hasonlóan – két csúcs észlelhető, bár a korábbiakhoz képest igen eltérő e csúcsok karakterisztikája. Emlékeztetőül: az  $XY_4$  folyadékcsaládban az első csúcs intenzitása csupán néhány tizeddel volt nagyobb, a (két csúcs közötti) minimumhely pedig mindkét maximumtól azonos távolságra esett.

A kloroform és a bromoform esetén a C-H *preof* második csúcsa, míg a C-Cl és a C-Br *preof* első csúcsa markánsabb, a második csúcs helyén csak egy váll található. Ez azt sugallja, hogy e rendszerekben is a 2:2 orientáció fog dominálni, valószínűleg eltérő ligandum-ligandum megosztásban (ld. bővebben a következő fejezetben, az orientációs alcsoportoknál).

A metil-jodid ismét eltérő viselkedést mutat a fenti két folyadéktól. A csúcsok a C-I *preof* esetén szinte egybeolvadnak, míg a C-H *preof* a 2. fejezetben látott C-Cl *preof*-hoz nagyon hasonló jelleget ölt (közel azonos arányú csúcsok). E vonások arra utalnak, hogy a szomszédos molekulák nagyrészt a hidrogénjeikkel fordulnak egymás felé (ld. bővebben szintén a következő fejezetben).



**29. ábra:** Az X-Y és az Y-Y párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. Az X-Y *preof*: (a)  $CHCl_3$ ; (c)  $CHBr_3$ ; (e)  $CH_3I$ . Az Y-Y *preof*: (b)  $CHCl_3$ ; (d)  $CHBr_3$ ; (f)  $CH_3I$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *preof*.

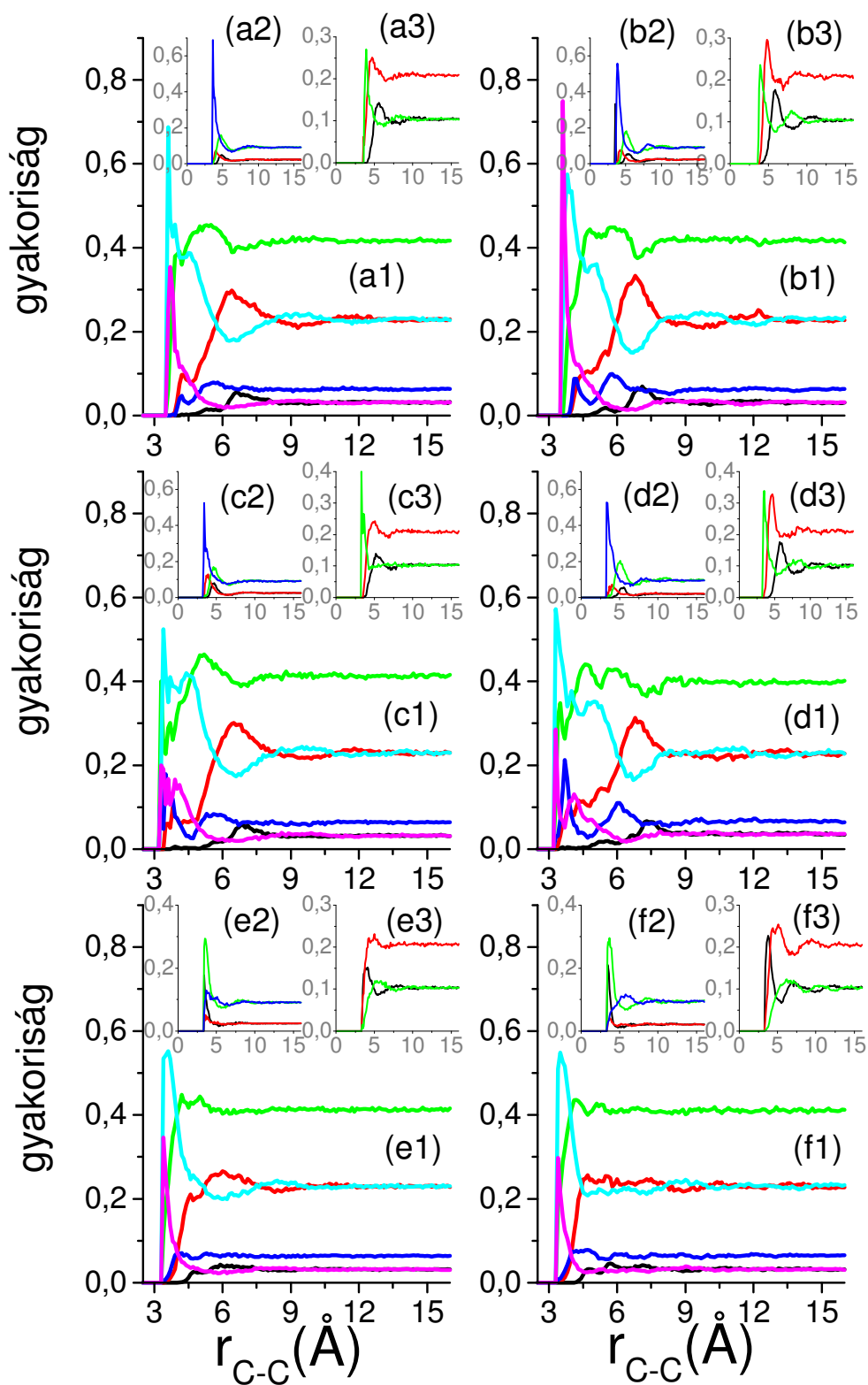
A 29. ábrán az X-Y (H-Cl, H-Br, I-H) és az Y-Y (Cl-Cl, Br-Br, H-H) parciális radiális eloszlásfüggvények láthatók a  $CXY_3$  típusú folyadékokra. E *preof*-ek, sőt már a fenti C-X és C-Y *preof*-ek (27. ábra) intermolekuláris tartományában az MGR és az RMC rendszerek nyilvánvaló különbségeket mutatnak, tehát az intermolekuláris szerkezet teljes leírására csak a MGR rendszer nem elegendő.

Ha az Y-Y *preof*-eket tekintjük, mindhárom folyadékra az intra- és az intermolekuláris tartomány láthatóan elkülönül. A különbség főleg az – eltérő molekulaméretnek tulajdonítható – eltérő csúcspozíciókban mutatkozik meg. E függvények karakterisztikájának figyelembevételével kijelenthető, hogy a (várakozásnak megfelelően) a kloroform és a bromoform folyadékokat egyező vonások jellemzik, így szerkezetjellemzőik szorosabb kapcsolatban állnak egymással. A metil-jodid inkább távolabbi rokonnak tekinthető. Ugyanakkor e három folyadékot (a parciális radiális eloszlásfüggvények hasonló jellemvonásai alapján) mindenképpen érdemes azonos folyadékcsaládhoz tartozónak tekinteni.

### 3.5. Az orientációs korrelációk

Az. 1.4.4. fejezetben bevezetett hat orientációs csoport látható a  $CXY_3$  folyadékok esetén a 30.a1, 30.b1, 30.c1, 30.d1, 30.e1, 30.f1 jelű ábrákon. Néhány, főleg a rövid középpont-középpont távolságokon észlelhető különbségtől eltekintve a hat rendszer –  $CHCl_3$  MGR (30.a ábra) és RMC rendszer (30.b ábra),  $CHBr_3$  MGR (30.c ábra) és RMC rendszer (30.d ábra),  $CH_3I$  MGR (30.e ábra) és RMC rendszer (30.f ábra) – meglehetősen hasonlít egymásra.

E folyadékokban a 2:2 (él-él) orientációk a legjellemzőbbek, így érdemes közelebből megvizsgálni az alcsoportjaikat is (30.a3, 30.b3, 30.c3, 30.d3, 30.e3 és 30.f3 ábrák). Feltűnő, hogy a szóban forgó két-két ligandum nem a legnagyobb számban előforduló klór (kloroform), bróm (bromoform) és hidrogén (metil-jodid) atomok, hanem a vegyes csoportok képviselik magukat jelentősebb számban. A 2:2 csoport túlnyomó többségét a Cl,Cl-Cl,H (kloroform) Br,Br-Br,H (bromoform) és H,H-H,I (metil-jodid) szolgáltatják (*piros vonalak*). A rövidebb középpont-középpont távolságokon, a kloroform és a bromoform esetén a H,Cl-H,Cl (*zöld vonal*), valamint a H,Br-H,Br (*zöld vonal*) alcsoportok dominálnak. Ez összecseng a C-X és a C-Y parciális radiális eloszlásfüggvényeknél tapasztaltakkal, miszerint a szomszédos molekulák közelebbi ligandumai nem azonos típusúak.



30. ábra: A hat orientációs korrelációs függvény. Az MGR rendszerek: (a1)  $CH_2Cl_2$ ; (c1)  $CH_2Br_2$ ; (e1)  $CH_2I_2$ . Az RMC rendszerek: (b1)  $CH_2Cl_2$ ; (d1)  $CH_2Br_2$ ; (f1)  $CH_2I_2$ .

Fekete vonal: 1:1 orientáció; piros vonal: 1:2 orientáció; zöld vonal: 2:2 orientáció; sötétkék vonal: 1:3 orientáció; világoskék vonal: 2:3 orientáció; lila vonal: 3:3 orientáció.

A 2:3 orientáció alcsoportjai: (a3)  $CHCl_3$  MGR rendszer; (b3)  $CHCl_3$  RMC rendszer; (c3)  $CHBr_3$  MGR rendszer; (d3)  $CHBr_3$  RMC rendszer; (e3)  $CH_3I$  MGR rendszer; (f3)  $CH_3I$  RMC rendszer. Fekete vonal: X,X-X,X,X orientáció; piros vonal: X,Y- X,X,X orientáció; zöld vonal: X,X - X,X,Y orientáció; sötétkék vonal: X,Y-X,X,Y orientáció.

A 2:2 orientáció alcsoportjai. (a3)  $CHCl_3$  MGR rendszer, (b3)  $CHCl_3$  RMC rendszer, (c3)  $CHBr_3$  MGR rendszer, (d3)  $CHBr_3$  RMC rendszer, (e3)  $CH_3I$  MGR rendszer, (f3)  $CH_3I$  RMC rendszer. Fekete vonal: X,X-X,X orientáció; piros vonal: X,X-X,Y orientáció; zöld vonal: X,Y-X,Y orientáció.

Ezzel szemben a metil-jodid esetén a H,H-H,H (*fekete vonal*) alcsoport jellemzi e tartományt, mutatva, hogy a lényegesen nagyobb ligandum (jód) döntően befolyásolja a szomszédos molekulák orientációját.

A 2:2 (él-él) csoport vezető szerepét csak rövid távon veszi át a 2:3 (él-lap) orientáció. A 30.a2, 30.b2, 30.c2, 30.d2, 30.e2 és 30.f2 ábrákon is látható, hogy e kiemelkedő előfordulási arányt a kloroform és bromoform esetén a Cl,H-Cl,Cl,H és Br,H-Br,Br,H alcsoportok (*kék vonal*), míg a metil-jodidra a H,H-H,H,I alcsoport (*kék vonal*) eredményezik. Meg kell jegyeznünk, hogy a metil-jodid RMC rendszerében nagy számban megjelenik a H,H-H,H,H alcsoport (*fekete vonal*) is.

Az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) csoportok alternáló jellege e rendszerekben is jól megfigyelhető, de már közel sem olyan hosszú távú, mint az előző fejezetben megismert  $XY_4$  folyadékcsalád esetén.

Az 1:1 (csúcs-csúcs), az 1:3 (csúcs-lap) csoportok nem meghatározó orientációk, a legtöbb esetben nem érik el a 10%-ot sem. Egyetlen kivétel – a teljesség kedvéért említendő, de alapvetőnek nem nevezhető – bromoform RMC rendszerének az 1:3 orientációja, amely 4 Å körül éppen csak érinti a 20%-ot, majd hirtelen visszasüllyed 10% alá.

A 3:3 (lap-lap) orientáció viszont lényeges csoport, hiszen szinte minden rendszerben eléri a 25%-os előfordulási arányt a rövid középpont-középpont távolságokon; másfelől az MGR és az RMC modellek közötti egyetlen lényegesebb különbség e csoport esetén észlelhető. A  $CHCl_3$  folyadékban e csoport gyakorisága majdnem kétszer nagyobb, mint a megfelelő merevgömbi rendszerben. Megállapítható, hogy a legközelebbi szomszédok igen kedvelik a lap-lap orientációt.

Ha összevetjük a hat orientációs csoportot a kloroform és a szén-tetraklorid folyadékokra (30.b és 15.b ábrák), tisztán lokalizálható, hogy milyen változások észlelhetők a folyadékszerkezet e szeletében a molekula igen kis torzítása (egy klór ligandumot egy hidrogén atomra cserélés) következtében. E csoportok nagymértékű hasonlósága mellett az

1:2 és 2:3 csoportok alternáló viselkedésében mutatkozó nyilvánvaló különbségek és a 3:3 orientáció rövid távú viselkedése azt mutatja, hogy e kismértékű torzítás hasonló változásokat okozott az orientációs korrelációk szintjén, mint a molekula-középpont méretének kismértékű megváltozása (vö. 15.f ábra ( $GeCl_4$ )).

A metil-jodid alcsoportjait böngészve (30.f1 és 30.f2 ábrák) szembevetve, hogy a szomszédos molekulákat tekintve a hidrogének fordulnak egymás felé (mindkét ábrán fekete vonallal jelölt H,H-H,H, valamint H,H-H,H,H alcsoportok).

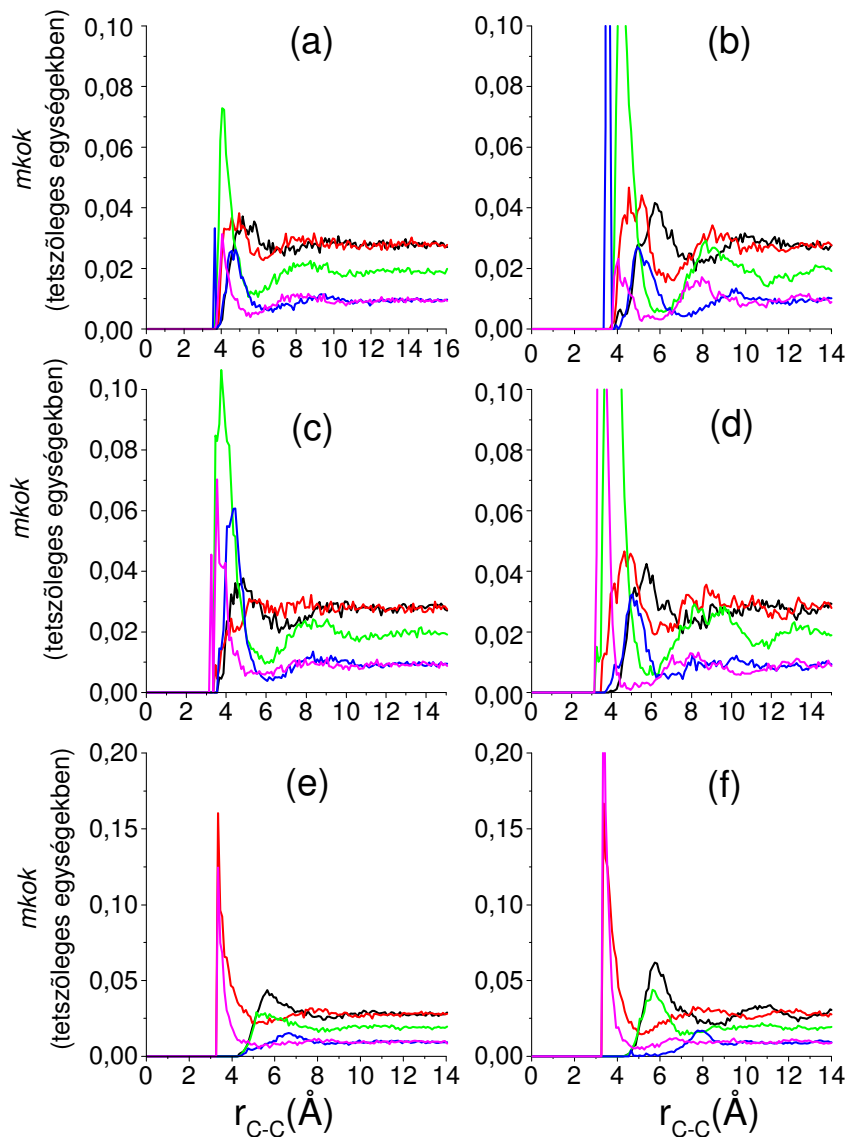
### 3.6. A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi

Az 1.4.5. fejezetben bevezetett, a molekulatengelyek nyolc (*parallel, antiparallel, azonos irányba mutató lánc, lánc pozitív oldalukkal egymás felé, lánc negatív oldalukkal egymás felé, T elrendeződés a pozitív oldal felé, T elrendeződés a negatív oldal felé, merőleges*) kiemelt orientációs korrelációi közül a  $CXY_3$  ( $CHCl_3$ ,  $CHBr_3$ ,  $CHI_3$ ) folyadékokra (31. ábra) a *T elrendeződések* (pozitív illetve negatív oldal felé), valamint a *lánc elrendeződések* (*azonos irányba mutató, pozitív oldalukkal egymás felé, negatív oldalukkal egymás felé*) a jellemzőek.

A kloroform esetén a kis középpont-középpont távolságokon (5 Å alatt) előforduló csoportok típusában nincs lényeges különbség az MGR (31.a ábra) és RMC (31.b ábra) rendszerek között, de az RMC rendszerekben e csoportok előfordulásai jóval gyakoribbak. Az *azonos irányú lánc elrendeződés* a legjellemzőbb a fenti tartományban. E csoport vezető szerepét csak a kontakt távolságokon (4 Å alatt) veszi át a *lánc negatív oldalukkal egymás felé elrendeződés*. A nagyobb középpont-középpont távolságokon (5 Å felett) viszont a két rendszer nem mutat különbséget, a *T elrendeződések* (pozitív illetve negatív oldal felé) emelkednek ki.

A bromoform esetén az előforduló csoportok nagymértékben hasonlítanak a kloroforméhoz. Az egyetlen eltérés a 4 Å alatti tartományban a *lánc negatív oldalukkal egymás felé elrendeződés helyett a lánc pozitív oldalukkal egymás felé elrendeződés* jellemző. A  $CHBr_3$  MGR (31.c ábra) és RMC (31.d ábra) rendszerei közötti egyetlen különbség (leszámítva az intenzitáskülönbségeket az RMC rendszer javára) 5 Å feletti tartományban észlelhető, ahol a *T elrendeződések* ellentétesen oszcillálnak. Vagyis a *T elrendeződések negatív oldal felé* dominál 5 Å körül az MGR rendszerben, míg a *T elrendeződések pozitív*

oldal felé az RMC rendszerben. Majd  $5 \text{ \AA}$  felett az MGR rendszerben a  $T$  elrendeződések pozitív oldal felé, míg az RMC rendszerben a  $T$  elrendeződések negatív oldal felé bukkannak fel.



**31. ábra:** A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi ( $mkok$ ) a  $CXY_3$  folyadékokra. (a)  $CHCl_3$  (MGR); (b)  $CHCl_3$  (RMC); (c)  $CHBr_3$  (MGR); (d)  $CHBr_3$  (RMC); (e)  $CH_3I$  (MGR); (f)  $CH_3I$  (RMC). Fekete vonal:  $T$  elrendeződés a negatív oldal felé; piros vonal:  $T$  elrendeződés a pozitív oldal felé; zöld vonal: azonos irányba mutató lánc; kék vonal: lánc negatív oldalukkal egymás felé; lila vonal: lánc pozitív oldalukkal egymás felé.

A metil-jodid folyadékra jellemző kiemelt orientációs csoportok (31.e és 31.f ábrák)  $5 \text{ \AA}$  alatt teljesen különböznek a fenti két folyadékétól (kloroform, bromoform), míg  $5 \text{ \AA}$  felett nagymértékben hasonlítanak. E tartományban a  $T$  pozitív oldal felé és a lánc pozitív

oldalukkal egymás felé elrendeződések fordulnak elő nagyobb számban. Majd 5 Å felett a két T elrendeződés alternál.

Összefoglalva megállapítható, hogy a valós folyadékot reprezentáló RMC rendszerekben a merevgömbi referenciarendszerek becsléseinél nagyobb mértékű „rendezettség” utaló nyomokat találtunk a rövid középpont-középpont távolságokon.

A 12. táblázatban a hat rendszerre kapott jellemző orientációk összehasonlítása található az egyes középpont-középpont távolság-tartományokban.

	Kontakt távolságok 4 Å alatt	5 Å alatt	5 Å felett (de az első koordinációs szférában)	Az első koordinációs szférán túl
$CHCl_3$ MGR	lánc negatív oldalukkal egymás felé	azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	a két T elrendeződés alternál
$CHCl_3$ RMC	lánc negatív oldalukkal egymás felé	azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	
$CHBr_3$ MGR	lánc pozitív oldalukkal egymás felé	azonos irányú lánc	T pozitív oldal felé	
$CHBr_3$ RMC	lánc pozitív oldalukkal egymás felé	azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	
$CH_3I$ MGR	T pozitív oldal felé, lánc pozitív oldalukkal egymás felé		T negatív oldal felé	
$CH_3I$ RMC	T pozitív oldal felé, lánc pozitív oldalukkal egymás felé		T negatív oldal felé	

12. táblázat: A  $CXY_3$  folyadékok kiemelt orientációi

### 3.7. Összefoglalás

Az RMC szimulációk során a  $CXY_3$  folyadékcsalád minden tagja (kloroform, bromoform, metil-jodid) esetében sikerült a (neutron- és röntgen-) diffrakciós mérésekkel konzisztens részecske-konfigurációkat előállítani.

E folyadékokra mind neutron-, mind röntgendiffrakcióból származó mérési eredmények is rendelkezésünkre álltak. Nyilvánvaló, hogy – az  $XY_4$  folyadékoktól eltérő módon – mindkét diffrakciós adat szerepe nélkülözhetetlen a szerkezet teljes felderítéséhez.

A referenciarendszerként (és kiindulási konfigurációként is) használt merevgömbi Monte Carlo szimuláció a C-C és az X-X (leszámítva a metil-jodidot) parciális radiális eloszlásfüggvények és a további négy (C-X, C-Y, X-Y, Y-Y) *proof* intramolekuláris részének leírására nagyon jó becslésnek bizonyult. De ez utóbbi *proof*-k intermolekuláris tartományának leírására ezen egyszerű rendszer már nem elegendő.

A  $CXY_3$  folyadékcsalád esetében, az  $XY_4$  folyadékcsaládhoz hasonlóan, a C-C *preof* jellege arra utal, hogy a molekula-középpontok viselkedése rokonságban áll a szoros illeszkedésű rendszerekével. De a második koordinációs szférán túl nem tapasztalhatók oszcillációk, vagyis az intermolekuláris kölcsönhatások rövidebb távúak.

A *preof*-k intramolekuláris korrelációit a molekulageometria jól meghatározta. A C-X (C-H, C-I) és a C-Y (C-Cl, C-Br, C-H) *preof*-k esetében az intramolekuláris csúcsot követő két intermolekuláris maximum karakterisztikája jól tükrözi a molekulák leggyakoribb 2:2 (él-él) orientációjának sajátosságait. Eszerint a szomszédos bromoform és kloroform molekulák egymás felé forduló két-két atomja nem azonos típusú, azaz a 'H-Cl' illetve 'H-Br' oldalukkal fordulnak egymás felé. Míg a metil-jodid molekulái esetében a hidrogén atomok néznek egymással szembe.

E folyadékokban fellelhető jellemző orientációk mind a kloroform, mind a bromoform, mind a metil-jodid esetében megegyeznek. A leggyakoribb elrendeződés a 2:2 (él-él). Az  $XY_4$  folyadékcsaládhoz hasonlóan, szembetűnő az 1:2 (csúcs-él) és a 2:3 (él-lap) orientációk alternálása, bár a C-C parciális radiális eloszlásfüggvényekhez hasonlóan ezek az oszcillációk nem terjednek túl a második koordinációs szférán.

Az alcsoportok tekintetében a kloroform és a bromoform több szempontból is szorosabb rokonságot mutat egymással, míg a metil-jodid több tekintetben is eltérő viselkedésű. A legfeltűnőbb eltérő jellemvonás, hogy a metil-jodid molekulái az egyes csoportok esetén a lehető legtöbb hidrogén ligandumukkal fordulnak egymás felé.

A kloroform és a bromoform között található egyetlen jelentősebb eltérés a molekula tengelyek kiemelt orientációs korrelációiban a rövid középpont-középpont távolságokon észlelhető. A kloroform esetén a klórok fordulnak egymás felé, ezt tükrözi a 3:3 gyakorisága e távolság-tartományban. Ezzel szemben a bromoform szomszédos molekulái hidrogén ligandumaikkal néznek szembe egymással.

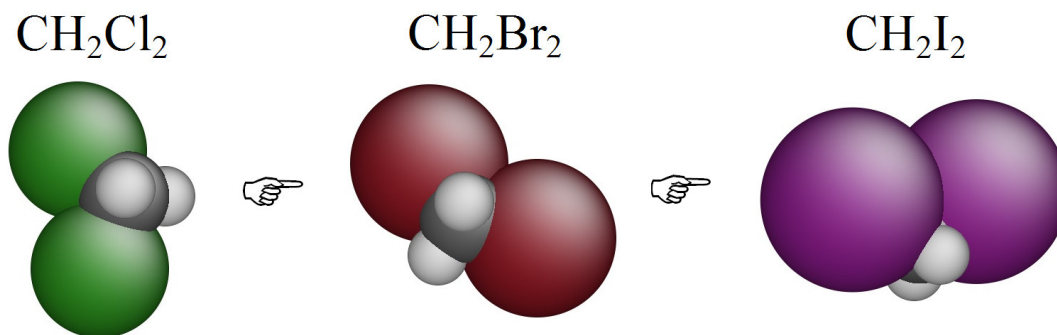
A szerkezeti tulajdonságokban döntőnek bizonyul, hogy a kloroform és a bromoform molekulák képzeletbeli „feje” a központi szénnél jóval kisebb hidrogén, míg a metil-jodid esetében a szén atomok és a nála nagyobb jód atomok megosztják a központi szerepet a molekulán belül.

A különbségek ellenére a kloroform, a bromoform és a metil-jodid egy folyadékcsaládhoz tartozását megerősíti a távolabbi molekulatengelyek orientációit jellemző csoportok egyezése: az 5 Å feletti (de az első koordinációs szférában) tartományban előforduló *T negatív oldal felé* elrendeződés, valamint a magasabb koordinációs szférákban a két *T elrendeződés* (pozitív illetve negatív oldal felé) alternáló jellege.

4.  $CH_2Y_2$  típusú molekuláris folyadékok

A torzított tetraéderez folyadékok vizsgálatának következő lépcsőfoka a  $CXY_3$  folyadékcsaládot követően a molekulák további torzításával, egy újabb ligandum lecserélésével előálló  $CH_2Y_2$  folyadékok. E folyadékokat alkotó tetraéderek négy csúcsát immár két-két különböző típusú atom alkotja. Az általam vizsgált folyadékok esetén ez két hidrogén atomot és két halogén atomot (klór, bróm vagy jód) jelent.

A szerkezetvizsgálat során a következő kérdésekre adunk választ ebben a fejezetben: Milyen hatással van a szerkezetre a ligandumok méretének megváltozása (vö. 32. ábra)? Mindezek hogyan mutatkoznak meg a szerkezetvizsgálat különböző szintjein: teljes szórásból származó szerkezeti függvények, parciális párkorrelációs függvények, koordinációs számok, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények vonatkozásában? Milyen különbségek észlelhetők a „hosszú távú” és a rövid távú viselkedésben? Rendelkeznek-e közös szerkezeti jellemzőkkel e folyadékcsalád tagjai?



32. ábra: A  $CH_2Y_2$  molekulák szerkezete

A  $CX_2Y_2$  folyadékok fizikai jellemzőit a 13. táblázat tartalmazza szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson [79].

	$CH_2Cl_2$	$CH_2Br_2$	$CH_2I_2$
<i>Színe</i>	színtelen	színtelen	halványsárga
<i>Szaga</i>	mérsékelten édes	(--)	édes
<i>Halmazállapota</i>	folyadék	folyadék	folyadék
<i>Forráspont (°C)</i>	40	97	181
<i>Olvadáspont (°C)</i>	-96,7	-52,7	6
<i>Sűrűség (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,327	2,477	3,325
<i>Dipólmomentum (D)</i>	1,6	1,5	1,22

13. táblázat: A  $CX_2Y_2$  folyadékcsalád tagjainak fizikai jellemzői

#### 4.1. Előzmények

Mindhárom  $CH_2Y_2$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2I_2$ ) folyadék molekulászerkezete jól ismert [100-102], ennek ellenére a metilén-klorid került leginkább a figyelem középpontjába.

A metilén-kloridra röntgen- [103] és neutrodiffrakciós [104], valamint szimulációs módszereket [105-107] alkalmazó tanulmányok egyaránt születtek.

Ezek közül [105] és [107] tanulmányok foglalkoznak részletesebben az e folyadékban fellelhető orientációs korrelációkkal. Előbbi molekuladinamikai szimulációk neutron- és röntgendiffrakciós mérésekkel való összevetésének eredményeképpen a metilén-klorid szerkezetének addigi legrészletesebb leírását nyújtotta. A molekulatengelyek orientációi közül négyet kiválasztva (közel antidipól, antidipól, L-alakú, „fej-farok”) azok távolságfüggő előfordulásait vizsgálták. Minden pozitívum mellett megjegyzendő, hogy a számított szerkezeti függvények illeszkedése a mérési adatokhoz legfeljebb részben kvantitatívnak nevezhető. Eredményeink e fenti két munkával való összevetését jelentősen megnehezíti az orientációs korrelációk leírásmódjának különbözősége.

Az e fejezetben ismertetett munka célja a metilén-klorid tekintetében a [105] tanulmány szerves kiegészítése; a másik két folyadék esetén (metilén-bromid, metilén-jodid) pedig a teljesen hiányzó intermolekuláris szerkezeti információt kívántuk szolgáltatni.

## 4.2. Modellezési és mérési részletek

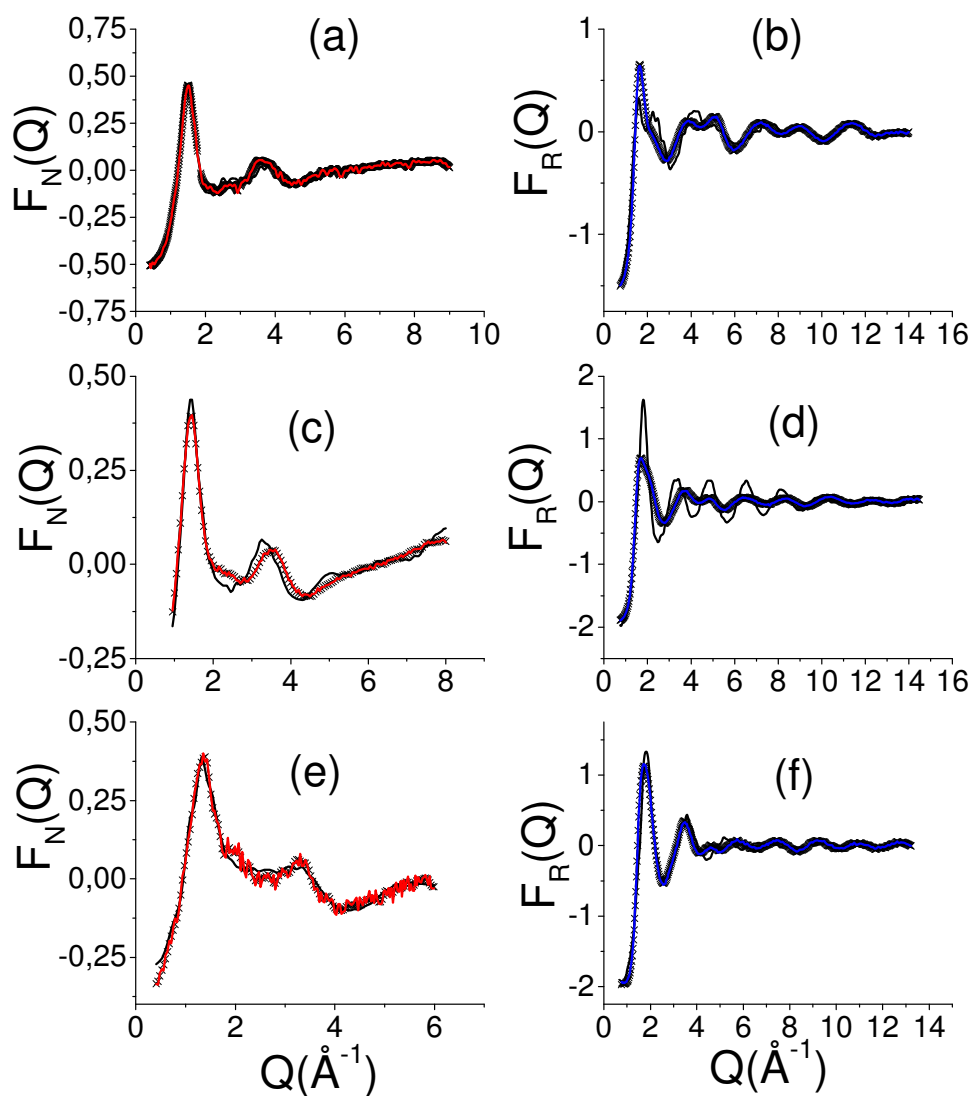
A  $CH_2Y_2$  folyadékokra vonatkozó futási paramétereket és a diffrakciós mérések részleteit a 14. táblázatban közöljük. Mindhárom folyadékra neutron- és röntgendiffrakciós mérési adattal rendelkezem, így négyfajta (MGR, R, N és NR) számítást végeztem.

	$CH_2Cl_2$	$CH_2Br_2$	$CH_2I_2$
Molekulák száma	2000	2000	2000
Atomok száma	10000	10000	10000
Atomi sűrűség ( $\text{\AA}^{-3}$ )	0,0468	0,04275	0,0372
Fél doboz élhossz ( $\text{\AA}$ )	29,89199	30,80761	32,28374
fnc(C-H) ( $\text{\AA}$ )	0,98-1,18	1,01-1,13	0,95-1,07
fnc(C-Y) ( $\text{\AA}$ )	1,66-1,86	1,86-1,98	2,071-2,191
fnc(H-H) ( $\text{\AA}$ )	1,69-1,89	1,686-1,806	1,599-1,719
fnc(H-Y) ( $\text{\AA}$ )	2,25-2,45	2,417-2,537	2,57-2,69
fnc(Y-Y) ( $\text{\AA}$ )	2,81-3,01	3,12-3,24	3,49-3,67
$r_{cut-off}(C-C)$ ( $\text{\AA}$ )	3,3	3,5	3,5
$r_{cut-off}(C-H)$ ( $\text{\AA}$ )	2,5	2,8	2,5
$r_{cut-off}(C-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	2,5	2,5	2,5
$r_{cut-off}(H-H)$ ( $\text{\AA}$ )	2	2,5	2,5
$r_{cut-off}(H-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	2,5	2,5	2,5
$r_{cut-off}(Y-Y)$ ( $\text{\AA}$ )	3,2	3,4	3,5
Neutrondiffrakció	Stusdvik (NFL), SLAD diffraktométer [85] Pusztai L.	Budapesti KFKI Kutatóreaktora, PSD diffraktométer [80] Temleitner L., Pothoczki Sz.	
	$Q_{max}: 9 \text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}: 9,8 \text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}: 8,3 \text{\AA}^{-1}$
Röntgendiffrakció	SPring-8, BL04B2 S. Kohara [82]		
	$Q_{max}: 14 \text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}: 14,5 \text{\AA}^{-1}$	$Q_{max}: 13,25 \text{\AA}^{-1}$

14. táblázat: Futási és mérési paraméterek a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra

## 4.3. A teljes szórásból származó szerkezeti függvény

A kísérleti, a Reverse Monte Carlo (RMC) szimulációból, valamint a Merevgömbi Referencia (MGR) rendszerből számolt teljes szórásból származó szerkezeti függvények (*tszszf*) láthatók a 33. ábrán a  $CH_2Cl_2$ , a  $CH_2Br_2$  és a  $CH_2I_2$  molekuláris folyadékokra.



**33. ábra:** A teljes szórásból származó szerkezeti függvény. A neutrodiffrakciós illeszkedés: (a)  $CH_2Cl_2$ ; (c)  $CH_2Br_2$ ; (e)  $CH_2I_2$ . A röntgendiffrakciós illeszkedés: (b)  $CH_2Cl_2$ ; (d)  $CH_2Br_2$ ; (f)  $CH_2I_2$ . Piros vonal: a neutrodiffrakciós *tszszf*; kék vonal: a röntgendiffrakciós *tszszf*; fekete vonal: az MGR rendszerből számolt *tszszf*; fekete vonal kereszt alakú jelekkel: az RMC szimulációból származó *tszszf*.

Az egyezés a kísérleti és az RMC eredményezte *tszszf*-ek között nagyon jó mindkét diffrakciónál (röntgen- és neutron), mind a három folyadék ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2I_2$ ) esetében.

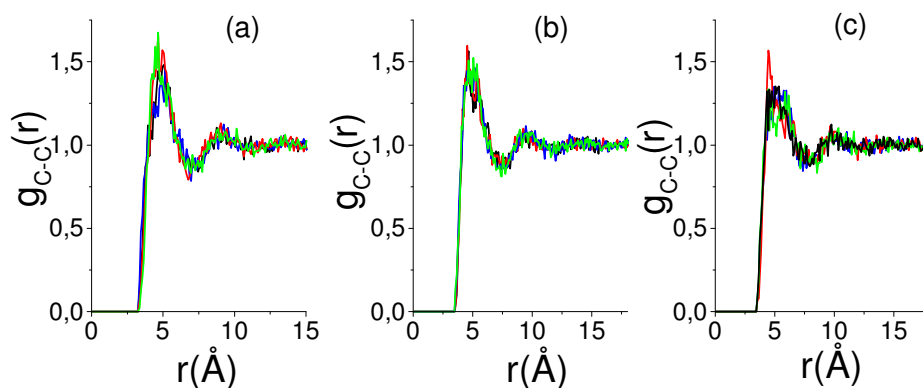
A metilén-kloridra és a metilén-jodidra az MGR modell, hasonlóan az  $XCl_4$  típusú folyadékokhoz,  $7 \text{ \AA}^{-1}$  felett jó egyezést mutat a röntgendiffrakciós *tszszf*-el. Vagyis ez esetben is elmondható, hogy a nagyobb  $Q$  tartományban a molekulaszervezet a meghatározó. Ezzel szemben a kis  $Q$  értékeknél fellépő különbségek az intermolekuláris viselkedés eltérésére utalnak.

A legnagyobb különbség az MGR rendszer és a röntgendiffrakciós *tszszf*-ek között a metilén-bromid esetében észlelhető. Az MGR rendszerben látható oszcilláció egy jól meghatározott távolságra utal, valószínűleg a nagy súllyal szereplő Br-Br párkorrelációiban.

A neutrodiffrakciós *tszszf*-ek igen nagymértékű hasonlóságot mutatnak az MGR rendszerrel mindhárom folyadékra. E jellegzetesség azt sugallja, hogy a neutrodiffrakció jobbára a molekulaszervezetről nyújt felvilágosítást. Továbbá előrevetíthető egy hasonló mértékű egyezés a *proof*-k szintjén (az N és az MGR rendszerek között).

#### 4.4. A parciális radiális eloszlásfüggvények

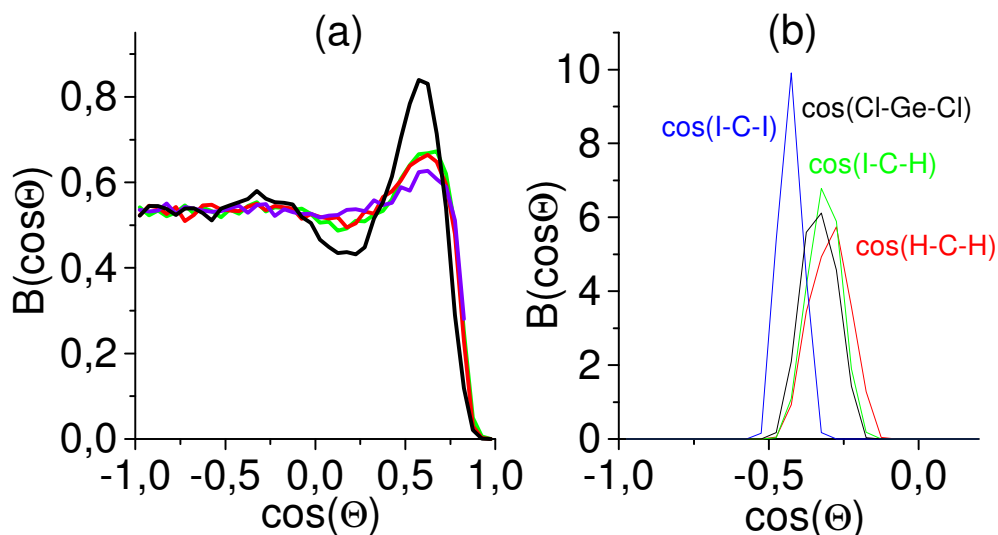
A  $CH_2Y_2$  ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2I_2$ ) molekuláris folyadékok C-C parciális radiális eloszlásfüggvényei a 34. ábrán láthatók.



**34. ábra:** A C-C párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. (a)  $CH_2Cl_2$ ; (b)  $CH_2Br_2$ ; (c)  $CH_2I_2$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *proof*; piros vonal: a neutrodiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott *proof*.

Mindhárom folyadék esetén elmondható, hogy a négyfajta (MGR, N, R, NR) szimulációból származó C-C *preof*-ek csak igen csekély eltéréseket mutatnak. E nem túl jelentős különbségek sem a C-C koordinációs számot, sem a C-C-C szögeloszlásokat nem befolyásolták döntő mértékben.

E függvényeket látva felmerül a kérdés, hogy az  $XY_4$  és a  $CXY_3$  folyadékokhoz hasonlóan e rendszerekben is fellelhetők-e az egyszerű folyadékok főbb jellemvonásai. A C-C koordinációs számokat tekintve 12,89 (metilén-klorid), 12,23 (metilén-bromid) és 12,43 (metilén-jodid) adódik.

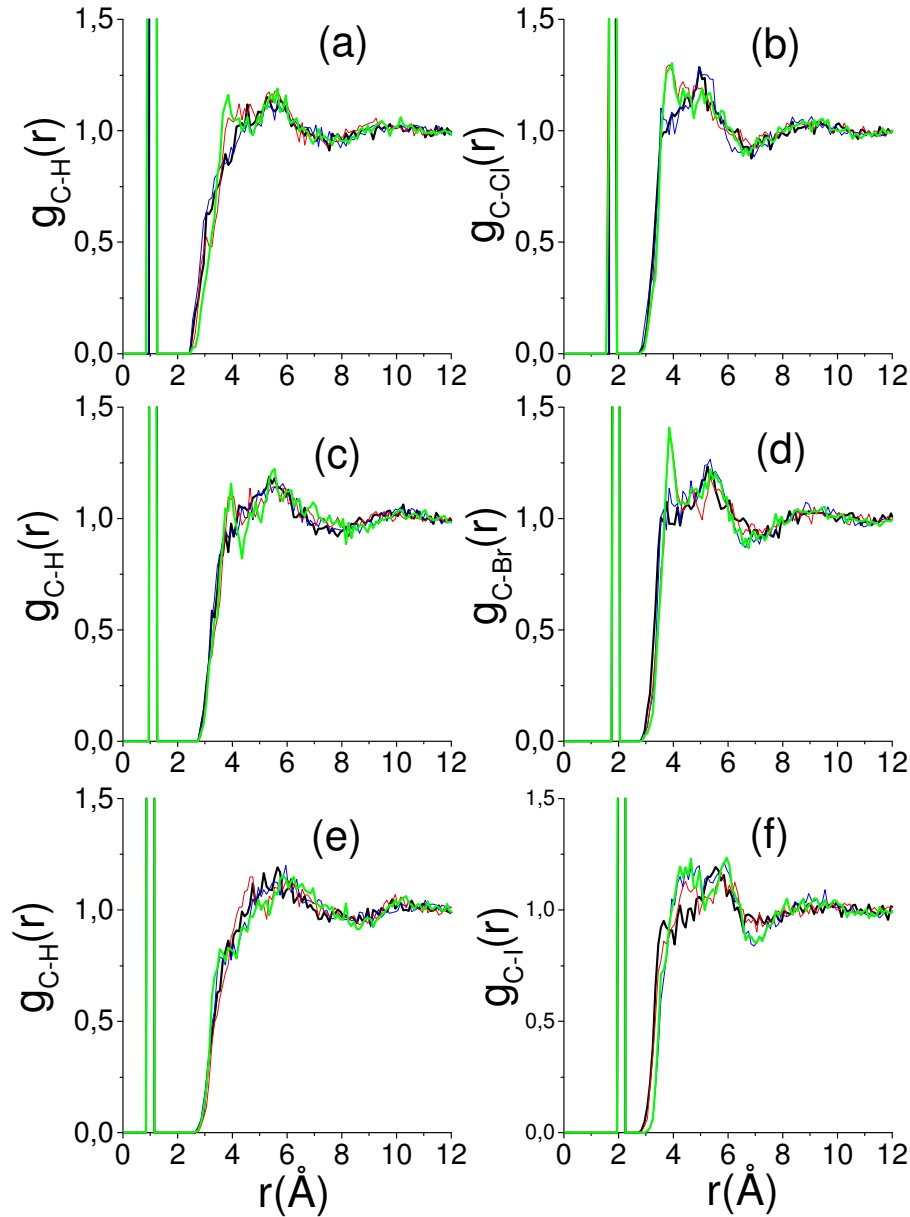


**35. ábra:** (a) A C-C-C szögeloszlások. Fekete vonal: szén-tetraklorid; zöld vonal: metilén-klorid; piros vonal: metilén-bromid; lila vonal: metilén-jodid. (b) A tetraéderes szöget jellemző szögeloszlások. Fekete vonal: Cl-Ge-Cl (germánium-tetraklorid); piros vonal: H-C-H (metilén-jodid); zöld vonal: I-C-H (metilén-jodid); kék vonal: I-C-I (metilén-jodid).

A 35.a ábrán a C-C-C szögeloszlások láthatók a három  $CH_2Y_2$  típusú folyadékra, a szén-tetraklorid megfelelő függvényével összevetve. Az  $55^\circ$  körüli csúcson nyilvánvaló. Tehát a fentieket összegezve e folyadékcsalád esetén is elmondható, hogy a molekula-középpontok az egyszerű folyadékok magatartását követik.

A 36. ábra a C-H és a C-Y parciális radiális eloszlásfüggvényeket mutatja. A jól meghatározott intramolekuláris tartomány és az intermolekuláris rész elkülönülése nyilvánvaló. Az 1.3.2. fejezetben ismertetett *fnc* konstrukció a  $CH_2Y_2$  folyadékokra is helytálló. Ha közelebbről megvizsgáljuk a 35.b ábrán összehasonlított, tetraéderes szögeket jellemző szögeloszlásokat (H-C-H, H-C-Y, Y-C-Y) a metilén-jodid példáján (mivel e

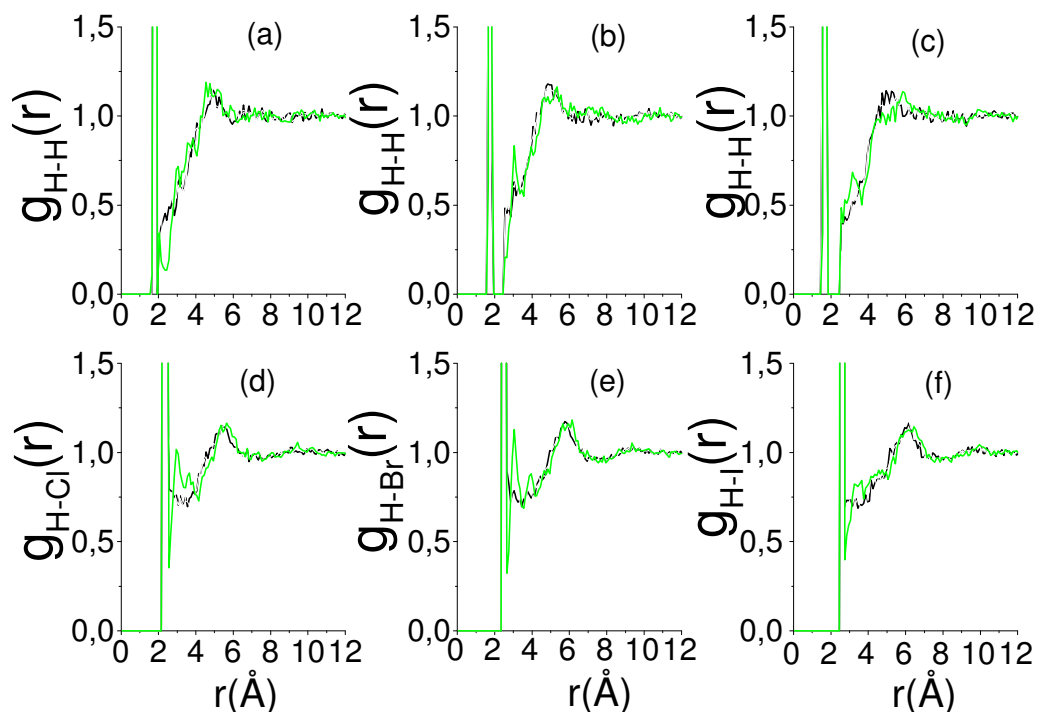
folyadékot alkotja a leginkább torzított molekula, ld. 32. ábra), megfigyelhető a Cl-X-Cl közel tökéletes tetraédes szöghöz képesti (irodalmi értékekkel összhangban lévő) szögeloszlás eltolódás.



**36. ábra:** A C-H és a C-Y párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. A C-H preof: (a)  $CH_2Cl_2$ ; (c)  $CH_2Br_2$ ; (e)  $CH_2I_2$ . A C-Y preof: (b)  $CH_2Cl_2$ ; (d)  $CH_2Br_2$ ; (f)  $CH_2I_2$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó preof; piros vonal: a neutrondiffrakciós adatra illesztés során kapott preof; kék vonal: a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott preof; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adatra illesztés során kapott preof.

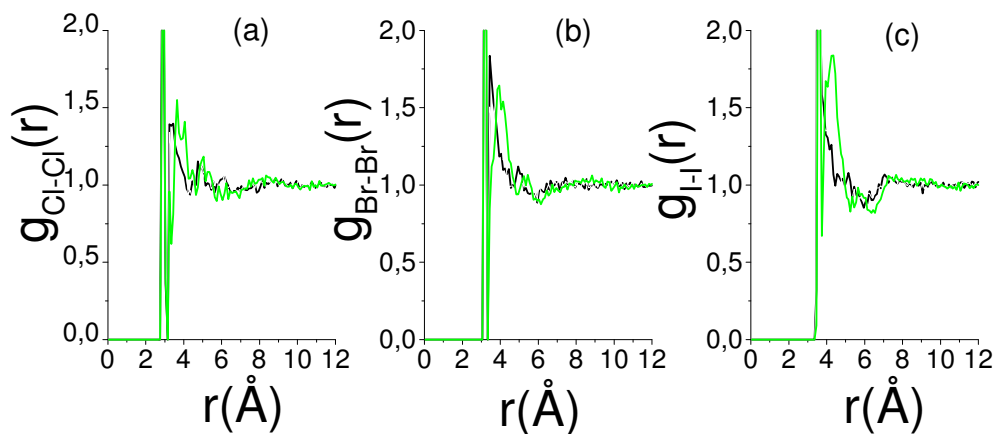
Az intermolekuláris tartomány egy kettős maximummal jellemezhető. Úgy tűnik, hogy a két csúc s intenzitása a legtöbbször közel azonos (nem úgy, mint a  $CXY_3$  folyadékoknál), de az  $XY_4$  folyadékcsalád megfelelő korrelációihoz képest sokkal kevésbé kifejezettek, azaz a maximumhelyek és minimumhelyek intenzitáskülönbsége lényegesen kisebb. Ez különösen a legnagyobb molekulákból álló metilén-jodidnál tapasztalható. Úgy tűnik, hogy a szomszédos molekulák legközelebbi két liganduma túlnyomó részben nem azonos típusú. Ez arra utal, hogy a 2:2 orientáció továbbra is uralhatja az intermolekuláris szerkezetet, de – ahogy azt a későbbiekben látni fogjuk – a szomszédos molekulák két különböző ligandumukkal fordulnak egymás felé.

A H-H és a H-Y parciális radiális eloszlásfüggvények láthatók a 37. ábrán.



**37. ábra:** A H-H és a H-Y párkorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. A H-H *preof*: (a)  $CH_2Cl_2$ ; (b)  $CH_2Br_2$ ; (c)  $CH_2I_2$ . A H-Y *preof*: (d)  $CH_2Cl_2$ ; (e)  $CH_2Br_2$ ; (f)  $CH_2I_2$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *preof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adataira illesztés során kapott *preof*.

Az Y-Y (Cl-Cl, Br-Br, I-I) parciális radiális eloszlásfüggvényeket mutatja a 38. ábra. Mindhárom folyadék esetén (metilén-klorid, metilén-bromid, metilén-jodid) az intra- és intermolekuláris tartomány jól elkülönül (hasonlóan a korábbi másik torzított tetraédes molekulákból álló folyadékcsalád megfelelő parciális radiális eloszlásfüggvényeihez).



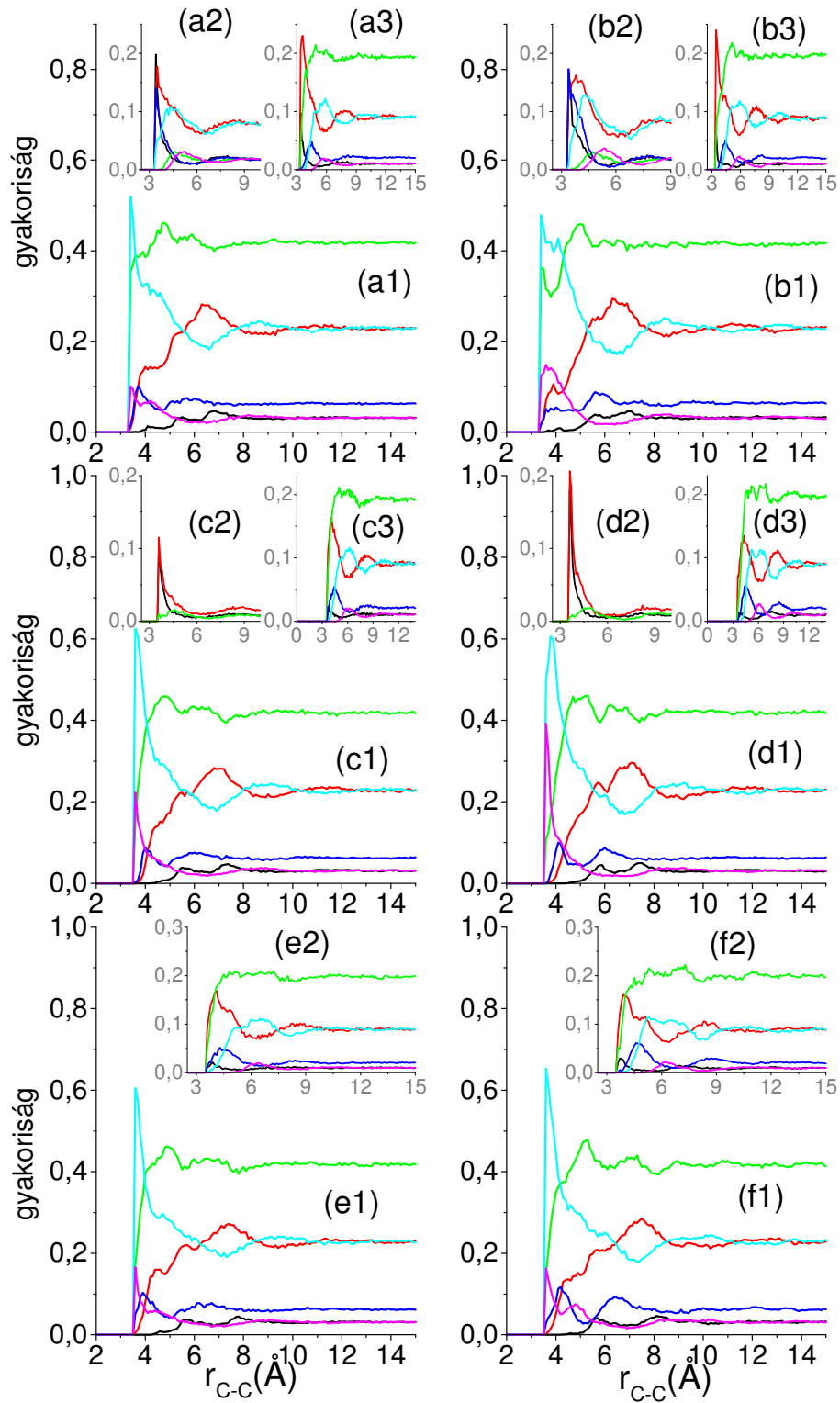
**38. ábra:** Az  $Y$ - $Y$  párcorrelációkat jellemző parciális radiális eloszlásfüggvények. (a)  $CH_2Cl_2$ ; (b)  $CH_2Br_2$ ; (c)  $CH_2I_2$ . Fekete vonal: az MGR szimulációból származó *proof*; zöld vonal: a neutron- és a röntgendiffrakciós adataira illesztés során kapott *proof*.

A metilén-klorid és a metilén-bromid merevgömbi referenciarendszere az intermolekuláris csúcsot kissé alulbecsüli, a metilén-jodid esetén pedig az MGR rendszerből teljesen hiányzik ez a csúcs. Ismét fontos nyomatékoslítani, hogy a ligandumok intermolekuláris korrelációinak leírására csak (ezen igen egyszerű) modell nem elegendő.

#### 4.5. Az orientációs korrelációk

Az 1.4.4. fejezetben bevezetett hat csoport közül a  $CH_2Y_2$  folyadékokban (39. ábra; bal oldali oszlop: MGR, jobb oldali oszlop: NR) a 2:2 (él-él) orientáció a leggyakoribb elrendeződés. A 2:2 csoport domináns szerepét csak a „kontakt távolságokon” (az első koordinációs szféra alsó tartományában, a legközelebbi középpont-középpont távolságokon) veszi át a 2:3 (él-lap) orientáció.

Az 1:2 (csúcs-él) és 2:3 (él-lap) csoportok, az  $XY_4$  folyadékokhoz hasonlóan, alternáló jelleget mutatnak, bár ezek az oszcillációk kevésbé karakteresek és rövidebb távúak, mint az  $XCl_4$  folyadékok esetében. Ez az alternálás megfigyelhető a H,H-H,Y és a H,Y-Y,Y alcsoportok között (metilén-kloridra a 39.a3 és 39.b3, metilén-bromidra a 39.c3 és 39.d3, metilén-jodidra az 39.e2 és 39.f2 ábrákon a piros és világoskék vonalak jelzik). Jól látható, hogy a merevgömbi rendszereknek ugyanúgy jellemzője e tulajdonság.



39. ábra: A hat orientációs korrelációs függvény. Az MGR rendszer: (a1)  $CH_2Cl_2$ ; (c1)  $CH_2Br_2$ ; (e1)  $CH_2I_2$ . Az RMC rendszer: (b1)  $CH_2Cl_2$ ; (d1)  $CH_2Br_2$ ; (f1)  $CH_2I_2$ .

Fekete vonal: 1:1 orientáció; piros vonal: 1:2 orientáció; zöld vonal: 2:2 orientáció; sötétkék vonal: 1:3 orientáció; világoskék vonal: 2:3 orientáció; lila vonal: 3:3 orientáció.

A 2:2 orientáció alcsoportjai. (a3)  $CH_2Cl_2$  MGR rendszer; (b3)  $CH_2Cl_2$  RMC rendszer; (c3)  $CH_2Br_2$  MGR rendszer; (d3)  $CH_2Br_2$  RMC rendszer; (e2)  $CH_2I_2$  MGR rendszer; (f2)  $CH_2I_2$  RMC rendszer. Fekete vonal: H,H-H,H orientáció; piros vonal: H,H-H,Y orientáció; zöld vonal: H,Y-H,Y orientáció; sötétkék vonal: H,H-Y,Y orientáció; világoskék vonal: H,Y-Y,Y orientáció; lila vonal: Y,Y-Y,Y orientáció.

A 3:3 orientáció alcsoportjai. (c2)  $CH_2Br_2$  MGR rendszer; (d2)  $CH_2Br_2$  RMC rendszer. Fekete vonal: H,H,Y-H,H,Y orientáció; piros vonal: H,H,Y-H,Y,Y orientáció; zöld vonal: H,Y,Y-H,Y,Y orientáció.

A 2:3 orientáció alcsoportjai: (a2)  $CH_2Cl_2$  MGR rendszer; (b2)  $CH_2Cl_2$  RMC rendszer. Fekete vonal: H,H-H,H,Y orientáció; piros vonal: H,Y-H,H,Y orientáció; zöld vonal: Y,Y-H,H,Y orientáció; sötétkék vonal: H,H-H,Y,Y orientáció; világoskék vonal: H,Y-H,Y,Y orientáció; lila vonal: H,Y-H,Y,Y orientáció.

Az 1:1 (csúcs-csúcs), az 1:3 (csúcs-lap) és a 3:3 (lap-lap) orientációk nem fordulnak elő jelentős számban a  $CH_2Y_2$  folyadékokban, kivéve a metilén-bromidot. A  $CH_2Br_2$  esetén a 3:3 orientáció aránya rövid középpont-középpont távolságokon megközelíti a 40 %-ot az NR rendszerben, míg a megfelelő referenciarendszerben (és a másik két folyadékban) még a 20%-ot sem éri el. Ez a különbség még inkább nyomon követhető, ha vetünk egy pillantást a 3:3 orientáció alcsoportjaira (39.c2 és 39.d2 ábrák). A valós folyadékhoz legközelebb álló NR rendszerben a H,H,Br-H,Br,Br és a H,H,Br-H,H,Br alcsoportok (piros és fekete vonalak) megosztják a vezető szerepet (20% és 16% ), míg az MGR rendszerben arányuk nem jelentős.

Nyilvánvaló, hogy a fent említett eseten kívül a legnagyobb különbségek az MGR és az NR rendszerek között a metilén-kloridnál észlelhetők. A 2:2 orientáció 4 Å körüli csúcsa az MGR rendszerben (valamint a másik két – a  $CH_2Br_2$  és a  $CH_2I_2$  – folyadékban) teljesen hiányzik. Ez az eltérés főleg a H,H-H,Y alcsoportnak tulajdonítható (vö. 39.a3, 39.b3, 39.c3, 39.d3, 39.e2, 39.f2 ábrák, piros vonal), mivel a metilén-klorid esetén több, mint 10%-kal gyakoribb az előfordulása a többi rendszerhez képest. Másrészt a 2:3 (él-lap) orientáció első csúcsa markánsabb az NR rendszerben, amit a H,H,Cl-H,Cl és H,Cl,Cl-H,Cl alcsoportok okoznak (39.a2 és 39.b2 ábrák, piros és sötétkék vonalak).

A 2:2 orientáció alcsoportjai közül (minden esetben) a H,Y-H,Y csoport dominál. Tehát két molekula egymás felé forduló két-két liganduma általában különböző típusú. Ez az eredmény összecseng a C-H és a C-Y parciális radiális eloszlásfüggvények viselkedésével.

Csak az orientációs korrelációs függvényeket tekintve a legnagyobb hasonlóság az MGR és az NR rendszerek között a metilén-jodid folyadékokra található: a két rendszer szinte megkülönböztethetetlen, még az alcsoportok szintjén is. Ezért mindenképpen érdemes a

molekulatengelyek (1.4.5. fejezetben bevezetett) kiemelt orientációs korrelációk (*mkok*) függvényeinek vizsgálatára is kitérnem.

#### 4.6. A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi

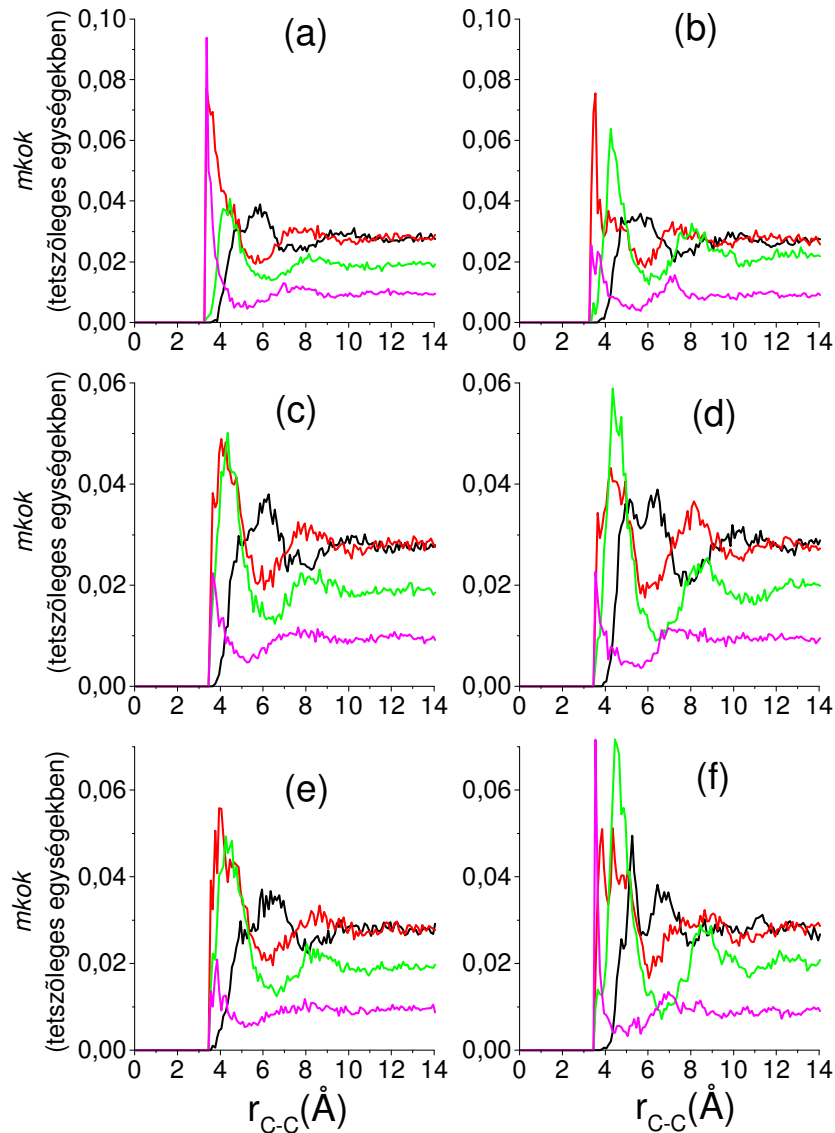
A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációit (*mkok*) mutatja a  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra a 40. ábra. Fontos ismét tudatosítani, hogy az előző csoportosítással ellentétben itt nem minden molekulapárt tudunk besorolni, hiszen ilyen mértékű rendezettség e folyadékokban nem beszélhetünk. Az 1.4.5. fejezetben bevezetett nyolc kiemelt orientáció közül a *T elrendeződések* (pozitív illetve negatív oldal felé), az *azonos irányba mutató lánc*, valamint a *lánc pozitív oldalukkal egymás felé* elrendeződések fordulnak elő nagyobb számban e rendszerekben. Gyakoriságuk az egyes középpont-középpont távolság-tartományokban igen eltérő, mind a különböző folyadékok ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2I_2$ ), mind a különböző rendszerek (RMC és MGR) esetén.

Az MGR és az RMC rendszerek között a legkisebb különbségeket a metilén-bromid (40.c és 40.d ábra) mutatja. A kis középpont-középpont távolságokon (5 Å alatt) a *T elrendeződés a pozitív oldal felé* (piros vonal) és az *azonos irányba mutató lánc* (zöld vonal) egyformán jellemző az MGR rendszerben, míg a valós folyadéknak megfelelő RMC modellben ez az arány kicsit eltolódik az *azonos irányú lánc* elrendeződés javára. 5 Å felett, de még az első koordinációs szférában az előbbi két orientációval szemben a *T elrendeződés a negatív oldal felé* orientáció (fekete vonal) gyakorisága veszi át a meghatározó szerepet. A nagyobb középpont-középpont távolságokon a két *T elrendeződés* emelkedik ki nagyobb mértékben.

A metilén-klorid és a metilén-jodid folyadékokra a két szimulált rendszer (MGR és RMC) között markánsabb eltérések tapasztalhatók. A  $CH_2Cl_2$  esetén (40.a és 40.b ábra) a *lánc pozitív oldalukkal egymás felé* elrendeződés mindkét rendszerre, ám a *T elrendeződés a pozitív oldal felé* orientáció csak a MGR rendszerre jellemző a kontakt távolságokon (4 Å alatt). A 4 és 5 Å közötti tartományt az *azonos irányú lánc* uralja az RMC rendszerben; bár jelenléte vitathatatlan a referenciarendszerben is, de csak feleakkora előfordulással. Továbbá mindkét rendszer esetén 5 Å felett e folyadékban is a *T elrendeződések* gyakoribbak.

A metilén-jodidhoz tartozó MGR rendszer (40.e ábra) kiemelt orientációs korrelációit jellegükben a metilén-bromid referenciarendszerével szinte teljesen megegyező függvények uralják. A  $CH_2I_2$  RMC rendszerének kiemelt elrendeződései (40.f ábra) szintén kevésbé

térnek el az MGR rendszertől. A kis különbséget az RMC rendszerben a csak a kontakt távolságon megjelenő *lánc pozitív oldalukkal egymás felé* elrendeződés okozza.



**40. ábra:** A molekulatengelyek kiemelt orientációs korrelációi (mkok) a  $CH_2Y_2$  folyadékokra. (a)  $CH_2Cl_2$  (MGR); (b)  $CH_2Cl_2$  (RMC); (c)  $CH_2Br_2$  (MGR); (d)  $CH_2Br_2$  (RMC); (e)  $CH_2I_2$  (MGR); (f)  $CH_2I_2$  (RMC). Fekete vonal: T elrendeződés a negatív oldal felé; piros vonal: T elrendeződés a pozitív oldal felé; zöld vonal: azonos irányba mutató lánc; lila vonal: lánc pozitív oldalukkal egymás felé.

Összefoglalva megállapítható, hogy a valós folyadékot reprezentáló RMC rendszerekben a merevgömbi referenciarendszerek becslésénél nagyobb mértékű

„rendezettség” utaló nyomokat találtunk a rövid középpont-középpont távolságokon például az azonos irányú lánc előfordulásának (40. ábrán zöld vonal) növekedése e tartományon.

A 15. táblázatban összefoglaltam mind a hat rendszerre kapott jellemző orientációkat az egyes középpont-középpont távolság-tartományokban.

	Kontakt távolságok 4 Å alatt	4 Å és 5 Å között	5 Å felett (de az első koordinációs szférában)	Az első koordinációs szférán túl
$CH_2Cl_2$ MGR	T pozitív oldal felé, lánc pozitív oldalukkal egymás felé	azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	a két T elrendeződés alternál
$CH_2Cl_2$ RMC	T pozitív oldal felé	azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	
$CH_2Br_2$ MGR	T pozitív oldal felé, azonos irányú lánc		T negatív oldal felé	
$CH_2Br_2$ RMC	azonos irányú lánc, T pozitív oldal felé (kisebb intenzitással)		T negatív oldal felé	
$CH_2I_2$ MGR	T pozitív oldal felé, azonos irányú lánc		T negatív oldal felé	
$CH_2I_2$ RMC	T pozitív oldal felé, lánc pozitív oldalukkal egymás felé	T pozitív oldal felé, azonos irányú lánc	T negatív oldal felé	

15. táblázat: A  $CH_2Y_2$  folyadékok kiemelt orientációi

#### 4.7. Összefoglalás

Az RMC szimulációk során a  $CX_2Y_2$  folyadékcsalád minden tagja (metilén-klorid, metilén-bromid, metilén-jodid) esetében sikerült a (neutron- és röntgen-) diffrakciós mérésekkel konzisztens részecske-konfigurációkat előállítani.

A  $CH_2Y_2$  folyadékcsaládra a rendelkezésünkre álló mérési eredmények neutron- és röntgendiffrakcióból származtak. Hasonlóan a  $CXY_3$  folyadékcsaládhoz, ez esetben is mindkét diffrakciós adat szerepe nélkülözhetetlen a szerkezet teljes leírására.

Az előző fejezetekben tárgyalt folyadékokhoz hasonlóan a merevgömbi Monte Carlo szimuláció a C-C parciális radiális eloszlásfüggvényeket és a C-H, C-Y, H-H, H-Y és Y-Y

parciális radiális eloszlásfüggvény intramolekuláris tartományát jól becsüli. De az intermolekuláris tartomány leírására a diffrakciós adat elengedhetetlen.

A C-C *proof* jellege e folyadékok esetén is azt mutatta, hogy a molekula-középpontok viselkedése nagyon hasonlít az egyszerű folyadékok atomjainak viselkedéséhez. A  $CXY_3$  folyadékcsaládhoz hasonlóan, e függvény esetében sem észlelhetők az  $XY_4$  folyadékok megfelelő függvényeinél tapasztalt hosszabbtávú oszcillációk.

E rendszerekben a molekulák legkedveltebb elrendeződései a 2:2 (él-él) orientációk. Az alcsoportokra kiterjedő elemzés azt mutatta, hogy a molekulák e két-két egymás felé forduló liganduma a leggyakrabban különböző típusú. E viselkedés jól tükröződik a C-H és a C-Y parciális radiális eloszlásfüggvények jellemvonásaiban is. Az 1:2 és 2:3 csoportok az előző két folyadékhoz hasonlóan alternáló jellegűek, de az oszcillációk a második koordinációs szférán túl nem észlelhetők. E rendszerekben hasonló jelleget öltenek egyes alcsoportok is (például a H,H-H,Y és a H,Y-Y,Y), vagyis e viselkedés a folyadékcsalád meghatározó tulajdonsága.

Az MGR rendszer és az RMC rendszerek között a molekulatengelyek kiemelt orientációs függvényei jelentősebb eltéréseket mutatnak, mint az orientációs csoportok között, sugallva, hogy (erre az anyagcsoportra nézve) ez előbbi az informatívabb reprezentáció. Ezek közül a legjelentősebb, hogy az *azonos irányú lánc* típusú orientációk gyakorisága az RMC rendszerben, mindhárom folyadék esetében, megnő.

A kiemelt orientációs korrelációk tekintetében a  $CH_2Y_2$  folyadékokban csak a szomszédos molekulák elhelyezkedései mutatnak eltérő viselkedést. Mind a metilén-kloridot, mind a metilén-bromidot, mind a metilén-jodidot 4 Å és 5 Å között az *azonos irányú lánc* elrendeződés, 5 Å felett (de az első koordinációs szférában) a *T negatív oldal felé* elrendeződés, míg a magasabb koordinációs szférákban a két *T elrendeződés* (pozitív illetve negatív oldal felé) alternáló jellege jellemzi.

## 5. Összefoglalás

Az első fejezet általános bevezetője után a második fejezetben a tökéletes tetraéderekből ( $XY_4$  típusú) felépülő, míg a harmadik és negyedik fejezetben a torzított tetraéderekből ( $CXY_3$  és  $CH_2Y_2$  típusú) álló molekuláris folyadékok szerkezetvizsgálatával foglalkoztam. Ezen utóbbi három, az eredményeket tartalmazó, fejezetben a folyadékcsaládokat több aspektusból (teljes szórásból származó szerkezeti függvények, parciális párkorrelációs függvények, koordinációs számok, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények) hasonlítottam össze. Mindhárom fejezetet egy-egy főleg csak az adott folyadékcsaládra vonatkozó részletes összefoglaló zárta.

Így mindezek ismeretében, az utolsó fejezet átfogó összefoglalásban a következő, a bevezetésben is felvetett kérdésekre adunk választ: Milyen hatással van a szerkezetre a központi atom – illetve az ón-tetrajodid esetén a ligandumok – megváltoztatásából adódó eltérő molekula méret és a tetraéderek fokozatos torzításából adódó eltérő alak? Mindezek hogyan mutatkoznak meg a szerkezetvizsgálat különböző szintjein: teljes szórásból származó szerkezeti függvények, parciális párkorrelációs függvények, koordinációs számok, szögeloszlások, orientációs korrelációs függvények tekintetében? Milyen különbségek észlelhetők a „hosszú távú” és a rövid távú viselkedésben? A korábbi fejezetekben tapasztaltuk, hogy vannak közös családjellemzőik e folyadékoknak, vajon rendelkezik-e közös szerkezeti jellemzőkkel (egy rendszertani kifejezést kölcsönvéve) „osztályjellemzőkkel” e három folyadékcsalád?

### Tézispontok

A fenti kérdésekre a doktori munkám során elért új tudományos eredmények adnak választ:

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 tetraédes 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 tetraédes molekulák kismértékű torzítása hasonló szerkezeti változásokat okozott az orientációs korrelációkban, mint a tökéletes tetraédes 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].

## Kitekintés

Az általam vizsgált tetraédes folyadékok szerkezete jó kiindulópontot jelenthet a napjainkban nagy kihívásokat rejtő víz szintén torzított tetraédes, hidrogénkötéses szerkezetének leírására. A bevezetőben említett élő szervezetek építőköveinek megismeréséhez vezető úton elsőként ionokat (pl.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) tartalmazó vizes oldatok hidrátburok-szerkezetének ismeretében térhetünk majd át a makromolekulákat tartalmazó vizes oldatok vizsgálatára.

## 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:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$   
*J. Chem. Phys.*; **130**, 064503 (2009)
- [S2] Pothoczki Sz., Pusztai L.; Molecular liquid  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{VCl}_4$ : Two substances, one structure?  
*J. Mol. Liq.*; **145**, 38 (2009)
- [S3] Pusztai L., Pothoczki Sz., S. Kohara; Orientational correlations in molecular liquid  $\text{SnI}_4$   
*J. Chem. Phys.*; **129**, 064509 (2008)
- [S4] Pothoczki Sz., Pusztai L., S. Kohara; The structure of liquid iodomethane,  $\text{CH}_3\text{I}/\text{CD}_3\text{I}$   
*J. Phys.: Condens. Matter*; **19**, 335204 (2007)

## További előadások, konferenciák:

- [K1] Pothoczki Sz., Pusztai L., S. Kohara; The structure of liquid iodomethane,  $\text{CH}_3\text{I}$   
3. RMC Konferencia, Budapest, 2006.- poszter
- [K2] Pothoczki Sz., Pusztai L., Jóvári P., S. Kohara; Molekuláris folyadékok szerkezetvizsgálata Reverse Monte Carlo szimulációval  
ELFT Vándorgyűlés, Eger, 2007.-poszter
- [K3] Pothoczki Sz.; Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata diffrakciós módszerekkel és számítógépes szimulációval  
SZFKI Szeminárium, Budapest, 2008.03.25.-előadás
- [K4] Pothoczki Sz.; Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata diffrakciós módszerekkel és számítógépes szimulációval  
Matematikai és Természettudományi Kuratórium fiatal kutatók meghallgatása, Budapest, 2008.06.12.-előadás
- [K5] Pothoczki Sz., Pusztai L., Temleitner L., Jóvári P., S. Kohara; Orientational correlations in some molecular liquids of tetrahedral molecules  
7<sup>th</sup> PSI Summer School on Condensed Matter Research, Zuoz, 2008.-poszter
- [K6] Pothoczki Sz., Pusztai L., Temleitner L., Jóvári P., S. Kohara; Orientational correlation some molecular liquids  
EMLG/JMLG Annual Meeting, Lisszabon, 2008.-poszter
- [K7] Pothoczki Sz., Pusztai L., Temleitner L., Jóvári P., S. Kohara; Orientational correlation some molecular liquids  
XIX. Higher European Research Course of Users of Large Experimental Systems, Grenoble, 2009.-poszter
- [K8] Pothoczki Sz.; Molekuláris folyadékok szerkezetének vizsgálata diffrakciós módszerekkel és számítógépes szimulációval  
PhD házi védés, Budapest, MTA SZFKI, 2009.06.30.-előadás

## Irodalomjegyzék

- [1] Sólyom Jenő; A modern szilárdtestfizika alapjai I.: A szilárd testek szerkezete és dinamikája; *ELTE Eötvös Kiadó; Budapest* (2002)
- [2] G. L. Squires; Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering; *Dover Publications, INC.; Mineola, New York* (1978)
- [3] V. M. Nield, D. A. Keen; Diffuse Neutron Scattering from Crystalline Materials; *Oxford University Press* (2001)
- [4] W. R. Fawcett; Liquids, Solutions, and Interfaces: From Classical Macroscopic Description to Modern Microscopic Details; *Oxford University Press* (2004)
- [5] P. A. Egelstaff; An Introduction to the Liquid State; *Clarendon Press; Oxford* (1994)
- [6] S. W. Lovesey; Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter; *Clarendon Press; Oxford* (1984)
- [7] B. E. Warren; X-Ray Diffraction; *Dover Publication, New York* (1969)
- [8] M. P. Allen, D. Tildesley; Computer Simulation of Liquids; *Clarendon Press; Oxford* (1987)
- [9] R. L. McGreevy, L. Pusztai; Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures; *Molec. Simul.*; **1**, 359 (1988)
- [10] G. Evrard, L. Pusztai; Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++; *J. Phys.: Condens. Matter*; **17**, S1 (2005)
- [11] G. Evrard, L. Pusztai; Data versus constraints in reverse Monte Carlo modelling: a case study on molecular liquid CCl<sub>4</sub>; *J. Phys.: Condens. Matter*; **17**, S37 (2005)
- [12] L. Pusztai, R. L. McGreevy; *NFL Studsvik Annual Report for 1996*; OTH:21 (1997)
- [13] P. Debye, L. Bewilloqua, F. Ehrhardt; *Physik. Z.*; **30**, 84 (1929)
- [14] L. S. Bartell, L. O. Brockway, R. H. Schwendeman; Refined for Analysis of Electron Diffraction Data and Its Application to CCl<sub>4</sub>; *J. Chem. Phys.*; **23**, 1854 (1955)
- [15] Y. Morino, Y. Nakamura, T. Iijima; Mean Square Amplitudes and Force Constants of Tetrahedral Molecules. I. Carbon Tetrachloride and Germanium Tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **32**, 643 (1960)
- [16] H. Menke; X-ray interference by liquids (mercury, gallium, carbon tetrachloride); *Physik. Z.*; **33**, 593 (1932)
- [17] A. Eisenstein; The Structure of Liquid Carbon Tetrachloride; *Phys. Rev.*; **63**, 304 (1943)
- [18] E. E. Bray, N. S. Gingrich; The Structure of Liquid Carbon Tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **11**, 351 (1943)
- [19] R. W. Gruebel, G. T. Clayton; Determination of Electron and Molecular Radial Distribution Functions for Liquid Carbon Tetrachloride by X-ray Diffraction; *J. Chem. Phys.*; **46**, 639 (1967)
- [20] A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy; Structure and Intermolecular Potential of Liquid Carbon Tetrachloride Derived from X-Ray Diffraction Data; *J. Chem. Phys.*; **46**, 4875 (1967)

- [21] K. R. Rao; Neutron Diffraction from Liquid Carbon Tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **48**, 2395 (1968)
- [22] P. A. Egelstaff, D. I. Page and J. G. Powles; Orientational correlations in molecular liquids by neutron scattering; Carbon tetrachloride and germanium tetrabromide; *Mol. Phys.*; **20**, 881 (1971)
- [23] K. E. Gubbins, C. G. Gray, P. A. Egelstaff, M. S. Anath; Neutron diffraction from molecular fluids; *Mol. Phys.*; **25**, 1353 (1973)
- [24] L. J. Lowden, D. Chandler; Theory of intermolecular pair correlations for molecular liquids. Applications to the liquids carbon tetrachloride, carbon disulfide, carbon diselenide, and benzene; *J. Chem. Phys.*; **61**, 5228 (1974)
- [25] A. H. Narten; Liquid carbon tetrachloride: Atom pair correlation functions from neutron and x-ray diffraction; *J. Chem. Phys.*; **65**, 573 (1976)
- [26] J. H. Clarke, J. R. Granada, J. C. Dore; Structural studies of tetrachloride liquids I. Pulsed neutron scattering by carbon tetrachloride—molecular structure; *Mol. Phys.*; **37**, 1263 (1979)
- [27] F. J. Bermejo, E. Enciso, J. Alonso, N. Garcia, W. S. Howells; How well do we know the structure of simple molecular liquids? CCl<sub>4</sub> revisited; *Mol. Phys.*; **64**, 1169 (1988)
- [28] M. Misawa; Temperature dependence of structure of liquid carbon tetrachloride measured by pulsed neutron total scattering; *J. Chem. Phys.*; **91**, 5648 (1989)
- [29] Y. Murata, K. Nishikawa; The Construction of an Energy-dispersive X-Ray Diffractometer for Liquids and Its Application to CCl<sub>4</sub>; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **51**, 411 (1978)
- [30] K. Nishikawa and Y. Murata; Liquid Structure of Carbon Tetrachloride and Long-range Correlation; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **52**, 293 (1979)
- [31] K. Nishikawa, K. Tohji, M. Shima and Y. Murata; The temperature dependence of the liquid structure of carbon tetrachloride; *Chem. Phys. Lett.*; **64**, 154 (1979)
- [32] K. Nishikawa, K. Tohji, Y. Murata; The intermolecular arrangement in the plastic crystal (phase Ia) of carbon tetrachloride studied by x-ray diffraction; *J. Chem. Phys.*; **74**, 5817 (1981)
- [33] K. Nishikawa, T. Iijima; Corrections for Intensity Data in Energy-dispersive X-Ray Diffractometry of Liquids. Application to Carbon Tetrachloride; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **57**, 1750 (1984)
- [34] K. Nishikawa, T. Iijima; Structure Model for Liquid Carbon Tetrachloride; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **58**, 1215 (1985)
- [35] K. Nishikawa, T. Iijima; Mean Square Deviations of Interatomic Distances in Liquid Carbon Tetrachloride; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **58**, 1220 (1985)
- [36] G. Reichelt, J. U. Weidner, W. Zimmermann, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*; **78**, 1050 (1974)
- [37] V. P. Klochkov, A.F. Skryshevskii; *Ukr. Fiz. Zh. (USSR)*; **9**, 420 (1964)
- [38] C. T. Rutledge, G. T. Clayton; X-Ray Diffraction Study of Liquid Silicon Tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **52**, 1927 (1970)

- [39] H.-R. Baier, J.-U. Weidner; Bestimmung der partiellen Struktur Faktoren aus der Röntgenstrahlenbeugung an flüssigem Silicium- und Germaniumtetrachlorid und ihren Mischungen; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*; **85**, 1044 (1981)
- [40] C. T. Rutledge, G. T. Clayton; X-ray diffraction study of liquid germanium tetrachloride and liquid tin tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **63**, 2211 (1975)
- [41] K. M. Jöllenbeck, J. U. Weidner; Röntgenstrukturuntersuchung des flüssigen Silicium-Germanium- und Zinntetrachlorids. Ein Beitrag zur Frage einer gemeinsamen Flüssigkeitsstruktur. I. Streuexperimente an den reinen Komponenten und ihren binären Mischungen; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **91**, 11 (1987)
- [42] K. M. Jöllenbeck, J. U. Weidner; Röntgenstrukturuntersuchung des flüssigen Silicium-Germanium- und Zinntetrachlorids. Ein Beitrag zur Frage einer gemeinsamen Flüssigkeitsstruktur. II. Bestimmung der individuellen partiellen Paarkorrelationsfunktionen. Vorschlag eines einheitlichen Strukturmodells; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **91**, 17 (1987)
- [43] J. B. van Tricht, J. S. Sjoerdsma; Neutron diffraction study of the intermolecular structure in liquid germanium and vanadium tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **90**, 3776 (1989)
- [44] I. P. Gibson, J. C. Dore; Structural studies of tetrachloride liquids. II. Neutron diffraction by vanadium tetrachloride and vanadium oxytrichloride; *Mol. Phys.*; **37**, 1281 (1979)
- [45] S. Murad, K. E. Gubbins; Structure factor of liquid vanadium tetrachloride; *Mol. Phys.*; **39**, 271 (1980)
- [46] D. Chandler, H. Andersen; Optimized Cluster Expansions for Classical Fluids. II. Theory of Molecular Liquids; *J. Chem. Phys.*; **57**, 1930 (1972)
- [47] D. G. Montague, M. R. Chowdhury, J. C. Dore, J. Reed; A RISM analysis of structural data for tetrahedral molecular systems; *Mol. Phys.*; **50**, 1 (1983)
- [48] J. B. van Tricht; On the application of the method of interval normalization to neutron diffraction data from molecular liquids; *J. Chem. Phys.*; **66**, 85 (1977)
- [49] J. B. van Tricht, J. S. Sjoerdsma; Partial chlorine-chlorine intermolecular scattering functions for  $\text{XCl}_4$  liquids ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ) from neutron diffraction and the RISM; *Mol. Phys.*; **59**, 507 (1986)
- [50] F. Serrano Adan, A. Bañon, J. Santamaria; Monte Carlo calculations for liquid carbon tetrachloride; *Chem. Phys. Lett.*; **107**, 475 (1984)
- [51] O. Steinhauser, M. Neumann; Structure and dynamics of liquid carbon tetrachloride. A molecular dynamics study; *Mol. Phys.*; **40**, 115 (1980)
- [52] R. M. Lynden-Bell, I. R. McDonald; Reorientational correlation functions for computer-simulated liquids of tetrahedral molecules; *Mol. Phys.*; **43**, 1429 (1981)
- [53] I. R. McDonald, D. G. Bounds, M. L. Klein; Molecular dynamics calculations for the liquid and cubic plastic crystal phases of carbon tetrachloride; *Mol. Phys.*; **45**, 521 (1982)
- [54] C. Kölmel, R. Ahlrichs, B. Karch; MD simulations of liquid  $\text{CCl}_4$  with a new pair potential; *Mol. Phys.*; **66**, 1015 (1989)
- [55] T.-M. Chang, K. A. Peterson and L. X. Dang; Molecular dynamics simulation of liquid, interface, and ionic solvation of polarizable carbon tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **103**, 7502 (1995)

- [56] J.-C. Soetens, G. Jansen, C. Millott; Molecular dynamics simulation of liquid  $\text{CCl}_4$  with a new polarizable potential model; *Mol. Phys.*; **96**, 1003 (1999)
- [57] H. Sackmann; Das Raumproblem bei Tetrahalogeniden der IV. Gruppe; *Physik. Z.*; **208**, 235 (1958)
- [58] J. R. Granada; G. W. Stanton; J. H. Clarke; J. C. Dore; Structural studies of tetrachloride liquids. III. Molecular structure of  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$ ; *Mol. Phys.*; **37**, 1297 (1979)
- [59] M. D. Zeidler; Strukturuntersuchungen an molekularen Flüssigkeiten; *Z. Physik Chem.*; **NF 133**, 1 (1982)
- [60] J. S. Sjoerdsma, J. B. van Tricht; Do tetrachlorides have a common liquid structure?; *Chem. Phys. Lett.*; **117**, 336 (1985)
- [61] M. Misawa; Structure factor  $X_4$  tetrahedral molecular liquids: Competition between intramolecular and intermolecular atomic spacing; *J. Chem. Phys.*; **91**, 5648 (1989)
- [62] I. Bakó, J. C. Dore, D. W. Huxley; Orientational correlations in liquid carbon tetrachloride: a neutron diffraction and RMC study; *Chem. Phys.*; **216**, 119 (1997)
- [63] I. Waldner, A. Bassen, H. Bertagnolli, K. Tödheide, G. Strauss, A. K. Soper; High-Pressure neutron diffraction on fluid carbon tetrafluoride and interpretation by reverse Monte Carlo simulation; *J. Chem. Phys.*; **107**, 10667 (1997)
- [64] L. Pusztai, R. L. McGreevy; The structure of liquid  $\text{CCl}_4$ ; *Mol. Phys.*; **90**, 533 (1997)
- [65] P. Jedlovszky; Orientational correlation in liquid and amorphous carbon tetrachloride: A reverse Monte Carlo study; *J. Chem. Phys.*; **107**, 7433 (1997)
- [66] P. Jóvári, Gy. Mészáros, L. Pusztai, E. Sváb; The structure of liquids tetrachlorides:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$ ; *J. Chem. Phys.*; **114**, 8082 (2001)
- [67] L. C. Pardo, J. L. Tamarit, N. Veglio, F. J. Bermejo, G. J. Cuello; Comparison of short-range-order in liquid- and rotator-phase states of a simple molecular liquid: A reverse Monte Carlo and molecular dynamics analysis of neutron diffraction data; *Phys. Rev. B.*; **76**, 134203 (2007)
- [68] R. Rey; Quantitative characterization of orientational order in liquid carbon tetrachloride; *J. Chem. Phys.*; **126**, 164506 (2007)
- [69] R. G. Dickinson; The crystal structure of tin tetra-iodide; *J. Am. Chem. Soc.*; **45**, 958 (1923)
- [70] F. Meller, I. Fankuchen; The Crystal Structure of Tin Tetraiodide; *Acta Cryst.*; **8**, 343 (1955)
- [71] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fuji, Y. Ohishi; Amorphization and Molecular Dissociation of  $\text{SnI}_4$  at High Pressure; *Phys. Rev. Lett.*; **79**, 4597 (1997)
- [72] Y. Fuji, M. Kowaka, A. Onodera; The pressure-induced metallic amorphous state of  $\text{SnI}_4$ : I. A novel crystal-to-amorphous studied by x-ray scattering; *J. Phys. C: Solid State Phys.*; **18**, 789 (1985)
- [73] A. Ohmura, N. Hamaya, K. Sato, C. Ogawa, M. Isshiki, Y. Ohishi; Structural analysis of high-pressure amorphous phase of  $\text{SnI}_4$ ; *J. Phys.: Condens. Matter*; **14**, 10553 (2002)
- [74] K. Fuchizaki, T. Hase, A. Yamada, N. Hamaya, Y. Katayama, K. Funakoshi; Polyamorphism in tin tetraiodide; *J. Chem. Phys.*; **130**, 121101 (2009)

- [75] R. E. Wood, H. L. Ritter; X-Ray Studies of Fused Salt Systems. III. Tin(IV) Iodide; *J. Am. Chem. Soc.*; **74**, 1763 (1952)
- [76] K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi, N. Hamaya; Synchrotron x-ray studies of molecular liquid SnI<sub>4</sub>; *J. Chem. Phys.*; **127**, 064504 (2007)
- [77] O. Gereben, L. Pusztai; The determination of the microscopic density in liquids and other disordered materials using Reverse Monte Carlo simulation; *Phys. Chem. Liq.*; **31**, 159 (1996)
- [78] O. Gereben and L. Pusztai; Structure of amorphous semiconductors: Reverse Monte Carlo studies on a-C, a-Si and a-Ge; *Phys. Rev. B.*; **50**, 14136 (1994)
- [79] [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/c\\_index.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/c_index.htm);  
P. D. I. Fletcher, R. J. Nicholls; Alkylbenzenes in Diiodomethane. A Novel, "Primitive" Micelle-Forming Surfactant System; *Langmuir*; **16**, 1050 (2000)  
[http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3\\_7/3\\_7\\_1.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_7/3_7_1.html)
- [80] E. Sváb, Gy. Mészáros, F. Deák; Neutron powder diffractometer at the Budapest research reactor; *Mater. Sci. Forum.*; **247**, 228 (1996)
- [81] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neufeind, H.-B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. M. Schneider, J. Süßenbach, M. von Zimmermann; *J. Synchrotron Radiat.*; **5**, 90 (1998); és [http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental\\_stations/BW5/BW5.htm](http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/BW5/BW5.htm)
- [82] M. Isshiki, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita, and T. Ishikawa; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.*; **663**, 467 (2001); és S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi, M. Takata; *J. Phys.: Condens. Matter*; **19**, 506101 (2007)
- [83] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig; Structure Factor and Radial Distribution Function for Liquid Argon at 85 °K; *Phys. Rev. A.*; **7**, 2130 (1973)
- [84] M. A. Howe, R. L. McGreevy, L. Pusztai, I. Borzsák; Determination of 3 body correlations in simple liquids by RMC modelling of diffraction data. 2. Elemental liquids; *Phys. Chem. Liq.*; **25**, 205 (1993)
- [85] A. Wannberg, A. Mellergård, P. Zetterström, M. Grönros, L.-E. Karlsson, L.R. McGreevy; *J. Neutron Res.*; **8**, 133 (1999)
- [86] Pothoczki Szilvia; Diplomamunka; *BMGE* (2006)
- [87] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler; X-ray diffraction study of liquid chloroform; *Mol. Phys.*; **35**, 193 (1978)
- [88] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux; A neutron-diffraction study of liquid chloroform; *Mol. Phys.*; **35**, 199 (1978)
- [89] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux; A neutron diffraction study of liquid chloroform, II. CD<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub> and CD<sup>37</sup>Cl<sub>3</sub>; *Mol. Phys.*; **36**, 1769 (1978)
- [90] H. Bertagnolli, P. Chieux; A Neutron Diffraction Study of a Hydrogen Containing Organic Liquid CHCl<sub>3</sub> as an Example; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **84**, 1225 (1980)
- [91] H. Bertagnolli; A Structural Investigation of Liquid Chloroform; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **85**, 664 (1981)

- [92] H. Bertagnolli, P. Chieux; The complete set of atom pair correlation functions of liquid chloroform as obtained from a final neutron scattering experiment with H/D isotopic substitution; *Mol. Phys.*; **51**, 617 (1984)
- [93] W. Dietz, K. Heinzinger; Structure of Liquid Chloroform. A Comparison between Simulation and Neutron Scattering Results; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **88**, 543 (1984)
- [94] H. Bertagnolli, K. Goller, H. Zweier; Structure Investigation of Liquid Chloroform by Statistical-Mechanical Calculation and Reverse Monte Carlo Simulation; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; **99**, 1168 (1995)
- [95] A. Takahashi, Y. F. Yano, T. Iijima; Structure of Liquid Chloroform as Investigated by Energy-Dispersive X-Ray Diffraction; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **71**, 2081 (1998)
- [96] Q. Williams, J.T. Cox, W. Gordy; Molecular Structure of Bromoform; *J. Chem. Phys.*; **20**, 1524 (1952)
- [97] H. Matsuura; Equilibrium Structure of Methyl Iodide; *J. Chem. Phys.*; **56**, 5725 (1972)
- [98] F. F. Martins Freitas, F. M. S. Silva Fernandes; Vapor-Liquid Equilibrium and Structure of Methyl Iodide Liquid; *J. Chem. Phys.*; **99**, 5180 (1995)
- [99] P. Jóvári, G. Mészáros, L. Pusztai, E. Sváb; Neutron-diffraction studies of some simple molecular systems: Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, CBr<sub>3</sub>D, CD<sub>3</sub>I; *Appl. Phys. A.*; **74**, 1354 (2002)
- [100] R.J. Myers and W.D.Gwinn; The Microwave Spectra, Structure, Dipole Moment, and Chlorine Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Methylene Chloride; *J. Chem. Phys.*; **20**, 1420 (1952)
- [101] D. Chadwick and D. J. Millen; Microwave spectrum of dibromomethane. Part 1.—Molecular structure; *Trans. Faraday. Soc.*; **67**, 1551 (1971)
- [102] Z. Kisiel, L. Pszczołkowski, W. Caminati and P. G. Favero; First assignment of the rotational spectrum of a molecule containing two iodine nuclei: Spectroscopic constants and structure of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>; *J. Chem. Phys.*; **105**, 1778 (1996)
- [103] B.R. Orton, R.L.T. Street; Molecular structure factors of CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *Mol. Phys.*; **34**, 583 (1977)
- [104] W.G. Jung, M.D. Zeidler, P. Chieux; A neutron diffraction study of liquid methylene chloride; *Mol. Phys.* **68**, 473 (1989)
- [105] Sz. Bálint, I. Bakó, T. Grósz, T. Megyes; Structure of liquid methylene chloride: Molecular dynamics simulation compared to diffraction experiments; *J. Mol. Liq.*; **136**, 257 (2007)
- [106] H. Torii; Atomic quadrupolar effect in intermolecular electrostatic interactions of chloroalkanes: the cases of chloroform and dichloromethane; *J. Mol. Liq.*; **119**, 31 (2005)
- [107] P. Jedlovsky; Structural study of liquid methylene chloride with reverse Monte Carlo simulation; *J. Chem. Phys.* **107**, 562 (1997)
- [108] <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC/downloads/>;  
<http://www.szfk.hu/~nphys/rmc++/opening.html>