

**PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**Vlasta Mohaček Grošev**

**Vibracijska dinamika molekula s unutrašnjom  
rotacijom na niskim temperaturama**

**Disertacija**

**Zagreb, 1995.**

Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

Vlasta Mohaček Grošev

Vibracijska dinamika molekula s unutrašnjom  
rotacijom na niskim temperaturama

Disertacija

Zagreb 1995.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za molekulsku fiziku Odjela fizika Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Za nesebično pruženu pomoć, savjete i poticaje u dosadašnjem radu te istraživanjima iznesenim u ovoj disertaciji najtoplje zahvaljujem voditelju Dr. Krešimiru Furiću.

Korištenje programa za račun dinamike rešetke molekulskih kristala omogućeno je ljubaznom pomoći Dr. Davora Kirina.

Izgledu disertacije uvelike su doprinijele slike (posebno one u boji) koje je izradio Vladimir Mohaček na čemu sam mu posebno zahvalna.

Svim članovima Laboratorija za molekulsku fiziku hvala na diskusijama koje su pomogle u razjašnjavanju nejasnih pitanja.

Uspješno dovršenje radnje ne bi bilo moguće bez Darkove podrške i razumijevanja.

# Sadržaj

<b>1 Uvod</b>	<b>2</b>
<b>2 Vibracijska analiza slobodnih molekula s unutrašnjom rotacijom</b>	<b>3</b>
2.1 Vibracijska analiza: . . . . .	10
2.1.1 Toluен . . . . .	14
2.1.2 Nitrometan . . . . .	23
<b>3 Nalaženje rješenja Mathieuove jednadžbe</b>	<b>28</b>
3.1 Red trigonometrijskih funkcija . . . . .	30
3.2 Varijacijska metoda Hüllera . . . . .	34
3.3 Granični slučajevi niske i visoke barijere . . . . .	37
<b>4 Molekule s unutrašnjom rotacijom na niskim temperaturama</b>	<b>40</b>
4.1 Niskotemperaturni Ramanovi spektri i dinamika rešetke . . . . .	44
4.1.1 Toluен . . . . .	45
4.1.2 Nitrometan . . . . .	51
4.2 Vezanje fononskih i rotorskih stanja . . . . .	61
<b>5 Taljenje molekulskih kristala i pojava mezofaza</b>	<b>69</b>
5.1 Pople-Karasz model taljenja molekulskih kristala . . . . .	70
5.2 Pojava mezofaza u nitrometanu i toluenu . . . . .	75
<b>6 Zaključak</b>	<b>81</b>
<b>7 Dodaci</b>	<b>82</b>
7.1 Dinamika rešetke $C_6D_5CD_3$ , $C_6H_5CD_3$ i $C_6D_5CH_3$ . . . . .	82
7.2 Dinamika rešetke $CD_3NO_2$ . . . . .	86
<b>8 Sažetak</b>	<b>88</b>
<b>9 Abstract</b>	<b>89</b>
<b>10 Životopis</b>	<b>90</b>
<b>11 Popis radova</b>	<b>91</b>

# 1 Uvod

Molekule s unutrašnjom rotacijom prisutnije su oko nas više nego smo toga svjesni. Često i molekule čiju strukturu opisujemo kao nepromjenljivu u vremenu imaju neku grupu atoma koja ima više od jednog položaja ravnoteže, odnosno čije se gibanje odvija u potencijalu s više minimuma. Većina bioloških molekula je toga tipa, spomenimo samo aminokiseline koje su gradbeni dio svih proteina ili šećere koje nalazimo u RNK, DNK, škrobu, celulozi itd. Unutrašnja rotacija odnosi se na svojstvo neke atomske grupe u molekuli da vrši pomake rotacijom oko npr. jednostrukih C–C veze kojom je spojena s ostatkom molekule. Ovakvo gibanje ne odnosi se samo na terminalne tj. krajnje atomske grupe u nekoj molekuli, već i na CH<sub>2</sub> i slične grupe u polimernom lancu. Poznavanje potencijala koji određuje njihovo gibanje je od presudne važnosti za objašnjenje energijskih prijelaza ojaženih raznim spektroskopskim metodama te za razumijevanje mnoštva termodinamičkih faza koje ovakvi spojevi pokazuju.

U ovom radu naglasak je na vibracijskoj dinamici molekula toluena i nitrometana kao prototipova čitave klase molekula. Njihovi vibracijski spektri bit će analizirani u plinskoj (toluen), tekućoj te kristalnim fazama. Kako određivanje nivoa unutrašnje rotacije zahtijeva rješavanje Mathieuove jednadžbe, tome je posvećeno jedno poglavje radi potpunijeg razumijevanja konačnih rješenja.

Na dinamiku ovih molekula u kristalu presudno utiču sile između molekula. Toluен i nitrometan kao slobodne molekule imaju potencijal unutrašnje rotacije praktično jednak nuli, dok je u kristalu taj potencijal približno 3300 J/mol. Da bi objasnili ojažene vrpce u niskotemperaturnim Ramanovim spektrima ovih molekula te doprinijeli razumijevanju međumolekulskih interakcija poduzet je račun dinamike rešetke kristala. Barijera unutrašnje rotacije procijenjena je na osnovu ojaženog 0A → 1A Ramanovog prijelaza, te su za nju određena nesmetana stanja rotorskog sistema numeričkim rješavanjem Mathieuove jednadžbe.

Kako bi se pokušala odrediti interakcija fononskog i rotorskog sistema proveden je račun smetnje između rotorskog sistema i libracije molekula oko osi unutrašnje rotacije (za ovu fononsku koordinatu je pretpostavljeno da je interakcija dominantna). Nesmetana vrijednost frekvencija ove libracije preuzeta je iz računa dinamike rešetke za krutu molekulu.

U petom odjeljku eksperimentom je pokazano postojanje mezofaza nitrometana i toluena u intervalu temperature ispod točke taljenja njihovih kristala.

## 2 Vibracijska analiza slobodnih molekula s unutrašnjom rotacijom

Po čemu se molekule s unutrašnjom rotacijom razlikuju od "normalnih" molekula? Pod "normalnim" molekulama podrazumijevamo one čijih N atoma raspolaže s  $3N-6$  vibracijskih stupnjeva slobode u svakom od kojih atomi izvode gibanja male amplitude. Malom amplitudom ovdje smatramo malom u odnosu na ravnotežne međuatomske udaljenosti u molekuli. Drugim riječima "normalne" molekule imaju dobro definiranu strukturu koju sačinjava vremenski malo promjenljiv geometrijski raspored atoma. Duljine veza i kutevi koje veze zatvaraju u molekuli malo odstupaju od svojih ravnotežnih vrijednosti u svakom od vibracijskih stanja.

Unutrašnja rotacija jedno je od niza gibanja velike amplitude koje se mogu pojaviti u organskim molekulama - uz npr. inverziju, nabiranje prstenova ili protonsko tuneliranje u vodikovom mostu. Ova gibanja nisu sva periodička s periodom  $2\pi$  kao što je to unutrašnja rotacija, ali im je svima zajedničko to da potencijal u kojem se gibanje odvija ima više od jednog minimuma u pripadajućoj koordinati.

U slučaju unutrašnje rotacije različiti minimumi potencijala  $V(\rho)$ , gdje je  $\rho$  kut koji opisuje rotaciju određene atomske grupe u molekuli, odgovaraju različitim rotacijskim konformerima (ili rotamerima). Ilustrirajmo to primjerom molekule nitrometana kemijske formule  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Slobodna, molekula nitrometana ima vrlo nisku barijeru unutrašnje rotacije -  $V_6$  je svega 25 J/mol [1], a potencijal  $V(\rho)$  ima oblik:

$$V(\rho) = \frac{1}{2} V_6 (1 + \cos(6\rho)). \quad (1)$$

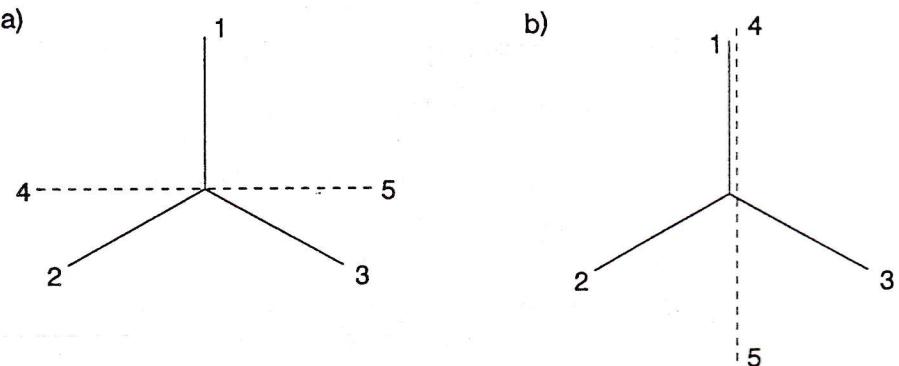
Minimum energije molekula ima u konformaciji prikazanoj slikom 1. Oblik potencijala  $V(\rho)$  za slobodnu molekulu toluena je identičan gore napisanom ali  $V_6$  iznosi 57 J/mol [2].

Pitamo se koje svojstvene vibracijske energije imaju molekule poput ove, kako na njih utječe anharmonički potencijal  $V(\rho)$ , te koji su Ramanovi prijelazi dozvoljeni.

### Raspis kinetičke energije

Bavit ćemo se slučajevima u kojima rotirajuća grupa atoma, tj. rotor ili zvrk, rotira oko osi  $z$  zajedničke i rotoru i ostatku molekule (engl.frame). Kinetička energija tada ima oblik:

$$2T = \sum_{i \in top} m_i \left( \frac{\vec{r}_i^t}{dt} \right)^2 + \sum_{j \in frame} m_j \left( \frac{\vec{r}_j^f}{dt} \right)^2. \quad (2)$$

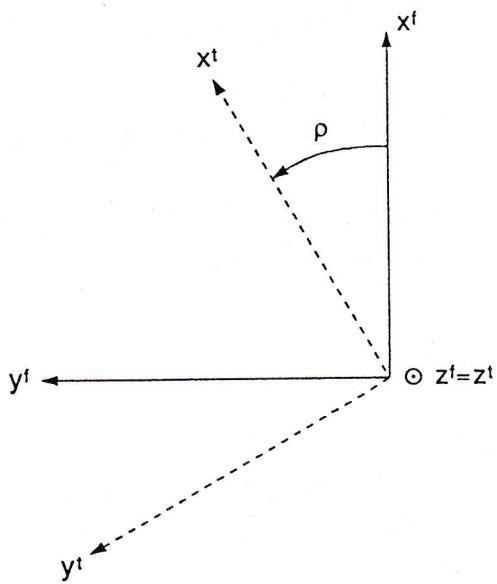


Slika 1: Dvije različite konformacije molekule nitrometana. Crtkano je označena O-N-O ravnina. a)  $\rho = 90^\circ$  minimum energije slobodne molekule; b)  $\rho = 0^\circ$ , minimum energije molekule u kristalu.

Oznaka "top" odnosi se na zvrk, a "frame" na kostur molekule prema kojem zvrk izvodi rotaciju. Koristit ćemo vezu koordinata atoma zvrka u sustavu kostura  $x_i^f$  i pripadnih koordinata u sustavu zvrka  $x_i^t$ :

$$\begin{aligned} x_i^f &= x_i^t \cos \rho - y_i^t \sin \rho \\ y_i^f &= x_i^t \sin \rho + y_i^t \cos \rho \\ z_i^f &= z_i^t. \end{aligned} \quad (3)$$

Međusobni položaj osi prikazan je slikom 2



Slika 2: Definicija kuta unutrašnje rotacije kao kuta koji zatvaraju x os zvrka  $x^t$  i kostura molekule  $x^f$ .

Kinetička energija tada raspisana je

$$\begin{aligned}
 2T = & \sum_{i \in top} m_i [(\dot{x}_i^t)^2 + (\dot{y}_i^t)^2 + (\dot{z}_i^t)^2] + \sum_{j \in frame} m_j [(\dot{x}_j^f)^2 + (\dot{y}_j^f)^2 + (\dot{z}_j^f)^2] \\
 & + (\omega_x)^2 \sum_{k \in mol} m_k [(\dot{y}_k^f)^2 + (\dot{z}_k^f)^2] \\
 & + (\omega_y)^2 \sum_{k \in mol} m_k [(\dot{z}_k^f)^2 + (\dot{x}_k^f)^2] \\
 & + (\omega_z)^2 \sum_{k \in mol} m_k [(\dot{x}_k^f)^2 + (\dot{y}_k^f)^2] \\
 & - 2\omega_x \omega_y \sum_{k \in mol} m_k x_k^f y_k^f \\
 & - 2\omega_y \omega_z \sum_{k \in mol} m_k y_k^f z_k^f \\
 & - 2\omega_z \omega_x \sum_{k \in mol} m_k z_k^f x_k^f \\
 & - 2\omega_x \dot{\rho} \sum_{i \in top} m_i (x_i^t \cos \rho - y_i^t \sin \rho) z_i^t \\
 & - 2\omega_y \dot{\rho} \sum_{i \in top} m_i (x_i^t \sin \rho + y_i^t \cos \rho) z_i^t \\
 & + (2\omega_z \dot{\rho} + (\dot{\rho})^2) \sum_{i \in top} m_i [(x_i^t)^2 + (y_i^t)^2] \\
 & + 2\omega_x \{ \sum_{i \in top} m_i [(x_i^t \dot{z}_i^t - z_i^t \dot{x}_i^t) \sin \rho + (y_i^t \dot{z}_i^t - z_i^t \dot{y}_i^t) \cos \rho] \} \\
 & + 2\omega_x \sum_{j \in frame} m_j (y_j^f \dot{z}_j^f - z_j^f \dot{y}_j^f) \\
 & + 2\omega_y \{ \sum_{i \in top} m_i [(y_i^t \dot{z}_i^t - z_i^t \dot{y}_i^t) \sin \rho + (z_i^t \dot{x}_i^t - x_i^t \dot{z}_i^t) \cos \rho] \} \\
 & + 2\omega_y \sum_{j \in frame} m_j (z_j^f \dot{x}_j^f - x_j^f \dot{z}_j^f) \\
 & + 2\omega_z \{ \sum_{i \in top} m_i (x_i^t \dot{y}_i^t - y_i^t \dot{x}_i^t) + \sum_{j \in frame} m_j (x_j^f \dot{y}_j^f - y_j^f \dot{x}_j^f) \} \\
 & + 2\dot{\rho} \sum_{i \in top} m_i (x_i^t \dot{y}_i^t - y_i^t \dot{x}_i^t).
 \end{aligned} \tag{4}$$

Izbor sustava kostura i zvrka vršimo tako da što je više moguće pojednostavnimo izraz za T. Eckart [3] je postavio uvjete na izbor koordinatnog sustava vezanog uz molekulu da bi vezanje vibracijskih pomaka s kutnim brzinama  $\omega$  bilo minimalno:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j \in frame} m_j (x_j^f \dot{y}_j^f - y_j^f \dot{x}_j^f) &= 0 \\
 \sum_{j \in frame} m_j (z_j^f \dot{x}_j^f - x_j^f \dot{z}_j^f) &= 0 \\
 \sum_{j \in frame} m_j (x_j^f \dot{y}_j^f - y_j^f \dot{x}_j^f) &= 0
 \end{aligned} \tag{5}$$

Suma ne ide po svim atomima  $k$  iz molekule, jer  $\dot{x}_i^f$  i sl. nisu vibracijski pomaci pošto uključuju  $\dot{\rho}$ .

Sayvetz [4] je odredio uvjet koji minimizira vezanje  $\dot{x}_i^t$ ,  $\dot{y}_i^t$  i  $\dot{z}_i^t$  s  $\dot{\rho}$ :

$$\sum_{i \in top} m_i (x_i^t \dot{y}_i^t - y_i^t \dot{x}_i^t) = 0. \tag{6}$$

U sustavu zvrka će vezanje vibracijskih pomaka  $\dot{x}_i^t$  atoma zvrka i  $\dot{\rho}$  biti minimalno.

Izborom sistema kostura kao sistema glavnih osi molekule kinetička je

energija bez Coriolisovih članova:

$$2T = \sum_{i \in top} m_i [(\dot{x}_i^t)^2 + (\dot{y}_i^t)^2 + (\dot{z}_i^t)^2] + \sum_{j \in frame} m_j [(\dot{x}_j^f)^2 + (\dot{y}_j^f)^2 + (\dot{z}_j^f)^2] \\ + (\omega_x \omega_y \omega_z \dot{\rho}) \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 & -I_{xz}^{top} \\ 0 & I_{yy} & 0 & -I_{yz}^{top} \\ 0 & 0 & I_{zz} & I_{zz}^{top} \\ -I_{xz}^{top} & -I_{yz}^{top} & I_{zz}^{top} & I_{zz}^{top} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ \dot{\rho} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Ovdje smo uveli slijedeće označke:

$$\begin{aligned} I_{zz}^{top} &= \sum_{i \in top} m_i [(\dot{x}_i^t)^2 + (\dot{y}_i^t)^2] \\ I_{xz}^{top} &= \sum_{i \in top} m_i x_i^t z_i^f \\ I_{yz}^{top} &= \sum_{i \in top} m_i y_i^t z_i^f. \end{aligned} \quad (8)$$

Ako je zvrk simetričan,  $I_{xz}^{top}$  i  $I_{yz}^{top}$  iščezavaju, jer je  $z_i^t = z_i^f$ .

Prva dva člana u zapisu (7)

$$\sum_{i \in top} m_i [(\dot{x}_i^t)^2 + (\dot{y}_i^t)^2 + (\dot{z}_i^t)^2] + \sum_{j \in frame} m_j [(\dot{x}_j^f)^2 + (\dot{y}_j^f)^2 + (\dot{z}_j^f)^2] \quad (9)$$

predstavljaju *čistu* vibracijsku energiju, neovisnu od  $\rho$ . <sup>1</sup> Naizgled je ovo idealno rješenje kojem se težilo. Međutim korištenje dva koordinatna sustava vrlo je nepogodno ako se vibracijski problem želi riješiti u internim, a ne u Kartezijevim koordinatama. Korištenje internih koordinata redovan je slučaj pošto je potencijalna energija prilično dobro opisana u harmoničkoj aproksimaciji preko kvadratnih članova deformacije internih koordinata.

Vibracijska kinetička energija izražena u internim koordinatama  $q$  u sustavu kostura ne podudara se sa čistom vibracijskom energijom izraženom preko gornja dva sumanda, jer ovisi o  $\rho$ . Postojat će članovi vezanja između  $\dot{\rho}$  i ostalih  $\dot{q}$  u kinetičkoj energiji i oni će općenito ovisiti od  $\rho$ . standardna metoda vibracijskog računa - tzv. Wilsonova GF metoda - [5] je u potpunosti klasična. Ona se svodi na nalaženje Lagrangeovih jednadžbi gibanja za svaku deformaciju interne koordinate  $q_t$ , a Lagrangian je dan sa

$$\begin{aligned} L &= T - V \\ &= \frac{1}{2} \sum_{t,t'=1}^{3N-6} \dot{q}_t G_{tt'}^{-1} \dot{q}_{t'} - \frac{1}{2} \sum_{t,t'=1}^{3N-6} q_t F_{tt'} q_{t'}. \end{aligned} \quad (10)$$

S N smo označili broj atoma u molekuli, a s F matricu potencijalne energije u internim koordinatama. Matrica G definirana je standardno sa

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i}, t, t' = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (11)$$

<sup>1</sup>Da smo koristili Kartezijeve koordinate svih atoma u sustavu kostura molekule, ne bismo zadovoljili Sayvetzov uvjet. Imali bismo značajno više koordinata koje nemaju jedan minimum u potencijalnoj energiji te vrše gibanje velike amplitude.

Obično matrica  $B$  definira transformacijska svojstva Kartezijskih pomaka u sustavu molekule u deformacije internih koordinata:

$$\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N-6} \end{pmatrix} = B \cdot \begin{pmatrix} \Delta x_i^f \\ \Delta y_i^f \\ \vdots \\ \Delta x_j^f \\ \Delta y_j^f \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (12)$$

i ima dimenzije  $(3N-6, 3N)$ . Možemo je proširiti do kvadratne matrice definiranjem translacijskih i rotacijskih koordinata u sustavu molekule kako bi ju mogli kasnije invertirati. Time  $B$  a slijedom toga i  $G$  matrica postaju kvadratne, dimenzije  $(3N, 3N)$ . Simbolički tako proširen skup internih i eksternih  $3N$  koordinata zovimo  $q$ , a jednadžbu transformacije zapišimo kao

$$q = B \cdot x^f. \quad (13)$$

Brzine su pak

$$\dot{q} = \dot{B} \cdot x^f + B \cdot \dot{x}^f. \quad (14)$$

Kako je  $B$  matrica ovisna o  $\rho$ , kao i  $\Delta x_i^f$  atoma zvrka, njihove vremenske derivacije će uključivati i  $\dot{\rho}$ . Izvršimo transformaciju iz skupa  $\Delta x_k^f, k = i$  ili  $j$ , u skup vibracijskih koordinata  $\Delta x_i^t$  i  $\Delta x_j^t$ , kojeg ćemo pisati i u obliku jednostupčane matrice  $x$ . Veza između ta dva skupa je

$$\begin{pmatrix} \Delta x_i^f \\ \Delta y_i^f \\ \vdots \\ \Delta x_j^f \\ \Delta y_j^f \\ \vdots \end{pmatrix} = T \cdot \begin{pmatrix} \Delta x_i^t \\ \Delta y_i^t \\ \vdots \\ \Delta x_j^t \\ \Delta y_j^t \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (15)$$

Vibracijska kinetička energija (9) tako je

$$\frac{1}{2}x^T M x = \frac{1}{2}\dot{q}^T D^{-1} D^{-1} \dot{q} + \frac{1}{2}x^T [\dot{D}^T D^{-1} D^{-1} \dot{D}] x. \quad (16)$$

Ovdje je radi skraćivanja zapisa upotrijebljena oznaka  $D=B \cdot T$ , a članovi s  $\dot{q}$   $x$  ispušteni. Njih je potrebno uzeti u obzir prilikom Coriolisovih korekcija. S  $M$  označena je matrica masa dimenzija  $3N$  s  $3N$ .

Izraz (16) pokazuje koliku ćemo grešku unijeti u naš vibracijski račun koristeći skup  $x^f$  koordinata umjesto  $x$  koordinata. Razlika je dominantno u drugom sumandu izraza (16). U slučaju da postoji velika razlika u energijama između prvog prijelaza unutrašnje rotacije i najniže vibracije, odnosno

klasično između  $\rho$  i ostalih internih  $q$ , drugi član u izrazu (16) bit će malen u usporedbi s prvim i moći će se koristiti skup  $\mathbf{x}^f$  umjesto  $\mathbf{x}$  skupa za definiranje internih koordinata. Ovim proširenjem formalizma na  $3N$  unutrašnjih i vanjskih koordinata mogu se također promatrati članovi vezanja između pojedinih koordinata u  $\mathbf{G}$  matrici kada se sustav vezan uz molekulu ne podudara sa sustavom glavnih osi.

### *Razdvajanje unutrašnje rotacije od ostalih vibracija*

Pretpostavljamo da Born-Oppenheimerova aproksimacija vrijedi i u molekulama s unutrašnjom rotacijom. Višedimenzionalna ekvipotencijalna ploha  $E(X_n)$  koja slijedom aproksimacije određuje gibanje jezgri u tome slučaju ima više minimuma u varijabli  $\rho$ , ali u svakoj od preostalih vibracijskih koordinata  $R_n$  samo po jedan ( $X_n$  označava skup svih koordinata jezgara).

Kinetičku energiju jezgri možemo napisati kao zbroj translacijske, rotacijsko-unutrašnje rotacijske, te vibracijske kinetičke energije.

$$T_n = T_{transl} + T_{r/ur} + T_{vib}. \quad (17)$$

Prema Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji

$$(T_n + E(X_n))\Psi(X_n) = (E + E_{transl})\Psi(X_n), \quad (18)$$

odnosno kada odvojimo translacijsko gibanje

$$(T_{r/ur} + T_{vib} + E(X_n))\Psi_n = E\Psi_n. \quad (19)$$

Ako je najniži vibracijski mod barem red veličine viši od prvog prijelaza unutrašnje rotacije, možemo valnu funkciju jezgri razdvojiti u produkt

$$\Psi_n = \Psi_{vib} \cdot \Phi_{r/ur} \quad (20)$$

čime problem razdvajamo na vibracijski dio

$$[T_{vib} + E(R_n, \rho)]\Psi_{vib} = E_{vib}\Psi_{vib} \quad (21)$$

i rotacijsko-unutrašnje rotacijski dio

$$[T_{r/ur} + E_{vib} + V^e(\rho)]\Phi_{r/ur} = E\Phi_{r/ur}. \quad (22)$$

Ovdje je proveden rastav  $E(X_n)$  na dio koji ovisi o  $\rho$  i o vibracijskim koordinatama,  $E(R_n, \rho)$ , te na dio koji ovisi samo o  $\rho$ ,  $V^e(\rho)$ :

$$E(X_n) = E(R_n, \rho) + V^e(\rho). \quad (23)$$

S  $E(R_n, \rho)$  opisujemo vibracijsku potencijalnu energiju 3N-7 modova čije je polje sila općenito zavisno od  $\rho$ :

$$E(R_n, \rho) = V_{vib}(\rho) = \frac{1}{2} \sum_i k_i(\rho)(\Delta R_i)^2 + \sum_{i,j} k_{ij}(\rho) \Delta R_i \Delta R_j \quad (24)$$

Član  $V^e(\rho)$  određuje dubinu minimuma  $E(X_n)$  u  $\rho$  a potječe od elektronske energije osnovnog stanja.

Riješimo li vibracijski problem u harmoničkoj aproksimaciji za razne  $\rho$  nači ćemo vibracijske energije

$$E_n(\rho) = \sum_{i=1}^{3N-7} \hbar \omega_i(\rho) (v_i + \frac{1}{2}), \quad (25)$$

gdje je  $v_i$  kvantni broj pobuđenja vibracije  $i$ . Ovaj član pojavljuje se u Schrödingerovoj jednadžbi za unutrašnju rotaciju i rotaciju čitave molekule

$$[T_{r/ur} + \sum_{i=1}^{3N-7} \hbar \omega_i(\rho) (v_i + \frac{1}{2}) + V^e(\rho)] \Phi_{r/ur} = E \Phi_{r/ur}. \quad (26)$$

Vidimo da suma članova

$$\sum_{i=1}^{3N-7} \hbar \omega_i(\rho) (v_i + \frac{1}{2}) + V^e(\rho) \quad (27)$$

određuje potencijal unutrašnje rotacije molekule u svakom vibracijskom stanju. Posebno je u osnovnom stanju potencijal unutrašnje rotacije jednak

$$V(\rho) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-7} \hbar \omega_i(\rho) + V^e(\rho) \quad (28)$$

i predstavlja efektivni potencijal koji se nastoji odrediti mikrovalnom spektroskopijom. U prvom pobuđenom stanju  $i$ -te vibracije ovaj je potencijal

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-7} \hbar \omega_j(\rho) + \hbar \omega_i = V(\rho) + \hbar \omega_i \quad (29)$$

tj upravo je suma potencijala osnovnog stanja i  $\hbar \omega_i(\rho)$ . Vidimo da je vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije u stanju  $v_i = 1$  dan sa

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-7} \hbar \omega_j(\rho) + \hbar \omega_i. \quad (30)$$

Ovim načinom možemo istovremeno odrediti potencijal unutrašnje rotacije u svakom od pobuđenih vibracijskih stanja - osnovnih i višestrukih pobuđenja, te kombinacija.

U nastavku će biti pokazano kako je gornja procedura izvedena za slučaj toluena kemijske formule  $C_6H_5CH_3$  i nitrometana  $CH_3NO_2$ .

## 2.1 Vibracijska analiza:

Kako bi se odredilo polje sila kojim će se izračunati vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije toluena te nitrometana, snimljeni su Ramanovi spektri tekućih faza ovih spojeva [6] i toluena u pari [7].

### *Uvjeti eksperimenta*

Toluen  $C_6H_5CH_3$  i nitrometan  $CH_3NO_2$  prizvodnje Aldrich bili su čistoće 99.8 % (toluen) odnosno 99. % (nitrometan). Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

Ramanovi spektri tekućina zabilježeni su DILOROVIM Z24 spektrometrom s trostrukim monokromatorom uobičajenom tehnikom raspršenja pod  $90^\circ$  sa volumena definiranog kapilarom. Korištene su pukotine širine  $300 \mu m$ , a korak pri snimanju je iznosio  $1 cm^{-1}$ . Kao pobuda je korišten argonski laser COHERENT model INNOVA 100 - 15 s uzbudnom linijom  $514.5 nm$ . Snaga laserskog snopa na uzorku bila je manja od 200 mW. Točnost opaženih valnih brojeva bila je bolja od  $1 cm^{-1}$ .

Spektri toluena u pari snimljeni su u Ludwig-Maximilians Universitätu u Münchenu, u suradnji s grupom profesora Heinza W. Schroettera. Preliminarna istraživanja iz [6] ponovljena su i detaljnije izložena u radu Th. Bicana [7]. Spektri toluena u pari snimljeni su koristeći čeliju s Brewsterovim prozorima pri tlaku para toluena od približno 4 kPa. Čelija je bila smještena u područje fokusa prstenastog argonskog lasera (baziranog na modelu 2030-18 Spectra Physics) CARS spektrometra [8]. Snaga laserskog snopa na uzorku varirala je u tim uvjetima od 120 do 180 W. Ramanski signal vođen je do Jarrell-Ash dvostrukog monokromatora putem optičkih vlakana [9]. Točnost opaženih valnih brojeva je bila  $\approx 2 cm^{-1}$ , uglavnom zbog velikih pukotina koje je trebalo koristiti.

### *Analiza normalnim koordinatama*

U slučaju obje spomenute molekule zvrk koji rotira je metilna grupa ( $-CH_3$ ) koja ima dva momenta inercije oko osi okomitih na os unutrašnje rotacije međusobno jednaka. Metilna grupa je drugim riječima simetrični zvrk za koji postoje simetrizirane koordinate kojima se  $G$  matrica čitave molekule može dovesti u oblik neovisan od  $\rho$ . Spomenute simetrizirane

koordinate uveli su Fleming i Banwell [10], a za opis njihove simetrije korištena je permutacijsko-inverzijska grupa  $G_{12}$  [11]. Ovdje ćemo samo kratko opisati koncept permutacijsko-inverzijskih grupa, konkretno  $G_{12}$ .

Elementi  $G_{12}$  za  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  svrstani su u klase u tablici 1.

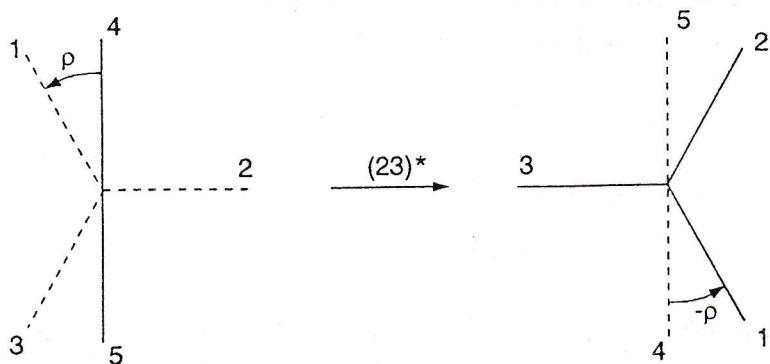
Tablica 1. Tablica karaktera i klasa elemenata grupe  $G_{12}$  za  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

$G_{12}$	E	(123) (132)	(23)* (12)* (13)*	(45)	(123)(45) (132)(45)	(23)(45)* (12)(45)* (13)(45)*	komponente tenzora polarizabilnosti
$A'_1$	1	1		1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1	$\alpha_{xy}$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1	$\alpha_{xz}$
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$\alpha_{yz}$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	

Pojedina operacija permutacije označena je s  $(ij)$ . Ona zamjenjuje identične atome  $i$  i  $j$ . Permutacijsko-inverzijska operacija  $(ij)^*$  osim permutiranja vrši i inverziju čitave molekule kroz njen centar mase. Slika 3 prikazuje efekt operacije  $(23)^*$  na nitrometan  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Crtkano su označene kemijske veze u pozadini. S 1,2 i 3 su numerirani vodikovi atomi, a s 4 i 5 kisikovi atomi. Kako smjer  $z^f$  osi pokazuje od N ka C atomu, vidimo da  $(23)^*$  osim što mijenja položaj čitave molekule u prostoru u odnosu na laboratorijski sustav mijenja i kut  $\rho$  u  $-\rho$ .

Da bi opisao promjenu položaja čitave molekule u prostoru Bunker [11] je uveo pojam ekvivalentnih rotacija. Konkretno u gornjem slučaju operaciji  $(23)^*$  odgovarala bi rotacija za  $\pi$  oko osi  $y^f$ .

Uz poznata transformacijska svojstva kuta  $\rho$  možemo odrediti i ireducibilne reprezentacije po kojima se transformiraju  $\sin(k\rho)$  i  $\cos(k\rho)$  funkcije. Rezultat je prikazan tablicom 2.

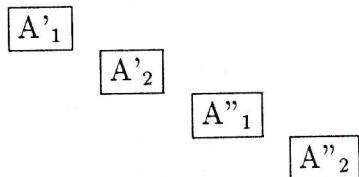


Slika 3: Djelovanje operacije  $(23)^*$ .

Tablica 2. Transformacijska svojstva  $\sin(k\rho)$  i  $\cos(k\rho)$  funkcija.

k	funkcija	tip simetrije
6p	$\cos k\rho$	$A'_1$
	$\sin k\rho$	$A''_2$
6p $\pm 1$	$(\cos k\rho, \sin k\rho)$	$E''$
6p $\pm 2$	$(\cos k\rho, \sin k\rho)$	$E'$
6p $\pm 3$	$\cos k\rho$	$A''_1$
	$\sin k\rho$	$A''_2$

Sada ćemo ukratko opisati proceduru koja je primijenjena za račun normalnih koordinata toluena i nitrometana. Kinetička energija molekula sa simetričnim zvrkom (-CH<sub>3</sub>) može se simetriziranim koordinatama prevesti u blok dijagonalni oblik



a elementi pojedinog bloka neće ovisiti o  $\rho$ . Za izotopne derivate ovih molekula sa zvrkom -CHD<sub>2</sub> ova shema ne vrijedi; **G** matrica ima elemente i izvan blokova i oni ovise o  $\rho$ .

Vibracijski potencijal  $V_{vib}$  općenito sadrži konstante sila koje su funkcije  $\rho$ . U analizi normalnih koordinata polazimo od pretpostavke o obliku  $V_{vib}$ . Kako ga konstruirati u ovom slučaju? Počet ćemo od molekula sa simetričnim zvrkom i za njih pretpostaviti da je i  $V_{vib}$  u blok dijagonalnom obliku. Iz iskustveno određenih simetriziranih konstanti sila naći ćemo valentno polje, koje ćemo moći primjeniti i za izotopne derivate s nesimetričnim zvrkom poput C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CHD<sub>2</sub> i CHD<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

Uz ovakav pretpostavljeni oblik  $V_{vib}$  38 vibracija toluena C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> može se klasificirati prema **G**<sub>12</sub> kao

$$\Gamma = 13A'_1 \oplus 3A'_2 \oplus 13A''_1 \oplus 9A''_2 \quad (31)$$

dok četrnaest vibracija CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> imaju simetrije prema

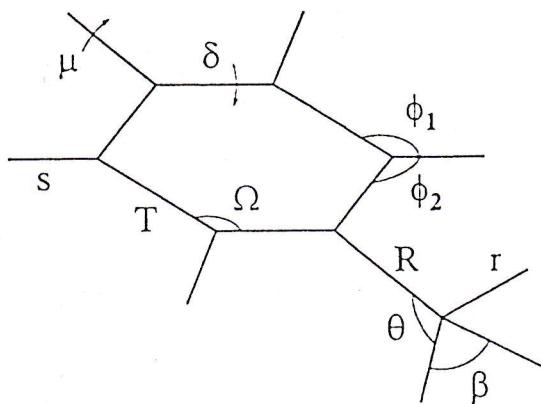
$$\Gamma = 5A'_1 \oplus 5A''_1 \oplus 4A''_2. \quad (32)$$

Ovdje koordinata  $\rho$  (tipa A'<sub>2</sub>) nije ubrojena u vibracijske koordinate. Sve vibracije su aktivne u Ramanovim i sve osim A'<sub>2</sub> u infracrvenim spektima. Za molekule s nesimetričnim zvrkom nije moguće *a priori* odrediti broj vibracija određene simetrije i time broj aktivnih vibracija. Taj broj

naime ovisi o polju sila. U srži problema jest nemogućnost formiranja linearnih kombinacija internih koordinata zvrka koje bi se projicirale na kostur molekule u skladu s operacijama simetrije. Permutacijsko-inverzijska grupa dolazi do punog izražaja uvijek kada se koriste Kartezijevi pomaci atoma, no prelaskom na interne koordinate kinetička energija nije više dijagonalna. Praktično sve molekule od biološkog značenja pripadaju klasi molekula u kojoj unutrašnju rotaciju izvode nesimetrične grupe.

### 2.1.1 Toluen

Asignacija vrpcu toluena na bazi točkaste  $C_{2v}$  grupe provedena je u više navrata [12]-[16]. Često se postavlja pitanje položaja i degeneracije metilnih modova: nesimetričnog CH istezanja, deformacije CCH kuteva te njihajnih vibracija uslijed deformacije HCH kuteva. Različiti autori se ne slažu oko postojanja degeneracije nesimetričnih metilnih modova (u  $G_{12}$  se radi o  $A''_1$  i  $A''_2$  modovima). U infracrvenim spektrima pare toluena opažena su dva različita moda CH nesimetričnog istezanja [15]. Također je opažena jedna široka vrpca slabog intenziteta između  $1480$  i  $1540\text{ cm}^{-1}$ , te jedna oštra vrpca na  $1040\text{ cm}$ . To bi ukazivalo na razbijanje degeneracije u modovima nesimetričnog CH istezanja, dok bi preostala četiri nesimetrična moda deformacije kuteva  $\theta$  i  $\beta$  (vidi sliku 4) bili najvjerojatnije degenerirani.



Slika 4: Definicija internih koordinata toluena.

$\Phi =$	$\frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2)$	unutarravninsko CH savijanje
$\mu =$		izvanravninsko CH savijanje
$\delta =$		CCCC torzija
$\mu' =$		izvanravninsko savijanje veze R
$\Phi' =$		unutarravninsko savijanje veze R

Snimanje Ramanovih spektara toluena u pari poduzeto je s namjerom da se odredi broj metilnih modova u spomenutim područjima. U preliminarnim istraživanjima intenzitet je bio prenizak za neposredno opažanje vrpcu, dok je u kasnjem radu indirektno zaključeno o razbijanju degeneracije modova na  $\approx 1480\text{ cm}^{-1}$  temeljem kombinacijskih vrpcu [7].

Opišimo parametre korištene u računu vibracijskih modova. Geometrijski parametri preuzeti su iz reference [17]. U tablici 3. dane su konstante sile za fenilni dio molekule, dok je valentno polje za metilnu grupu računato iz simetriziranih konstanti sile iz tablice 4. Oblik ovako konstruiranog valentnog polja sila za metilnu grupu prikazan je u tablici 5, a njegova ovisnost o kutu  $\rho$  eksplisitno je raspisana u tablici 6.

Tablica 3. Konstante sile za toluen (fenilni dio).  
 (N/cm,  $10^{-8}$ N/rad,  $10^{-16}$ N cm /rad $^2$ )

$K_R$	4.884	$H_\delta$	0.245	$f_{\mu\mu}^o$	-0.068
$K_T$	5.900	$f_T^o$	0.425	$f_{\mu\mu}^m$	0.0013
$K_s$	5.068	$f_T^m$	-0.003	$f_{\mu\mu}^p$	-0.021
$H_\Omega$	1.278	$f_T^p$	0.499	$f_{\mu'\delta}^o$	-0.100
$H_{\Phi'}$	1.500	$f_{T\Phi}^o$	-0.323	$f_{\mu\delta}^o$	-0.147
$H_\Phi$	0.890	$f_{\Phi\Phi}^o$	0.050	$f_{\mu\delta}^m$	0.039
$H_{\mu'}$	0.707	$f_{\Phi\Phi}^m$	-0.030	$f_{\delta\delta}^o$	-0.051
$H_\mu$	0.380	$f_{\Phi\Phi}^p$	-0.031	$f_{R\theta}$	0.0

Tablica 4. Simetrizirane konstante sile za toluen (metilni dio).

	$S_r^{A'_1}$	$S_{\theta\beta}^{A'_1}$	$S_r^{A''_1}$	$S_\theta^{A''_1}$	$S_\beta^{A''_1}$	$S_r^{A''_2}$	$S_\theta^{A''_2}$	$S_\beta^{A''_2}$
$S_r^{A'_1}$	$c_r^{A'_1}$	0						
$S_{\theta\beta}^{A'_1}$	0	$c_{\theta\beta}^{A'_1}$						
$S_r^{A''_1}$			$c_r^{A''_1}$	0	0			
$S_\theta^{A''_1}$			0	$c_\theta^{A''_1}$	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$			
$S_\beta^{A''_1}$			0	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$	$c_\beta^{A''_1}$			
$S_r^{A''_2}$						$c_r^{A''_2}$	0	0
$S_\theta^{A''_2}$						0	$c_\theta^{A''_2}$	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$
$S_\beta^{A''_2}$						0	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$	$c_\beta^{A''_2}$

Tablica 5. Valentno polje sila za koordinate metilne grupe izračunate iz simetriziranih konstanti iz tablice 4.

	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\beta_{2,3}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,2}$
$r_1$	1	10	11						
$r_2$		2	12						
$r_3$			3						
$\theta_1$				4	13	14	19	20	21
$\theta_2$					5	15	20	22	23
$\theta_3$						6	21	23	24
$\beta_{2,3}$							7	16	17
$\beta_{1,3}$								8	18
$\beta_{1,2}$									9

Brojanje vodikovih atoma je suprotno od kazaljke na satu gledano od strane metilne grupe. U tablici 7 su predviđeni razni skupovi metilnih simetriziranih konstanti sila o kojima će kasnije biti više riječi.

Tablica 6. Valentne konstante sila za metilne koordinate izračunate iz  
simetriziranih konstanti iz tablice 4.

$\beta = 90^\circ$

Tol. also  $C_1^{A''} > C_2^{A''}$

$$K_{r_1} < K_{r_2} = K_{r_3}$$

Const. no.

- 1  $K_{r_1} = \frac{1}{3}(c_r^{A'_1} + c_r^{A''_1} + c_r^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 2  $K_{r_2} = \frac{1}{3}(c_r^{A'_1} + c_r^{A''_1} + c_r^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_r^{A'_1} - c_r^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 3  $K_{r_3} = \frac{1}{3}(c_r^{A'_1} + c_r^{A''_1} + c_r^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_r^{A'_1} - c_r^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 4  $H_{\theta_1} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_\theta^{A''_1} - c_\theta^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 5  $H_{\theta_2} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\theta^{A'_1} - c_\theta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 6  $H_{\theta_3} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\theta^{A'_1} - c_\theta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 7  $H_{\beta_1} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 8  $H_{\beta_2} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 9  $H_{\beta_3} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 10  $f_{r_1, r_2} = \frac{1}{6}(2c_r^{A'_1} - c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 11  $f_{r_1, r_3} = \frac{1}{6}(2c_r^{A'_1} - c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 12  $f_{r_2, r_3} = \frac{1}{6}(2c_r^{A'_1} - c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_r^{A''_1} - c_r^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 13  $f_{\theta_1, \theta_2} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\theta^{A''_1} - c_\theta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 14  $f_{\theta_1, \theta_3} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\theta^{A''_1} - c_\theta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 15  $f_{\theta_2, \theta_3} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\theta^{A''_1} + c_\theta^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_\theta^{A''_1} - c_\theta^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 16  $f_{\beta_2, 3, \beta_1, 3} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 17  $f_{\beta_2, 3, \beta_1, 2} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 18  $f_{\beta_1, 3, \beta_1, 2} = \frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_\beta^{A''_1} + c_\beta^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_\beta^{A''_1} - c_\beta^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 19  $f_{\theta_1, \beta_2, 3} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 20  $f_{\theta_1, \beta_1, 3} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$
- 21  $f_{\theta_1, \beta_1, 2} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 22  $f_{\theta_2, \beta_1, 3} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho + \sin 2\rho)$
- 23  $f_{\theta_2, \beta_1, 2} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} - \frac{1}{6}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) + \frac{1}{3}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2}) \cos 2\rho$
- 24  $f_{\theta_3, \beta_1, 2} = -\frac{1}{6}c_{\theta\beta}^{A'_1} + \frac{1}{3}(c_{\theta\beta}^{A''_1} + c_{\theta\beta}^{A''_2}) - \frac{1}{\sqrt{12}}(c_{\theta\beta}^{A''_1} - c_{\theta\beta}^{A''_2})(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos 2\rho - \sin 2\rho)$

Tablica 7. Različiti skupovi simetriziranih konstanti korišteni za račun vibracija toluena.  
 $(N/cm, 10^{-8}N/\text{rad}, 10^{-16}N\text{ cm }/\text{rad}^2)$

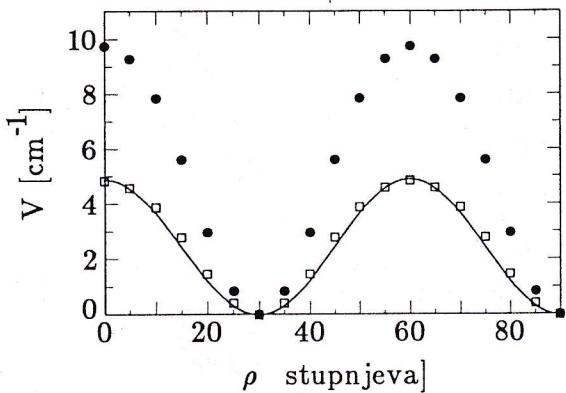
		Skup I	Skup II	Skup III	Skup IV	Skup V
$A'_1$	$c_r^{A'_1}$	4.85	4.85	4.85	4.85	4.85
	$c_{\theta\beta}^{A'_1}$	0.38	0.48	0.38	0.38	0.38
$A''_1$	$c_r^{A''_1}$	4.66	4.66	4.75	4.66	4.66
	$c_{\theta}^{A''_1}$	0.94	0.94	1.00	0.94	0.94
$A''_1$	$c_{\beta}^{A''_1}$	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$	0.00	0.00	0.00	$0.025(1 + \cos 6\rho)$	$0.025(1 + \cos 6\rho)$
$A''_2$	$c_r^{A''_2}$	4.66	4.66	4.59	4.66	4.66
	$c_{\theta}^{A''_2}$	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
$A''_2$	$c_{\beta}^{A''_2}$	0.29	0.29	0.24	0.24	0.29
	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$	$0.025(1 + \cos 6\rho)$				
konstanta interakcije	$f_{R\theta}$	0.0	0.35	0.0	0.35	0.0

Opažene i izračunate vibracije toluena dane su tablicom 8. Numerički program za izračunavanje vibracija opisan je u ref [18]. Jedina razlika u asignaciji u usporedbi s onom Varsányia [19] tiče se asignacije Ramanove vrpce na  $990\text{ cm}^{-1}$  kao izvanravninskog CH savijanja tipa  $A'_2$ . Fuson i dr. [13] ovom su gibanju pridružili vrijednost od  $960\text{ cm}^{-1}$ , mada citiraju Ramanovu opaženu vrijednost Wilmshursta i Bernsteina [12] od  $994\text{ cm}^{-1}$ . Vibracija na  $2952\text{ cm}^{-1}$  CH nesimetričnog istezanja opažena u infracrvenim spektrima [13] nije vidljiva u Ramanovom spektru tekućine, ali se opaža u Ramanovom spektru stakla.

Tablica 8. Opažene i izračunate (koristeći skup I) osnovne vibracije toluena  
 $C_6H_5CH_3$  u  $cm^{-1}$  ( $\rho = 90^0$ ).

	Raman para	Raman tekućina,	izračunate	Raspodjela potencijalne energije
	ref [6]	ref [7]		
$A'_1$	3070	3073	3065	0.99 K <sub>s</sub>
	3061	3063	3055	0.99 K <sub>s</sub>
			3003	0.99 K <sub>s</sub>
	2930	2932	2920	0.32 K <sub>r1</sub> + 0.32 K <sub>r2</sub> + 0.32 K <sub>r3</sub>
			1606	0.49 K <sub>T</sub> + 0.24 K <sub>R</sub> + 0.16 H <sub>Φ</sub>
			1495	0.62 H <sub>Φ</sub> + 0.38 K <sub>T</sub>
			1379	0.20 K <sub>T</sub> + 0.19 K <sub>R</sub> + 0.17 H <sub>Φ</sub> + 0.13 H <sub>θ1</sub> + 0.13 H <sub>θ2</sub> + 0.13 H <sub>θ3</sub>
	1212	1212	1210	0.94 H <sub>Φ</sub>
			1180	0.19 K <sub>T</sub> + 0.13 K <sub>R</sub> + 0.12 H <sub>θ1</sub> + 0.12 H <sub>θ2</sub> + 0.12 H <sub>θ3</sub>
	1032	1034	1030	0.45 K <sub>T</sub> + 0.41 H <sub>Ω</sub>
$A'_2$	1005	1005	1004	0.58 K <sub>T</sub> + 0.20 H <sub>Ω</sub>
	785	786	787	0.35 H <sub>Ω</sub> + 0.33 K <sub>T</sub> + 0.23 K <sub>R</sub>
	518	516	521	0.34 H <sub>Ω</sub> + 0.31 H <sub>Ω'</sub> + 0.19 K <sub>R</sub> + 0.12 K <sub>T</sub>
			990	1.25 H <sub>μ</sub>
			844	1.14 H <sub>μ</sub>
$A''_1$			408	1.63 H <sub>δ</sub> + 0.59 H <sub>μ</sub>
	3070		3065	0.99 K <sub>s</sub>
	3047		3034	0.99 K <sub>s</sub>
			2982	0.50 K <sub>r2</sub> + 0.50 K <sub>r3</sub>
			1586	0.60 K <sub>T</sub> + 0.09 H <sub>θ2</sub> + 0.09 H <sub>θ3</sub> + 0.08 H <sub>Ω</sub>
			-	0.58 H <sub>Φ</sub> + 0.34 K <sub>T</sub>
			1440 <sup>a</sup>	0.53 H <sub>Φ</sub> + 0.26 K <sub>T</sub> + 0.07 H <sub>θ2</sub> + 0.07 H <sub>θ3</sub>
			1441	0.66 K <sub>T</sub> + 0.07 H <sub>θ2</sub> + 0.07 H <sub>θ3</sub> + 0.07 H <sub>β2</sub> + 0.07 H <sub>β3</sub>
			1332	0.65 H <sub>Φ</sub> + 0.42 K <sub>T</sub>
			1308	1.20 H <sub>Φ</sub> + 0.17 K <sub>T</sub>
$A''_2$			1156	0.28 K <sub>T</sub> + 0.17 H <sub>β2</sub> + 0.17 H <sub>β3</sub> + 0.12 H <sub>Φ</sub>
			1082	0.38 K <sub>T</sub> + 0.14 H <sub>β2</sub> + 0.14 H <sub>β3</sub>
			-	0.83 H <sub>Ω</sub>
	615		623	0.86 H <sub>Φ'</sub>
			347	2960 0.67 K <sub>r1</sub> + 0.17 K <sub>r2</sub> + 0.17 K <sub>r3</sub>
				1439 0.40 H <sub>θ1</sub> + 0.10 H <sub>θ2</sub> + 0.10 H <sub>θ3</sub> + 0.09 H <sub>β1</sub>
				1101 0.48 H <sub>β1</sub> + 0.12 H <sub>β2</sub> + 0.12 H <sub>β3</sub>
			974	0.91 H <sub>μ</sub>
			897	1.16 H <sub>μ</sub>
			731	1.08 H <sub>δ</sub> + 0.71 H <sub>μ</sub> + 0.70 H <sub>μ'</sub>
			466	1.57 H <sub>μ</sub>
			217	1.82 H <sub>δ</sub> + 0.92 H <sub>μ</sub>
				0.77 H <sub>δ</sub> + 0.27 H <sub>μ</sub> + 0.17 H <sub>μ'</sub>

<sup>a</sup> Do ovih vrijednosti došlo se analizom kombinacijskih vrpcu u Ramanovim spektrima pare u području  $2880\text{ cm}^{-1}$ .

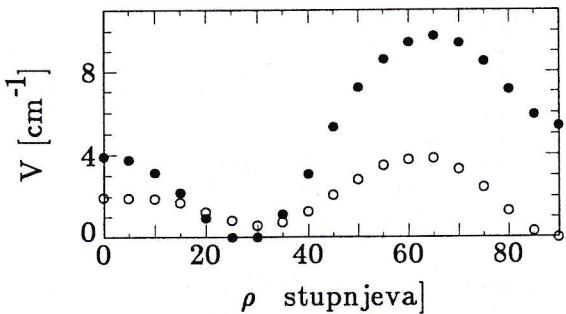


Slika 5: Računati VDPUR (vidi tekst) za  $C_6H_5CH_3$ . Skupovi I-III ( $\square$ ); IV i V ( $\bullet$ ). Puna linija je ukupni potencijal  $V(\rho)$ .

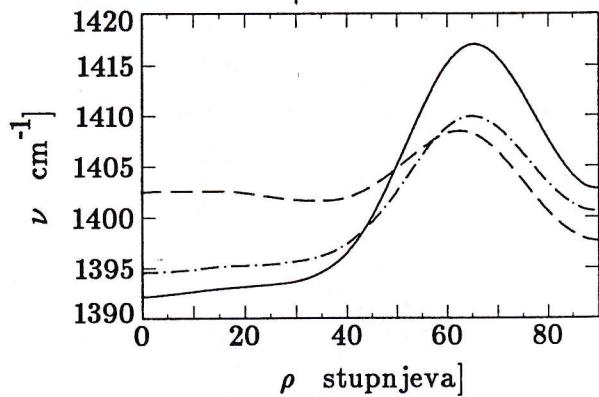
### *Vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije toluena*

Ranije smo definirali vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije (VDPUR) kao izraz (30). Temeljem njega te koristeći više modifikacija jednostavnog polja sila izvedenog iz skupova konstanti danih u tablici 7 izračunat je VDPUR toluena. Slika 5 prikazuje VDPUR toluena  $C_6H_5CH_3$  izračunat skupovima I - V metilnih simetriziranih koordinata iz tablice 7. Skupovi I - III reproduciraju eksperimentalnu barijeru [20] (danu punom linijom) prilično dobro, dok skupovi IV i V daju dvostruko višu barijeru. U svim je skupovima pretpostavljena konstanta interakcije između  $\theta$  i  $\beta$  simetriziranih koordinata u  $A''_2$  bloku, dok je u skupovima IV i V njoj pridodana interakcija iste vrste u  $A''_1$  bloku. Kako  $\mathbf{G}$  matrica ne ovisi o  $\rho$  kada se koriste simetrizirane koordinate, promjena izračunatih frekvencija potječe iz  $\mathbf{F}$  matrice.

Ovisnost  $\mathbf{F}$  matrice o  $\rho$  izvedena je iz razlicitosti dijagonalnih  $A''_1$  i  $A''_2$  simetriziranih konstanti, te kroz interakcijske konstante  $c_{\theta}^{A''_1}$  and  $c_{\theta}^{A''_2}$ . Slaganje VDPUR za skupove I, II i III je prividno, jer osim VDPUR stvarnom  $V(\rho)$  doprinosi i član  $V^e(\rho)$  u izrazu 29. Slika 6 prikazuje VDPUR toluena



Slika 6: Računati VDPUR za  $C_6D_5CHD_2$ . Skupovi I-II ( $\circ$ ); IV ( $\bullet$ ).



Slika 7: Vibracija CH savijanja za  $C_6D_5CHD_2$ . Skup I (- - -); skup II (—); skup III (---).

$C_6D_5CHD_2$  izračunat konstantama iz skupova I, II i IV. Konstanta interakcije  $f_{R\theta}$  između  $C_{metila}-C_{prstena}$  i tri metilne koordinate savijanja kuteva  $\theta$  jednaka je  $0.35 \cdot 10^{-8} \frac{N}{rad}$  u skupovima II i IV, dok je 0 u svim ostalima (tablica 7). Kako vidimo na slici 6, za skupove I i II VDPUR je jednak, mada su promjene u vibraciji CH savijanja za istu molekulu jasno uočljive (vidi sliku 7). Kako možemo odrediti doprinos kinetičke energije u VDPUR? To se može usporedimo li VDPUR izračunat s poljem sila neovisnim od  $\rho$ . Iz tablice 6 vidimo da je potrebno kako bi to postigli staviti

$$c_r^{A''_1} = c_r^{A''_2} \quad (33)$$

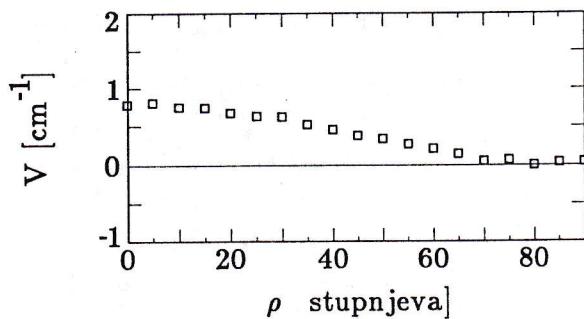
$$c_\theta^{A''_1} = c_\theta^{A''_2} \quad (34)$$

$$c_\beta^{A''_1} = c_\beta^{A''_2} \quad (35)$$

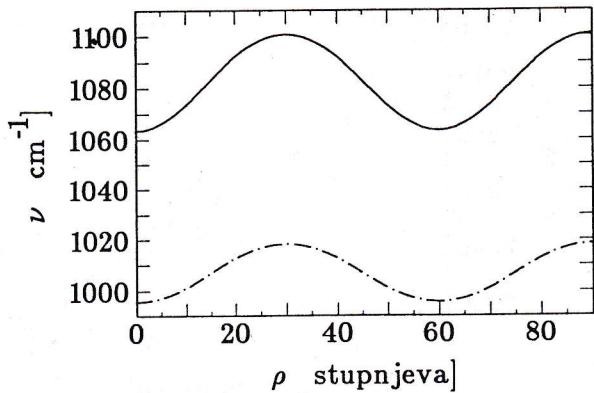
$$c_{\theta\beta}^{A''_1} = const \quad (36)$$

$$c_{\theta\beta}^{A''_2} = const. \quad (37)$$

Skup konstanti I iz tablice 7 zadovoljavat će ove uvjete ako stavimo  $c_{\theta\beta}^{A''_2}$  jednaku konstanti, npr. = 0.



Slika 8: Doprinos kinetičke energije u VDPUR za  $C_6D_5CHD_2$  sa skupom I uz  $c_{\theta\beta}^{A''_2}=0$ .



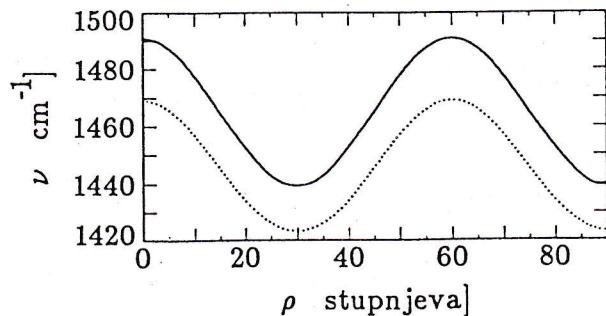
Slika 9: Njihajna  $A''_2$  vibracija metila u toluenu- $d_6$ . Skupovi I, II i V (—), skupovi III i IV (- · -).

Slika 8 prikazuje VDPUR za dva izotopa toluena uz skup I i  $c_{\theta\beta}^{A''_2} = 0$ . Za toluen - $d_6$  dobija se da on iščezava, jer nema promjene s  $\rho$  u  $\mathbf{G}$  matrici. Efekt dijagonaliziranih simetriziranih konstanti sila poput  $c_{\beta}^{A''_2}$  očituje se na slici 9. Skup IV i skup V razlikuju se u vrijednosti ove konstante, što direktno utječe na frekvenciju njihajne metilne  $A''_2$  vibracije u toluenu- $d_6$ . Slično ponašanje opaža se i za  $A''_1$  vibraciju metilnog savijanja, no ona prolazi kroz maksimalnu vrijednost ( $1491 \text{ cm}^{-1}$ , 10) kada njihajna  $A''_2$  vibracija prolazi kroz minimum (slika 9). Vrijednost vibracije savijanja mijenja se  $\approx \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ , dajući širinu od  $50 \text{ cm}^{-1}$ , što je  $10 \text{ cm}^{-1}$  više od poluširine vrpce opažene u tekućem toluenu- $d_6$ .

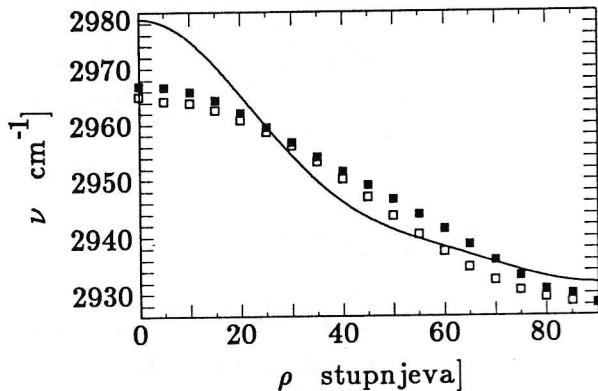
Promjena potencijala unutrašnje rotacije u  $v = 1$  pobuđenom stanju CH istezanja u  $C_6D_5CHD_2$  izučavana je u objavljenoj studiji [21]. Nađen je oblik potencijala

$$V_2 \cos 2\rho + V_4 \cos 4\rho + \frac{1}{2}V_6(1 + \cos 6\rho), \quad (38)$$

gdje je  $V_2 = 21.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_4 = 6.0 \text{ cm}^{-1}$  i  $V_6 = 4.9 \text{ cm}^{-1}$ . Kako je ovaj rezultat dobiven za toluen u pari gdje je opaženo cijepanje degeneracije modova nesimetričnog CH istezanja [15], možemo ga usporediti s našim skupom III



Slika 10: Metilna  $A''_2$  vibracija u toluenu- $d_6$ . Skupovi I, II i V (—), skupovi III i IV (- -).

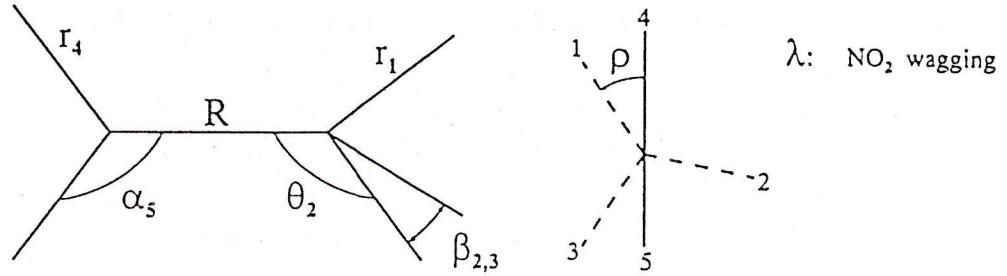


Slika 11: VDPUR za  $C_6D_5CHD_2$  (■) za CH istezanje  $\omega_{CH}(\rho)$  (□); Puna linija je ukupni potencijal [20].

konstanti koji uključuje različite  $c_r^{A''_1}$  i  $c_r^{A''_2}$ . Slika 11 uspoređuje promjenu frekvencije CH istezanja u  $C_6D_5CHD_2$  s vibracijskim doprinosom potencijalu unutrašnje rotacije (VDPUR) računatim sa skupom III. Ovisnost same frekvencije o  $\rho$  je oblika

$$\Delta\omega \cos 2\rho + \omega_0 \quad (39)$$

uz  $\Delta\omega = 18.4 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_0 = 2947.0 \text{ cm}^{-1}$ .



Slika 12: Interne koordinate nitrometana.

### 2.1.2 Nitrometan

Interne koordinate koje opisuju molekulu nitrometana definirane su na slici 12. Ravnotežne duljine kemijskih veza i kuteva koje veze zatvaraju preuzete su iz rada [22]. Valentno polje sila nitrometana konstruirano je iz valentnih konstanti sila za  $\text{NO}_2$  grupu iz tablice 9, dok su valentne konstante sila za metilnu grupu izračunate iz simetriziranih konstanti na način kako je to učinjeno za toluen.

Table 9. Konstante sila nitrometana ( $\text{CNO}_2$  grupa).  
( $\text{N}/\text{cm}$ ,  $10^{-8}\text{N}/\text{rad}$ ,  $10^{-16}\text{N cm }/\text{rad}^2$ )

$K_R$	4.600	$f_{R,r_4}$	0.450
$K_{r_4}$	8.575	$f_{r,r_\alpha}$	0.100
$H_\alpha$	2.900	$f_{R,\theta}$	0.350
$H_\lambda$	0.400	$f_{r_4,r_5}$	0.875
$H_\tau$	0.000	$f_{\alpha_4,\alpha_5}$	1.700

Interakcija metilne i  $\text{NO}_2$  grupe također je opisana kroz simetrizirane konstante sila - vidi tablice 10 i 11.

Tablica 10. Skup simetriziranih konstanti korištenih u računu nitrometanskih vibracija. ( $\text{N}/\text{cm}$ ,  $10^{-8}\text{N}/\text{rad}$ ,  $10^{-16}\text{N cm }/\text{rad}^2$ )

$c_r^{A'_1}$	5.05	$c_{NO,\theta}^{A''_1}$	-0.38
$c_{NO}^{A'_1}$	9.45	$c_\beta^{A''_1}$	0.33
$c_{NO,\theta}^{A'_1}$	-0.1	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$	$0.007(1 + \cos 6\rho)$
$c_{\theta\beta}^{A'_1}$	0.66	$c_r^{A''_2}$	4.90
$c_r^{A''_1}$	5.00	$c_\theta^{A''_2}$	1.14
$c_{NO}^{A''_1}$	7.7	$c_\beta^{A''_2}$	0.33
$c_\theta^{A'_1}$	1.14	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$	$0.007(1 + \cos 6\rho)$

Tablica 11. Valentno polje sila koje opisuje interakciju  $\text{NO}_2$  i  $\text{CH}_3$  grupa u nitrometanu.

	$r_4$	$r_5$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	$\beta_{2,3}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,2}$
$r_4$	1	2	3	4	5	9	9	9
$r_5$		1	6	7	8	9	9	9

Veza valentnih i simetriziranih konstanti sila raspisana je u tablici 12.

Tablica 12. Ovisnost valentnih konstanti sila iz Tablice 11 o  $\rho$ .

Const. no.

- 1  $K_{r_4} = \frac{1}{2}(c_{NO}^{A'_1} + c_{NO}^{A''_1})$
- 2  $f_{r_4, r_5} = \frac{1}{2}(c_{NO}^{A'_1} - c_{NO}^{A''_1})$
- 3  $f_{r_4, \theta_1} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} + \frac{1}{\sqrt{3}}c_{NO, \theta}^{A''_1} \cos \rho$
- 4  $f_{r_4, \theta_2} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} - \frac{1}{2}c_{NO, \theta}^{A''_1}(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos \rho - \sin \rho)$
- 5  $f_{r_4, \theta_3} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} - \frac{1}{2}c_{NO, \theta}^{A''_1}(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos \rho + \sin \rho)$
- 6  $f_{r_5, \theta_1} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} - \frac{1}{\sqrt{3}}c_{NO, \theta}^{A''_1} \cos \rho$
- 7  $f_{r_5, \theta_2} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} + \frac{1}{2}c_{NO, \theta}^{A''_1}(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos \rho - \sin \rho)$
- 8  $f_{r_5, \theta_3} = -\frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1} + \frac{1}{2}c_{NO, \theta}^{A''_1}(\frac{1}{\sqrt{3}} \cos \rho + \sin \rho)$
- 9  $f_{r_4, \beta_i} = f_{r_5, \beta_i} = \frac{1}{\sqrt{12}}c_{NO, \theta}^{A'_1}, i = 1, 2, 3.$

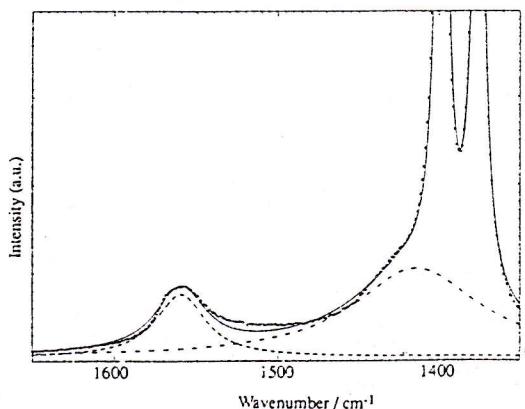
Opažamo da se uvođenjem  $c_{NO, \theta}^{A'_1}$  konstante između  $S_{NO}^{A'_1}$  i  $S_{\theta\beta}^{A'_1}$  koordinata javlja konstantni član neovisan od  $\rho$  u svim valentnim konstantama sila koje opisuju interakciju između koordinata NO istezanja i metilnih kuteva savijanja  $\theta$ . Konstanta  $c_{NO, \theta}^{A''_1}$  pak doprinosi članove ovisne o  $\rho$  (vidi tablicu 13).

U Ramanovom spektru tekućine postoji značajan preklop vrpci asimetričnog  $\text{NO}_2$  savijanja na  $1562 \text{ cm}^{-1}$ , simetričnog  $\text{NO}_2$  istezanja na  $1401 \text{ cm}^{-1}$  te simetričnog savijanja metilnih  $\theta$  kuteva na  $1378 \text{ cm}^{-1}$ .

Tablica 13. Simetrizirane konstante sila nitrometana korištene u ovom radu.

	$S_r^{A'_1}$	$S_{NO}^{A'_1}$	$S_{\theta\beta}^{A'_1}$	$S_r^{A''_1}$	$S_{NO}^{A''_1}$	$S_{\theta}^{A''_1}$	$S_{\beta}^{A''_1}$	$S_r^{A''_2}$	$S_{\theta}^{A''_2}$	$S_{\beta}^{A''_2}$
$S_r^{A'_1}$	$c_r^{A'_1}$	0	0							
$S_{NO}^{A'_1}$	0	$c_{NO}^{A'_1}$	$c_{NO,\theta}^{A'_1}$							
$S_{\theta\beta}^{A'_1}$	0	$c_{NO,\theta}^{A'_1}$	$c_{\theta\beta}^{A'_1}$							
$S_r^{A''_1}$				$c_r^{A''_1}$	0	0	0			
$S_{NO}^{A''_1}$				0	$c_{NO}^{A''_1}$	$c_{NO,\theta}^{A''_1}$	0			
$S_{\theta}^{A''_1}$				0	$c_{NO,\theta}^{A''_1}$	$c_{\theta}^{A''_1}$	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$			
$S_{\beta}^{A''_1}$				0	0	$c_{\theta\beta}^{A''_1}$	$c_{\beta}^{A''_1}$			
$S_r^{A''_2}$								$c_r^{A''_2}$	0	0
$S_{\theta}^{A''_2}$								0	$c_{\theta}^{A''_2}$	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$
$S_{\beta}^{A''_2}$								0	$c_{\theta\beta}^{A''_2}$	$c_{\beta}^{A''_2}$

Također se u tom području javlja nesimetrično savijanje metilnih  $\theta$  kuteva u obliku ramena na vrpci kod  $1401 \text{ cm}^{-1}$ . Kako bismo odredili točan položaj vrpce nesimetričnog metilnog savijanja, proveden je rastav spektralnog područja od  $1350$  do  $1650 \text{ cm}^{-1}$  programom MINUIT [23] uz pretpostavku Lorentzovih profila. Rezultat je dao položaj metilnog nesimetričnog savijanja na  $1416 \text{ cm}^{-1}$  širine vrpce na pola intenziteta (FWHM)  $94 \text{ cm}^{-1}$  (vidi sliku 13). Pitanje degeneracije ovog moda ostalo je otvoreno. Više detalja o numeričkoj prilagodbi dano je u referenci [6]. U području  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zanimalo nas je koji su položaji nesimetričnih modova CH istezanja metilne grupe. Iz Ramanovog spektra je bilo vidljivo da oko  $3050 \text{ cm}^{-1}$  postoje dvije vrpce i da se preklapaju (slika 14). Početno je dakle uz njih uzeta i vrpca simetričnog metilnog CH istezanja, ukupno tri vrpce. No



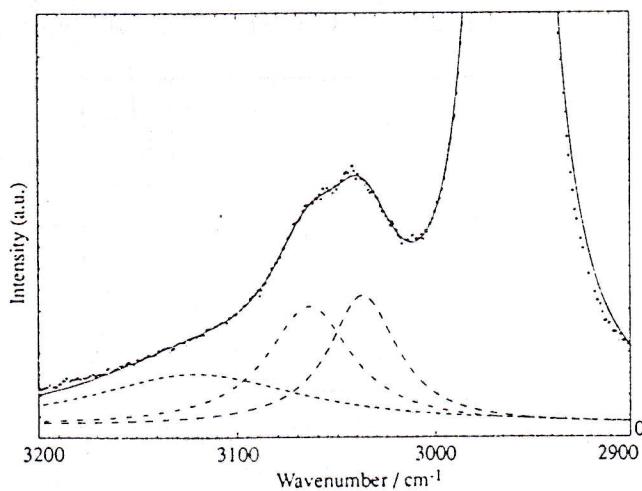
Slika 13: Ramanov spektar tekućeg nitrometana  $1350$ - $1650 \text{ cm}^{-1}$ . Točke prikazuju eksperimentalne podatke.

kako u više pokušaja i nakon što je utvrđen položaj vrpci na  $3040$  i  $3060\text{ cm}^{-1}$  nije uspjelo reproduciranje dugog repa na višim valnim brojevima, uvedena je četvrta vrpca. Njen je položaj utvrđen na  $3124\text{ cm}^{-1}$ , a ona je interpretirana kao dvostruko pobudenje vrpce na  $1562\text{ cm}^{-1}$  - nesimetričnog  $\text{NO}_2$  istezanja. Konačno su položaji nesimetričnih metilnih CH istezanja dobiveni na  $3047$  i  $3065\text{ cm}^{-1}$ , a poluširine tih vrpci iznosile su  $42$  i  $52\text{ cm}^{-1}$ .

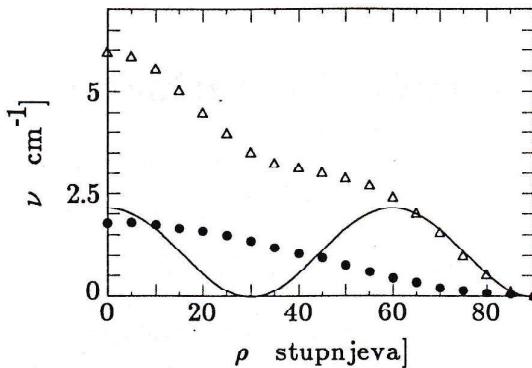
Pregled opaženih i izračunatih vrijednosti vibracija  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  dan je u tablici 14.

Tablica 14. Opažene (Raman tekućine) i izračunate osnovne vibracije od  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  u  $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho = 90^0$ ).

	opažene	izračunate	Raspodjela potencijalne energije
$A'_1$	2965	2965	$0.33 (K_{r_1} + K_{r_2} + K_{r_3})$
	1401	1454	$0.49 K_{r_4} + 0.28 K_R + 0.17 H_\alpha$
	1378	1391	$0.23 (H_{\theta_1} + H_{\theta_2} + H_{\theta_3})$
	918	916	$0.40 K_R + 0.39 K_{r_4}$
	657	646	$0.39 H_\alpha + 0.33 K_R$
$A''_1$	3065	3074	$0.50 (K_{r_2} + K_{r_3})$
	1562	1584	$0.93 K_{r_4} + 0.29 H_\alpha$
	1416	1380	$0.29 (H_{\theta_2} + H_{\theta_3}) + 0.07 (H_{\beta_2} + H_{\beta_3}) + 0.06 K_{r_4}$
	1102	1103	$0.42 (H_{\beta_2} + H_{\beta_3})$
	482	509	$2.06 H_\alpha$
$A''_2$	3047	3041	$0.67 K_{r_1} + 0.17 (K_{r_2} + K_{r_3})$
	1416	1413	$0.44 H_{\theta_1} + 0.11 (H_{\theta_2} + H_{\theta_3})$
	1102	1102	$0.59 H_{\beta_1} + 0.15 (H_{\beta_2} + H_{\beta_3})$
	608	571	$0.97 H_\lambda$



Slika 14: Ramanov spektar tekućeg nitrometana  $2900$ - $3200\text{ cm}^{-1}$ . Točke prikazuju eksperimentalne podatke.



Slika 15: VDPUR za  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ (—);  $\text{CHD}_2\text{NO}_2$  ( $\Delta$ ), te doprinos kinetičkoj energiji u VDPUR od  $\text{CIID}_2\text{NO}_2$  (●).

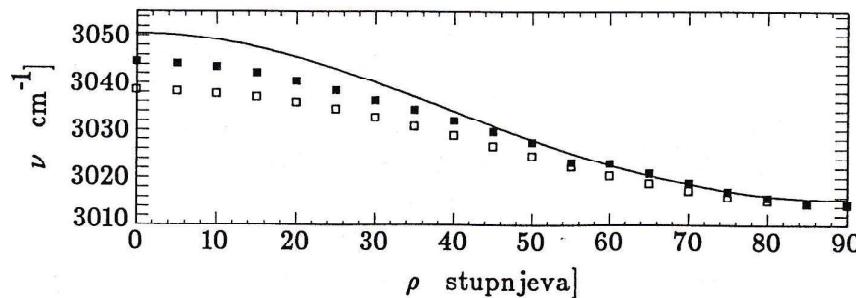
### Vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije nitrometana

U slučaju nitrometana upotrijebljene su niže vrijednosti  $c_{\theta\beta}^{A''}$  i  $c_{\theta\beta}^{A''''}$  konstanti interakcije nego kod toluena. Također su i  $c_r^{A''}$  i  $c_r^{A''''}$  u skladu s [24] uzete različite, dajući vibracijski doprinos potencijalu unutrašnje rotacije (VDPUR) na slici 15. Doprinos kinetičke energije izračunat je stavljanjem  $c_{NO,\theta}^{A''} = 0$ , i  $c_r^{A''} = c_r^{A''''} = 5.0 \frac{\text{N}}{\text{cm}}$ . Efekt deuteriranja metilne grupe utječe na kinetičku energiju na sličan način kao u toluenu, no doprinos kinetičkoj energiji je veći nego u  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHD}_2$  (slika 8).

Gorse i dr. [25] su proveli *ab initio* račun izotopomera nitrometana. Njihov rezultat za ovisnost CH vibracije  $\text{CHD}_2\text{NO}_2$  o  $\rho$  jeste

$$\omega_0 + \omega_2 \cos 2\rho + \omega_4 \cos 4\rho \quad (40)$$

s  $\omega_0 = 3032 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 17.5 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_4 = -1.05 \text{ cm}^{-1}$ . Ova ovisnost  $\omega_{CH}(\rho)$  prikazana je slikom 16. Naša izračunata  $\omega_{CH}(\rho)$  prikazana je s  $\square$  dajući niže vrijednosti za niže  $\rho$ .



Slika 16: VDPUR za CH istezanje od  $\text{CHD}_2\text{NO}_2$  (■);  $\omega_{CH}(\rho)$  iz [24] (—),  $\omega_{CH}(\rho)$  ovaj račun ( $\square$ ).

### 3 Nalaženje rješenja Mathieuove jednadžbe

Osim vibracijskog dijela u hamiltonijanu iz jednadžbe (19) se javlja i rotacijsko - unutrašnje-rotacijski dio hamiltonijana:

$$(T_{r/ur} + V(\rho))\Phi_{r/ur} = E\Phi_{r/ur} \quad (41)$$

gdje je  $T_{r/ur}$  kinetička energija rotacije i unutrašnje rotacije. Klasični oblik  $T_{r/ur}$  dan je u jednadžbi (4), gdje se vidi da postoji vezanje kutnih brzina  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  s  $\dot{\rho}$ . Prijelaz na kvantnomehanički oblik kinetičke energije opisan je npr. u [5] ili [26]. Umjesto  $\omega_x$ , itd. javljat će se operatori kutne količine gibanja poput  $P_x$  itd. Za molekule tipa  $C_6H_5CH_3$  i  $CH_3NO_2$  kvantnomehanički oblik izraza (41) je

$$\left[ \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z^{frame}} - \frac{P_z p_\rho}{I_z^{frame}} + \frac{p_\rho^2}{2I_z^{red}} + V(\rho) \right] \Phi_{r/ur}(\rho) = E\Phi_{r/ur}(\rho). \quad (42)$$

gdje su

$$P_x = i\hbar \frac{\partial}{\partial \omega_x} \quad (43)$$

$$P_y = i\hbar \frac{\partial}{\partial \omega_y} \quad (44)$$

$$P_z = i\hbar \frac{\partial}{\partial \omega_z} \quad (45)$$

$$p_\rho = i\hbar \frac{\partial}{\partial \dot{\rho}}. \quad (46)$$

$I_x, I_y$  i  $I_z = I_z^{frame} + I_z^{top}$  su momenti inercije u sistemu glavnih osi.  $I_z^{red}$  predstavlja reducirani moment inercije

$$I_z^{red} = \frac{I_z^{top} I_z^{frame}}{I_z^{top} + I_z^{frame}}. \quad (47)$$

Tako čak i u slučaju kada molekula posjeduje simetrični zvrk poput  $CH_3$  grupe, postoje članovi vezanja u kinetičkoj energiji između rotacije čitave molekule i unutrašnje rotacije oko zajedničke osi  $z$ .

U prvoj aproksimaciji može se član vezanja u kinetičkoj energiji tretirati računom smetnje pri čemu nesmetani hamiltonijan ima oblik

$$H_o = H_o^{rot} + H_o^{un.rot} \quad (48)$$

$$H_o^{rot} = \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z^{frame}} \quad (49)$$

$$H_o^{un.rot} = \frac{p_\rho^2}{2I_z^{red}} + V(\rho), \quad (50)$$

a valna funkcija se može napisati

$$\Phi_{\tau/ur} = \Phi_{rot} \cdot \Psi(\rho). \quad (51)$$

Schrödingerova jednadžba za unutrašnju rotaciju

$$\left( \frac{p_\rho^2}{2I_z^{red}} + V(\rho) \right) \Psi(\rho) = E\Psi(\rho) \quad (52)$$

za potencijal  $V(\rho)$  oblika

$$V(\rho) = \frac{1}{2}V_n(1 - \cos n\rho) \quad (53)$$

poprima oblik Mathieuove jednadžbe

$$B \frac{d^2\Psi}{d\rho^2} + \frac{V_n}{2}(1 - \cos n\rho)\Psi = E\Psi. \quad (54)$$

S  $B$  smo označili konstantu unutrašnje rotacije

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_z^{red}}. \quad (55)$$

U literaturi se često uvodi supsticija  $2\gamma \equiv n\rho$  čime jednadžba poprima oblik

$$\frac{d^2\Psi}{d\gamma^2} + (b + s \cos 2\gamma)\Psi = 0. \quad (56)$$

Ovdje su  $b$  i  $s$  definirani sa

$$b = \frac{4E}{n^2 B} - \frac{2V_n}{n^2 B} \equiv \beta - s \quad (57)$$

$$s = \frac{2V_n}{n^2 B} \quad (58)$$

U knjizi [27] koristi se oblik potencijala  $\frac{1}{2}V_n(1 + \cos n\rho)$ , pa je jednadžba oblika

$$\frac{d^2\Psi}{d\gamma^2} + (b - \frac{s}{2} - \frac{s}{2} \cos 2\gamma)\Psi = 0. \quad (59)$$

pri tome je  $b$  isto definiran, dok je  $s$

$$s = \frac{4V_n}{n^2 B}. \quad (60)$$

Spomenute tablice daju rješenja Mathieuove jednadžbe za  $n$  koji nisu višekratnici broja 3. Za slučaj  $n = 3k$  rješenja je u obliku tablica objavio Herschbach [28].

Gornju jednadžbu možemo rješavati na više načina. Opisat ćemo analitičko i numeričko rješavanje, te primjenu varijacijske metode kako je to učinio Hüller [29]. Opsežan pregled sistema s unutrašnjom rotacijom dan je u referencama [30] i [31].

### 3.1 Red trigonometrijskih funkcija

Pokazat ćemo na primjeru potencijala  $\frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\rho)$  kako se rješava Mathieuova jednadžba (56).

Ranije smo prema grupi  $G_{12}$  klasificirali  $\sin k\rho$  i  $\cos k\rho$  funkcije. Možemo stoga sačiniti slijedeće kombinacije:

$$\Psi_{6p}^{A'_1} = \sum_{k=0}^p A_{6k}^{6p} \cos 6k\rho \quad (61)$$

$$\Psi_{6p}^{A'_2} = \sum_{k=1}^p B_{6k}^{6p} \sin 6k\rho \quad (62)$$

$$\Psi_{6p+3}^{A''_1} = \sum_{k=0}^p A_{6k+3}^{6p+3} \cos(6k+3)\rho \quad (63)$$

$$\Psi_{6p+3}^{A''_2} = \sum_{k=0}^p B_{6k+3}^{6p+3} \sin(6k+3)\rho \quad (64)$$

$$\Psi_{6p\pm 1}^{E''_a} = \sum_{k=0}^p A_{6k\pm 1}^{6p\pm 1} \cos(6k \pm 1)\rho \quad (65)$$

$$\Psi_{6p\pm 1}^{E''_b} = \sum_{k=0}^p B_{6k\pm 1}^{6p\pm 1} \sin(6k \pm 1)\rho \quad (66)$$

$$\Psi_{6p\pm 2}^{E'_a} = \sum_{k=0}^p A_{6k\pm 2}^{6p\pm 2} \cos(6k \pm 2)\rho \quad (67)$$

$$\Psi_{6p\pm 2}^{E'_b} = \sum_{k=0}^p B_{6k\pm 2}^{6p\pm 2} \sin(6k \pm 2)\rho \quad (68)$$

Odredimo energiju osnovnog stanja  $A'_1$ . Uvrstimo (61) u (56) i izjednačimo sumand uz  $\cos k\rho$  za svaki  $k$  s nulom. Radi jednostavnijeg pisanja ispuštamo gornji indeks  $6p$ . Nalazimo rekurzivne uvjete koji moraju biti zadovoljeni da bi jednadžba imala rješenje:

$$A_o(\beta - s) + \frac{s}{2}A_6 = 0 \quad (69)$$

$$A_6(-36 \cdot 1^2 + \beta - s) + sA_o + \frac{s}{2}A_{12} = 0 \quad (70)$$

$$A_{12}(-36 \cdot 2^2 + \beta - s) + sA_o + \frac{s}{2}A_{12} + \frac{s}{2}A_{18} = 0 \quad (71)$$

$$A_{6k}(-36 \cdot k^2 + \beta - s) + \frac{s}{2}(A_{6k-6} + A_{6k+6}) = 0, k \geq 3 \quad (72)$$

Definirajmo  $v_m$

$$v_m = \frac{\beta - s - m^2}{-s/2}. \quad (73)$$

Tada je

$$\frac{A_6}{A_o} = v_o \equiv G_6 \quad (74)$$

$$\frac{A_{12}}{A_6} = v_6 - \frac{2}{v_o} \equiv G_{12} \quad (75)$$

$$\frac{A_{18}}{A_{12}} = v_{12} - \frac{A_6}{A_{12}} \left(1 + \frac{2}{v_o}\right) \equiv G_{18} \quad (76)$$

Definiramo li

$$G_{6k+6} \equiv \frac{A_{6k+6}}{A_{6k}} \quad (77)$$

imatćemo za  $k \geq 3$

$$G_{6k+6} = v_{6k} - \frac{1}{G_{6k}}. \quad (78)$$

Kako je

$$G_{24} = \frac{1}{v_{24} - G_{30}} \quad (79)$$

$$G_{18} = \frac{1}{v_{18} - G_{24}} \quad (80)$$

nalazimo da je

$$G_{18} = \frac{1}{v_{18} - \frac{1}{v_{24} - G_{30}}} \quad (81)$$

$$G_{18} = \frac{1}{v_{18} - \frac{1}{v_{24} - \frac{1}{v_{36} - G_{36}}}} \quad (82)$$

S druge strane  $G_{12}$  se da izraziti preko  $G_{12}$  i  $G_6$ . Iz (76) nalazimo

$$G_{18} = v_{12} - \frac{1}{G_{12}} \left(1 + \frac{2}{G_6}\right). \quad (83)$$

Izjednačavanjem ovog i prethodnog izraza za  $G_{18}$  tražimo izraz za  $v_o$  iz kojegćemo izračunati nepoznanicu  $\beta$  metodom iteracije. Nalazimo

$$v_o = \frac{2}{v_6} \left[ 1 + \frac{1 + v_6}{-1 + v_6 \left( v_{12} - \frac{1}{v_{18} - \frac{1}{v_{24} - \frac{1}{v_{30} - \dots}}} \right)} \right]. \quad (84)$$

Kako svi  $v_{6k}$  sadrže  $\beta$ , metoda iteracije je najpogodnija za nalaženje energije E sadržane u  $\beta$ . Obično se pretpostavlja da je za dovoljno velik  $k$  i  $v_{6k}$  velik, te da je  $v_{6k}^{-1} = 0$ . Recimo da je  $v_{24}^{-1} = 0$ . Tada je

$$v_o = \frac{2}{v_6} \left[ 1 + \frac{1 + v_6}{-1 + v_6 \left( v_{12} - \frac{1}{v_{18}} \right)} \right] \quad (85)$$

Potražimo sada rješenja koristeći neke konkretnе vrijednosti parametara  $s$  i  $B$ . Neka je  $s = 10$  i  $B = 5.78 \text{ cm}^{-1}$  (to je vrijednost B za  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ). Jednadžba

$$\frac{10 - \beta^{(n+1)}}{5} = \frac{10}{46 - \beta^{(n)}} \left( 1 + \frac{1 + \frac{46 - \beta^{(n)}}{5}}{-1 + \frac{46 - \beta^{(n)}}{5} \left( \frac{154 - \beta^{(n)}}{5} - \frac{5}{334 - \beta^{(n)}} \right)} \right) \quad (86)$$

Na mjesto  $\beta^{(n)}$  uvrštavamo početnu vrijednost  $\beta$ , a  $\beta^{(n+1)}$  izračunamo. Za  $\beta^{(0)}$  dobijamo

$$\beta^{(1)} = 8.92 = \frac{E_o^{(1)}}{B} \quad (87)$$

$$E_o^{(1)} = 51.557 \text{ cm}^{-1} \quad (88)$$

U drugom koraku uvrštavamo  $\beta^{(1)}$  na mjesto  $\beta^{(n)}$ , te nalazimo

$$\beta^{(2)} = 8.65 = \frac{E_o^{(2)}}{B} \quad (89)$$

$$E_o^{(2)} = 50.006 \text{ cm}^{-1} \quad (90)$$

U trećoj iteraciji

$$\beta^{(3)} = 8.61 = \frac{E_o^{(3)}}{B} \quad (91)$$

$$E_o^{(3)} = 49.758 \text{ cm}^{-1}, \quad (92)$$

a u četvrtoj

$$\beta^{(4)} = 8.61 = \frac{E_o^{(4)}}{B} \quad (93)$$

$$E_o^{(4)} = 49.77 \text{ cm}^{-1}. \quad (94)$$

Koliko smo pogriješili u  $v_{24}^{-1}$  (uzeli smo da je  $v_{24}^{-1} = 0$ ) ? S ovim  $\beta^{(4)}$  je

$$v_{24} = \frac{\beta^{(4)} - s - 24^2}{-5} = 115.478, \quad (95)$$

dok se u nazivniku za  $v_o$  javlja  $v_{24}^{-1}$

$$\frac{1}{v_{24}} = 0.0086 < 0.01. \quad (96)$$

Preostaje nam odrediti koeficijente u valnoj funkciji

$$\Psi_{6p}^{A'_1} = \sum_{k=0}^p A_{6k} \cos 6k\rho \quad (97)$$

$$\Psi_{6p}^{A'_1} = A_o \left( 1 + \frac{A_6}{A_o} \cos 6\rho + \frac{A_{12}}{A_o} \cos 12\rho + \frac{A_{18}}{A_o} \cos 18\rho \right) \quad (98)$$

$$\Psi_{6p}^{A'_1} = A_o [1 + 0.2779 \cos 6\rho + 0.07826 \cos 12\rho - 0.00088 \cos 18\rho]. \quad (99)$$

Koeficijent  $A_o$  određuje se normiranjem, što daje

$$\Psi_{6p}^{A'_1} = 0.3909 + 0.1086 \cos 6\rho + 0.0306 \cos 12\rho - \dots \quad (100)$$

Na sličan način nalaze se i energije pobuđenih  $A'_1$  stanja, s tom razlikom što se iteracijski postupak provodi iz (70)

$$\beta^{(n+1)} - s - 36 = -s \frac{A_o}{A_6} - \frac{s}{2} \frac{A_{12}}{A_6}. \quad (101)$$

Na desnoj strani javljaju se

$$\frac{A_o}{A_6} = \frac{s/2}{s - \beta} \quad (102)$$

$$\frac{A_{12}}{A_6} = \frac{\frac{s}{s-\beta} + 1}{\frac{144+s-\beta}{s/2} - \frac{s/2}{s+324-\beta}} \quad (103)$$

tako da imamo

$$\beta^{(n+1)} - s - 36 = -\frac{s}{2} \left[ \frac{s}{s - \beta^{(n)}} + \frac{\frac{s}{s-\beta^{(n)}} + 1}{\frac{144-s\beta^{(n)}}{s/2} - \frac{s/2}{s+324-\beta^{(n)}}} \right]. \quad (104)$$

Uz početnu vrijednost  $\beta^0 = 40$  i četiri iteracije dobivamo

$$\beta_1^{(4)} = 47.17 \quad (105)$$

$$E_{1A'_1}^{(4)} = 272.66 \text{ cm}^{-1}. \quad (106)$$

Za degenerirane nivoe procedura je analogna, no za npr  $E''$  nivoje trebaju se istovremeno uzeti redovi po  $\cos(6k+1)\rho$  i  $\cos(6k-1)\rho$ . To će voditi na dvije paralelne rekurzije po koeficijentima  $A_{6k+1}$  i  $A_{6k-1}$ . Navedimo samo da je najniže  $E''$  stanje računato ovom metodom energije  $54.23 \text{ cm}^{-1}$ .

Numerički program VIBAR koji stoji na raspolaganju u Laboratoriju za molekulsku fiziku napisan je u grupi profesora Duriga [32]. Njime se mogu računati nivoi energije molekula sa simetričnim i nesimetričnim zvrkovima čiji je potencijal suma članova oblika  $V_i/2 (1 - \cos(i\rho))$ . Program se zasniva na razvijanju valne funkcije u red konačnog broja trigonometrijskih funkcija  $\sin$  i  $\cos$ . Konačan broj funkcija baze znači da se više energije ne računaju s jednakom točnošću kao niže energije, jer se preklapaju s funkcijama izvan baze zanemaruju. U tablici 15 uspoređuju se energije koje smo izračunali iteracijskom metodom s rezultatima programa VIBAR:

Tablica 15. Usporedba nekoliko nivoa energije potencijala  $\frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\rho)$  za  $V_6 = 115.6 \text{ cm}^{-1}$  i  $B = 5.78 \text{ cm}^{-1}$ . Energije su u  $\text{cm}^{-1}$ .

nivo	iteracija	VIBAR
0A <sub>1</sub> '	49.77	49.86
0E''	54.23	54.78
1A <sub>1</sub> '	272.66	272.05

### 3.2 Varijacijska metoda Hüllera

Rješavanje Mathieuove jednadžbe kako je to opisano maloprije zahtijeva korištenje dosta velike baze. Na primjer, za račun prvih dvanaest nivoa u potencijalu sa šest minimuma potrebno je uzeti približno dvadeset sinusnih i dvadeset kosinusnih funkcija. No ako nam ne treba toliko vlastitih energija, možemo se poslužiti varijacijskom metodom Hüllera [29] za određivanje prvih šest nivoa. Opisat ćemo tu metodu za  $V(\rho) = (V_6/2)(1 - \cos 6\rho)$  potencijal. Poopćenje za  $n \neq 6$  slijedi direktno.

Probne varijacijske funkcije  $\psi_j, j = 1, 2, \dots, 6$  sačinjavamo kao simetriizirane kombinacije funkcija  $\phi_i$  izraženih kroz varijacijski parametar  $\beta_i$ :

$$\phi_i = e^{\beta_i [\cos(\rho + \frac{(i-1)^2\pi}{6})]}, i = 1, 2, \dots, 6. \quad (107)$$

Koristeći točkastu  $C_6$  grupu nalazimo koeficijente uz  $\phi_i$  za pojedinu funkciju  $\psi_j$ :

$$\psi_1^A = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 \quad (108)$$

$$\psi_2^{E_1,a} = \phi_1 - \phi_4 + \omega(\phi_2 - \phi_5) - \omega^*(\phi_3 - \phi_6) \quad (109)$$

$$\psi_3^{E_1,b} = \phi_1 - \phi_4 + \omega^*(\phi_2 - \phi_5) - \omega(\phi_3 - \phi_6) \quad (110)$$

$$\psi_4^{E_2,b} = \phi_1 + \phi_4 - \omega^*(\phi_2 + \phi_5) - \omega(\phi_3 + \phi_6) \quad (111)$$

$$\psi_5^{E_2,a} = \phi_1 + \phi_4 - \omega(\phi_2 + \phi_5) - \omega^*(\phi_3 + \phi_6) \quad (112)$$

$$\psi_6^B = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 \quad (113)$$

Između prvih šest nivoa postoje dva nedegenerirana, te dva para dvostruko degeneriranih nivoa. Od šest najnižih energija bit će četiri međusobno različite.

Energiju pojedinog nivoa  $\psi_j$  nalazimo minimiziranjem izraza

$$E_j(\beta) = \frac{\langle \psi_j | T + V | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle}. \quad (114)$$

Integrali koje treba u tom izrazu izračunati bit će oblika

$$\int_0^{2\pi} e^{p \cos x + q \sin x} \sin mx dx \quad (115)$$

$$\int_0^{2\pi} e^{p \cos x + q \sin x} \cos mx dx. \quad (116)$$

Uz pomoć tablica [33] nalazimo:

$$\langle \phi_i | T | \phi_j \rangle = 2\pi B \{ \beta_j \cos(\frac{\theta_{ij}}{2}) I_1(r_{ij}) - \frac{\beta_{ij}^2}{2} I_o(r_{ij}) + \frac{\beta_{ij}^2}{2} \cos(\frac{\theta_{ij}}{2}) I_2(r_{ij}) \} \quad (117)$$

gdje su

$$r_{ij} = \sqrt{p_{ij}^2 + q_{ij}^2}, \quad (118)$$

$$p_{ij} = \beta_j + \beta_i \cos\left(\frac{(i-1)\pi}{3} - \frac{(j-1)\pi}{3}\right) \quad (119)$$

$$q_{ij} = -\beta_i \sin\left(\frac{(i-1)\pi}{3} - \frac{(j-1)\pi}{3}\right). \quad (120)$$

Kut  $\theta_{ij}$  određen je zahtjevima

$$\cos \theta_{ij} = \frac{p_{ij}^2 - q_{ij}^2}{p_{ij}^2 + q_{ij}^2}, \quad (121)$$

$$\sin \theta_{ij} = \frac{2p_{ij}q_{ij}}{p_{ij}^2 + q_{ij}^2}. \quad (122)$$

Integral koji će nam trebati za potencijal je

$$\langle \phi_i | \cos m\rho | \phi_j \rangle = 2\pi \cos\left(\frac{m\theta_{ij}}{2}\right) I_m(r_{ij}). \quad (123)$$

Ovdje je  $I_m$  modificirana Besselova funkcija reda  $m$ .

Za integral potencijala imamo

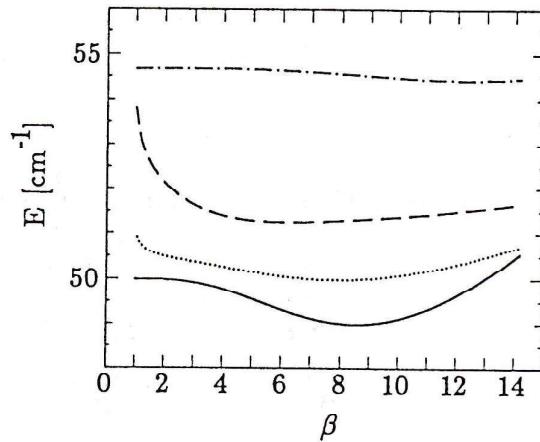
$$\langle \phi_i | \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\rho) | \phi_j \rangle = \frac{V_6}{2} 2\pi [I_o(r_{ij}) - \cos(3\theta_{ij}) I_6(r_{ij})]. \quad (124)$$

Matrica norme je

$$\int_0^{2\pi} \phi_i^* \phi_j d\rho = 2\pi I_o(r_{ij}). \quad (125)$$

U radu [29] Hüller i Kroll nisu egzaktno izračunali ove integrale, već su funkcije  $\phi_i$  razvijali u red po malim  $\beta$ . Beta ne mora međutim biti mali, kao što ćemo vidjeti.

Temeljem ovako izračunatih integrala napisan je fortranski program za račun četiri energije prvih šest nivoa A, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> i B. Konstruirana je matrica preklopa  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  te je provjereno da su  $\{ \psi_i \}$  međusobno ortogonalne i da je matrica hamiltonijana u njima dijagonalna. Odabравši neku visinu barijere V<sub>6</sub> te konstantu B, izračunate su energije E<sub>1</sub> - E<sub>4</sub> u širokom intervalu varijacijskog parametra  $\beta$ . U tablici 16 uspoređene su vrijednosti ovako izračunatih energija s rezultatima programa VIBAR [32]:



Slika 17: Energije stanja A (—),  $E_1$  (···),  $E_2$  ( - - - ) i B ( - · - ).

Tablica 16. Prve četiri energije u potencijalu  $\frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\rho)$  za  $V_6 = 100$   $cm^{-1}$  i  $B=5.78$   $cm^{-1}$ .

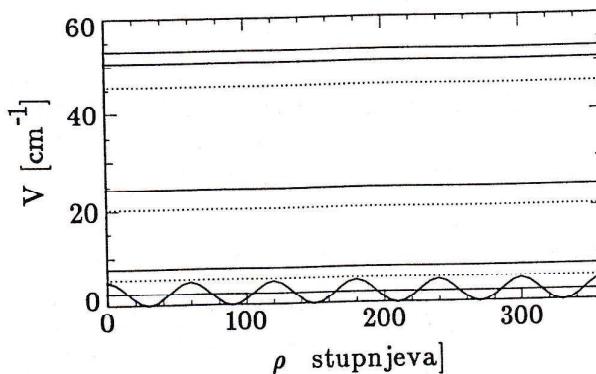
nivo	energija iz var. metode	VIBAR
A	49.00	44.14
$E_1$	49.98	49.24
$E_2$	52.36	63.36
B	54.43	75.61

Nepotpuno slaganje proizlazi stoga što Hüllerove valne funkcije sadrže trigonometrijske funkcije periodičnosti najviše  $\cos 6\rho$ , dok su funkcije u programu VIBAR računate u bazi mnogo veće dimenzije pa sadrže  $\cos 12\rho$  i  $\sin 12\rho$  funkcije. Varijacijske energije kao funkcije parametra  $\beta$  prikazane su na slici 17.

Bolje slaganje nastojalo se postići drugim izborom baze  $\{\phi_i\}$  s imaginarnim  $\beta_i$ :

$$\phi_i = e^{i|\beta_i|[\cos(\rho + \frac{(i-1)2\pi}{6})]}, i = 1, 2, \dots, 6. \quad (126)$$

No takav izbor osim što vodi na bitno usložnjavanje integrala, vodi i na pojavu nestabilnosti u izračunatim  $E_j(\beta)$ . Za neke  $\beta$  energije postaju negativne i s mnoštvom lokalnih minimuma dok je apsolutni minimum u  $-\infty$ ! Recimo samo da se s ovakvim funkcijama mogu izračunati energija osnovnog stanja A ( $49.29$   $cm^{-1}$ ) te energija  $E_2$  stanja ( $50.24$   $cm^{-1}$ ).



Slika 18: Nivoi unutrašnje rotacije slobodne molekule toluena.  $V_6 = 4.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 5.51 \text{ cm}^{-1}$ .  $V = (V_6/2)(1 + \cos 6\rho)$ .

### 3.3 Granični slučajevi niske i visoke barijere

Do sada smo nastojali što točnije riješiti Mathieuovu jednadžbu za danu visinu barijere. Pogledajmo sada dva granična slučaja: slobodni rotor (barijera = 0) i harmonički oscilator (barijera =  $\infty$ ).

#### *Slobodni rotor*

U slučaju da je barijera unutrašnje rotacije vrlo mala i da teži k nuli rješenja Mathieuove jednadžbe

$$B \frac{d^2\Psi}{d\rho^2} = E\Psi \quad (127)$$

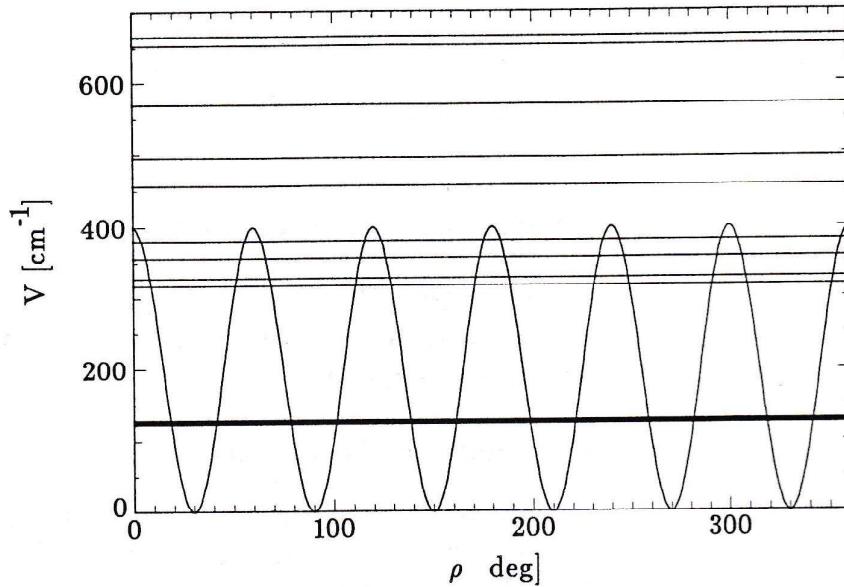
koja zadovoljavaju periodički rubni uvjet  $\Psi(\rho + 2\pi \cdot l) = \Psi(\rho)$ , gdje je  $l$  cijeli broj, su:

$$\Psi_m(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\rho}, m \in \mathbb{Z}. \quad (128)$$

Energije  $+m$  i  $-m$  stanja su degenerirane:

$$E_m = m^2 B. \quad (129)$$

Za slobodne molekule nitrometana i toluena barijere  $V_6$  su toliko male da se za račun njihovih energija može primijeniti račun smetnje, a za nesmetane valne funkcije uzeti one slobodnog rotora. Slika 18 prikazuje nivoi slobodne molekule toluena, a crtkano su označeni nivoi slobodnog rotora iste rotacijske konstante. Analogno izgledaju i nivoi slobodne molekule nitrometana jer je njegova barijera još i niža ( $2.1 \text{ cm}^{-1}$ ). Za molekule poput ovih  $m$  je još uvijek dobar kvantni broj. Sasvim drugačije izgleda raspored nivoa za više barijere. Uzmimo da je  $V_6 = 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 5.51 \text{ cm}^{-1}$  ( $B$  od toluena). Nivoi energije prikazani su na slici 19. Ovdje se osnovno ( $A'_1$ ) stanje nalazi na  $123.9 \text{ cm}^{-1}$ , prvo pobuđeno ( $E''$ ) stanje na  $125.32 \text{ cm}^{-1}$ , iduće ( $E'$ )



Slika 19: Potencijal  $\frac{V_6}{2}(1 + \cos 6\rho)$  za  $V_6 = 400 \text{ cm}^{-1}$  i  $B = 5.51 \text{ cm}^{-1}$ .

stanje na  $128.3 \text{ cm}^{-1}$  i treće pobuđeno stanje ( $A''_2$ ) na  $129.9 \text{ cm}^{-1}$ . Vidimo da postoji ukupno šest stanja vrlo bliskih energija. Kvantni broj  $m$  koji smo ranije koristili za slobodni rotor i koji je izražavao približno dvostruku degeneraciju nivoa više nije dobar kvantni broj.

Često se za ocjenu visine barijere upotrebljava  $s$  vrijednost koju smo ranije definirali i koja je proporcionalna omjeru visine barijere i konstante unutrašnje rotacije. U gornjem slučaju  $s = 8.06$  što se ne smatra visokom barijером. Općenito su to slučajevi  $s \geq 20$ . Tada se nivoi energije mogu vrlo dobro opisati harmoničkom aproksimacijom, razvojem  $\cos 6\rho$  po malom argumentu. Nalazi se tada

$$V(\rho) = \sum_{i=1}^6 9V_6\left(\rho - \frac{(i-1)\pi}{3}\right)^2. \quad (130)$$

Ovaj potencijal sastoji se od sume šest parabola, a nivoi energije su ekvidistantni kao kod svakog harmoničkog potencijala. Frekvencija u Hz koja određuje razmak susjednih nivoa podijeljen s Planckovom konstantom je

$$\omega_o^2 = n^2 \frac{V_n}{2I_z^{red}}. \quad (131)$$

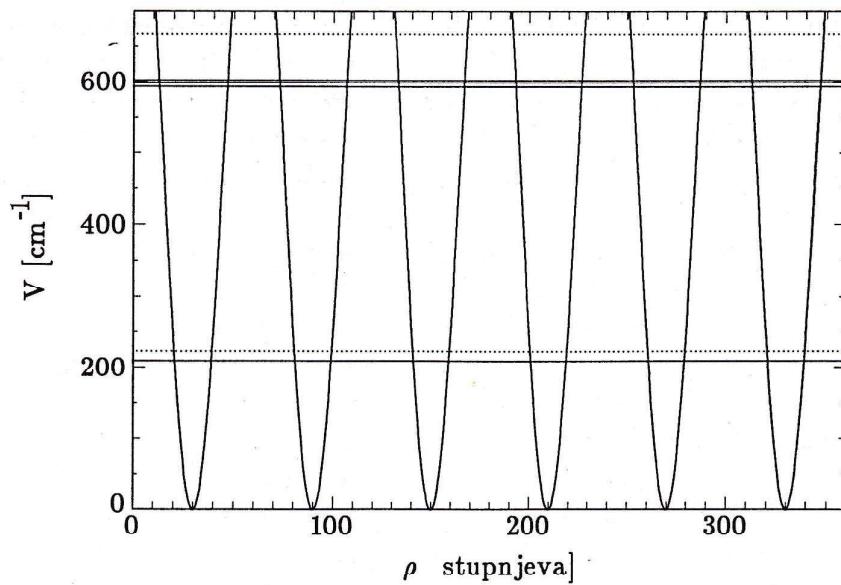
U vibracijskoj spektroskopiji se često visina torzijske barijere procjenjuje upravo na osnovu gornje formule, odnosno njoj srodne za  $\omega_o$  u  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\omega_o^2 = n^2 V_n \cdot B, \quad (132)$$

gdje su i  $V_n$  i  $B$  u  $cm^{-1}$ . Energije u harmoničkoj aproksimaciji su dane sa

$$E_v = \hbar\omega_o(v + \frac{1}{2}) \quad (133)$$

U ovom slučaju je kvantni broj  $v$  torzijskog prijelaza dobar kvantni broj. Poznavajući  $\omega_o$  iz eksperimenta (opažanjem  $v = 0$  u  $v = 1$  energije prijelaza možemo izračunati  $V_n$  samo ako znamo  $n$ , što ne mora biti slučaj. Kako bismo se uvjerili da i harmonička aproksimacija ima doseg valjanosti, uzimimo primjer barijere s visokom  $s$  vrijednosti. Neka je  $V_6 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 5.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 20$ . Dobivena rješenja (vidi sliku 20) grupiraju se u grupama od šest nivoa vrlo bliskih energija, kao što daje i harmonički potencijal. Crtkano su označeni nivoi koje bi dala harmonička aproksimacija u ovom slučaju. U okviru harmoničke aproksimacije potencijala unutrašnje rotacije s  $n$  parabola valne funkcije se aproksimiraju Hermiteovim polinomima. Ovakav opis se naziva i opis putem džepnih stanja, jer su valne funkcije osnovnog stanja svake od parabola lokalizirane oko minimuma dotične parabole.



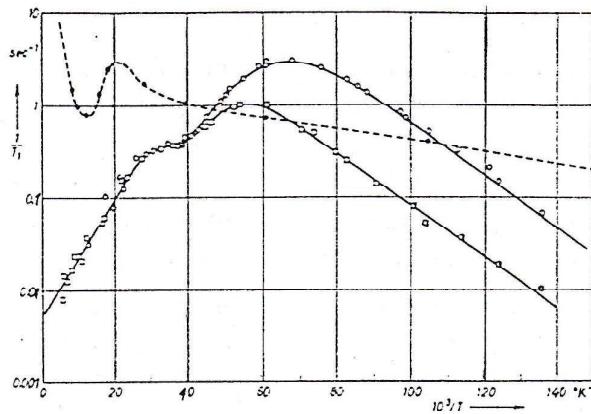
Slika 20: Slučaj visoke barijere:  $V_6 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 5.51 \text{ cm}^{-1}$ ,  $s = 20$ . Crtkano su označeni nivoi u harmoničkoj aproksimaciji.

## 4 Molekule s unutrašnjom rotacijom na niskim temperaturama

Do sada smo se bavili vibracijskom dinamikom slobodnih molekula s unutrašnjom rotacijom - pokazali smo kako se mogu izračunati njihove vibracije, kako se može odrediti potencijal unutrašnje rotacije u pojedinom vibracijskom stanju te kako nalazimo rješenja Schrödingerove jednadžbe za rotaciju neke atomske grupe u molekuli (tzv. Mathieuove jednadžbe).

Hlađenjem kemijske supstance poput toluena ispod tališta možemo ju dobiti u obliku polikristaliničnog praha. Kako se mijenja dinamika ovakvih molekula kad se one upgrade u kristal? Međumolekulske interakcije igraju ovdje presudnu ulogu. Dok smo u odjeljku 2 nastojali što točnije odrediti polje sila slobodne molekule, ovdje baš interakcije među molekulama određuju tip kristalne strukture u koju se molekule smještaju kao i potencijal u kojem se svaka molekula nalazi. Upravo potencijal unutrašnje rotacije trpi drastične promjene kada je molekula u kristalnoj okolini. Molekule toluena i nitrometana koje su izabrane dosta su izučavane u literaturi i služe kao modeli za određivanje utjecaja međumolekulske interakcije na potencijal unutrašnje rotacije. Mada dosta izučavane, za ove molekule nije proveden račun dinamike rešetke koji bi istovremeno uzeo u obzir i interakciju s koordinatom unutrašnje rotacije  $\rho$ . Svaka od spomenutih molekula ima svoje otežavajuće okolnosti: u kristalu  $\alpha$ -toluena postoji ukupno osam molekula u jediničnoj celiji, od toga dvije familije različitih molekula. Svaka familija ima svoj potencijal unutrašnje rotacije. Kod nitrometana je pak problem izbor atom-atom potencijala za O-H interakciju i nesigurnost postoji li slaba vodikova veza. Povrh svega N i O atomi raspolažu prema rezultatima kvantnokemijskih računa s parcijalnim nabojima. Naboji izračunati za slobodnu molekulu ne moraju odgovarati nabojima kad se molekula ugradi u kristal.

Najprije će biti izložene opće eksperimentalne činjenice vezane uz otkriće da grupe atoma u molekuli kao i čitave molekule mogu rotirati u kristalima na niskim temperaturama. Potom ćemo se usredotočiti na toluen i nitrometan, predviđiti rezultate mjerjenja niskotemperaturnom Ramanovom spektroskopijom i usporediti opažene vrpce iz fononskih spektara s rezultatima računa dinamike rešetke na bazi atom-atom potencijala. Kako slaganje nije potpuno pokušao se konstruirati modelni hamiltonijan za opis fonon-rotor interakcije neke od fononskih koordinata i koordinate  $\rho$ . Konačno se ovi rezultati uspoređuju s rezultatima iz literature dobivenim ostalim metodama.



Slika 21: Relaksacijsko vrijeme  $T_1^{-1}$  u ovisnosti o temperaturi za toluen. Kružići odgovaraju mjerenjima na 14.5 MHz, kvadratiči na 40.7 MHz. Crtkana linija - staklo [38].

### Otkriće molekulskih rotacija u kristalima

Kemp i Pitzer [34] su 1937 pokazali da se prividno neslaganje opaženih i izračunatih vrijednosti entropije etana na sobnoj temperaturi može ukloniti ako se pretpostavi da je rotacija oko jednostrukih C-C veza zaprečavana (engl. hindered) prikladnom potencijalnom barijerom. Ovo otkriće imalo je velik utjecaj na daljnja istraživanja i potaklo mnoštvo radova u području određivanja toplinskog kapaciteta molekulskih kristala [35]. Pedesetih su godina Powles i Gutowsky [36] metodom protonске magnetske rezonancije mjerili širenje i oblike linija i zaključili da metilne grupe izvode zaprečavane rotacije oko svojih  $C_3$  osi u više tetrasupstituiranih metana. Stejskal i Gutowsky [37] su 1958 izračunali prosječnu frekvenciju tuneliranja metilne grupe kao funkciju temperature i visine barijere.

Sredinom šezdesetih su Colwell i dr. [38] mjerjenjem anomalija toplinskog kapaciteta izotopa metana zaključili da postoji cijepanje osnovnog stanja u ovim molekulama. Ova najniža stanja pripisali su stanjima vezanim uz rotacije čitavih molekula u kristalu. Krajem šezdesetih i ranih sedamdesetih intenzivno su vršena mjerena  $T_1$  protonskog relaksacijskog vremena spin-rešetka u ovisnosti o temperaturi. Haupt i Müller-Warmuth [39] proveli su mjerena i na toluenu (vidi sliku 21). Svoje eksperimentalne podatke uspješno su objasnili formulom

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right], \quad (134)$$

gdje je  $C = 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}$ , dok je  $\tau$  na niskim temperaturama dan sa

$$\tau = \tau_o'' \cdot e^{\frac{E_A''}{kT}}. \quad (135)$$

$E''_A$  je aktivacijska energija na niskim temperaturama, a  $\tau''_o$  je konstanta. Na visokim pak temperaturama odgovarajući je izraz za  $\tau$

$$\tau = \tau'_o \cdot e^{\frac{E''_A}{kT}}. \quad (136)$$

Aktivacijska energija  $E'_A$  na visokim temperaturama razlikuje se od one na niskim  $T$ . Za toluen je nadeno

$$E'_A = 1213.3 \text{ J/mol} \quad E''_A = 544 \text{ J/mol} \\ C' = 0.9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2}, \quad C'' = 0.18 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2} \quad (137)$$

$E''_A$  (aktivacijska energija na niskim temperaturama) interpretirana je kao razlika pobuđenog i osnovnog torzijskog stanja molekule, dok je za  $E'_A$  (aktivacijska energija na visokim temperaturama) uzeta visina  $V_{max}$  barijere. Za toluen su tako  $V_{max}$  procijenili ispod  $90 \text{ cm}^{-1}$ , što je niže od vrijednosti barijera koje su nadene u drugim grupama drugim metodama.

Haupt 1971 [40] te Müller-Warmuth i dr. [41] 1978 izveli su teorijski oblik za  $T_1$  tretirajući metilnu grupu kao kvantni sistem:

$$\frac{1}{T_1} = C_{AE} \left[ \frac{\tau}{1+(\omega_t+\omega_o)^2\tau^2} + \frac{\tau}{1+(\omega_t-\omega_o)^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+(\omega_t+2\omega_o)^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+(\omega_t-2\omega_o)^2\tau^2} \right] + \\ C_{EE} \left[ \frac{\tau}{1+\omega_o^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega_o^2\tau^2} \right]. \quad (138)$$

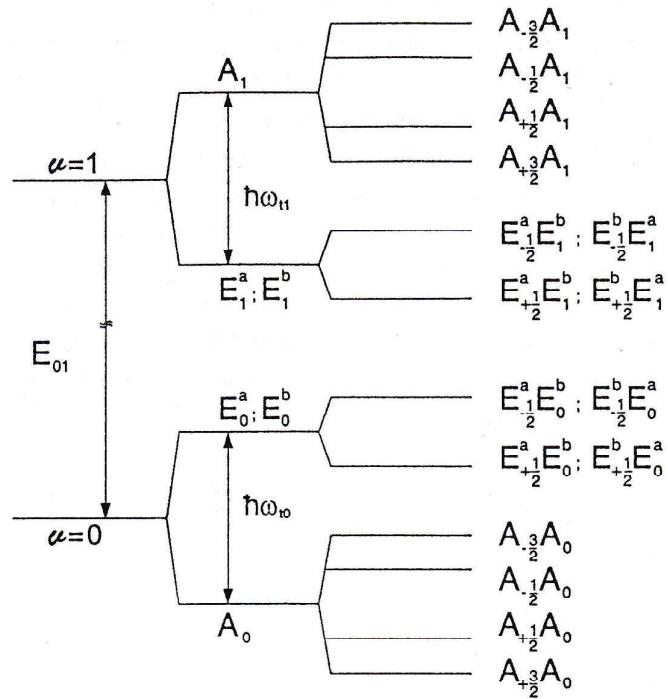
$C_{AE}$  je konstanta za  $A \rightarrow E$  prijelaze, a  $C_{EE}$  za  $E \rightarrow E$  prijelaze.  $\omega_t$  je

$$\omega_t = \frac{E_{0E} - E_{0A}}{\hbar}. \quad (139)$$

U izrazu za  $T_1$  veličine  $\omega_t$ ,  $C_{AE}$ ,  $C_{EE}$ , te  $E'_A$  i  $E''_A$  ulaze kao parametri. Prilagodbom teorijskog izraza eksperimentalnim podacima mogu se ovi parametri odrediti. Spomenuti izraz za  $T_1$  izведен je uz prepostavku da spinovi protona iz metilne grupe interagiraju magnetskom dipol-dipol interakcijom. Tako se sistem sastoji od kristalne rešetke (s fononskim pobuđenjima), metilne grupe koja rotira (s prijelazima unutrašnje rotacije), te tri spina metilne grupe. Osim dipol-dipol magnetske interakcije spinova, pretpostavlja se i postojanje interakcije rotora i fonona, no ona ne dolazi do izražaja u magnetskim prijelazima jer je dijagonalna u spinskim stanjima.

Radi jasnoće prenosimo shemu najnižih stanja spinskog i rotorskog sistema (u osnovnom fononskom stanju) iz reference [40] (vidi sliku 22). Pretpostavi li se da je potencijal unutrašnje rotacije metilne grupe periodičan s periodom  $2\pi/3$ , energijska stanja tog potencijala mogu se klasificirati prema kompleksnoj  $\mathbf{C}_3$  grupi:

$\mathbf{C}_3$	E	$\mathbf{C}_3^1$	$\mathbf{C}_3^2$
A	1	1	1
$E^a$	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$
$E^b$	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$



Slika 22: Shema osnovnog i prvog pobuđenog torzijskog stanja metilne grupe. Objasnjenje je dano u tekstu.

gdje je  $\epsilon = \frac{2\pi}{3}$ . Tako su funkcije  $e^{i\rho}$  i  $e^{-2i\rho}$  simetrije  $E^a$ , dok su funkcije  $e^{-i\rho}$  i  $e^{3i\rho}$  simetrije  $E^b$ . Funkcije  $e^{3i\rho}$  i  $e^{-3i\rho}$  su tipa A. Slika 22 prikazuje na lijevoj strani osnovno i prvo pobuđeno torzijsko stanje u aproksimaciji visoke barijere. Vibracijski kvantni broj  $v$  je u tom slučaju dobar kvantni broj, a razlika energija  $E_{01}$  sa slike odgovara energiji pobuđenja harmoničkog torzijskog oscilatora. Prava rješenja za periodički potencijal predstavljaju rješenja Mathieuove jednadžbe a njihove energije su na slici prikazane u sredini. Označke stanja su one iz grupe C<sub>3</sub>. S  $\hbar\omega_t$  označena je razlika energija  $E_o$  i  $A_o$  nivoa. Kada se uzme u obzir postojanje protonskih spinova, zahtjev da valna funkcija bude simetrična na zamjenu dva protona vodi na ograničenje spinskih valnih funkcija koje se mogu kombinirati s danim rotorskim stanjem da bi stvorile ukupnu valnu funkciju. Moguća stanja prikazana su sasvim desno na slici 22.

Sve do sada spomenute metode su energije prijelaza unutrašnje rotacije određivale indirektno. Metodama neutronske i Ramanove spektroskopije pak mogu se energije prijelaza mjeriti direktno, pa su ove spektroskopije najpogodnije za ovaj problem. Posebna je odlika kvazielastične neutronske spektroskopije da može mjeriti prijenose energije u  $\mu\text{eV}$  području čime je direktno moguće mjeriti  $\hbar\omega_t$ . U više zbornika dan je opširan pregled ove

metode i materijala na kojima jc primijenjena [42,43,44].

Vibracijska Ramanova spektroskopija može mjeriti energije prijelaza u području 1 - 800 meV. U usporedbi s neutronskom spektroskopijom je posrednja je u smislu da ne zahtijeva primjenu nekih modela kako bi se iz eksperimentalnih podataka izdvojile relevantne informacije. Dok se u spektru raspršenih neutrona bilježe svi mogući prijelazi koje neki sistem može izvršiti u danom području energija, Ramanovi prijelazi ograničeni su izbornim pravilima koje određuje simetrija sistema (kristala, molekule) i odgovarajućeg tenzora polarizabilnosti. Posebno se od prijelaza između nivoa unutrašnje rotacije u vibracijskoj spektroskopiji mogu opaziti samo oni između stanja istog nuklearnog spina ( $A \leftrightarrow A$ ,  $E \leftrightarrow E$ ). Ovog ograničenja nema u neutronskoj spektroskopiji.

#### 4.1 Niskotemperaturni Ramanovi spektri i dinamika rešetke

Niskotemperaturna Ramanova spektroskopija jedna je od mnogobrojnih primjena ove vibracijske spektroskopije. U Laboratoriju za molekulsku fiziku Instituta Ruđer Bošković snimanje Ramanovih spektara na niskim temperaturama omogućeno je korištenjem CTI CRYOGENICS kriostata (model 21) sa zatvorenim krugom helija. Uzorci, smješteni u kapilare i zataljeni pod vakuumom (nitrometan) odnosno zrakom (toluen), montirani su na hladni prst kriostata posebno prilagođenom za tu svrhu [45]. Kapilaru postavljenu na hladni prst obasjavalo je lasersko monokromatsko svjetlo valne duljine 514.5 nm. Raspršeno zračenje pod kutem od  $90^\circ$  padalo je na pukotinu DILOR Z24 Ramanovog spektrometra gdje je bilo razlučivano po obrnutim valnim duljinama disperzijskim sistemom trostrukog monokromatora. Sakupljanje podataka izvedeno je sekvencijalnim načinom s korakom koji je u raznim zapisima varirao od 0.2 do  $1\text{ cm}^{-1}$ . Širina pukotina odabrana je kao  $300/350/350/300\text{ }\mu\text{m}$ , a u slučajevima snimanja na najnižim temperaturama je probno smanjena i do  $100/150/150/100\text{ }\mu\text{m}$ . No bitno smanjenje signala koje je ovime prouzročeno nije bilo praćeno proporcionalnim povećanjem rezolucije u spektru, tako da su širine pukotina zadržane na  $300\text{ }\mu\text{m}$ .

Valni brojevi opaženih vrpcu ispod  $150\text{ cm}^{-1}$  korigirani su prema opaženim rotacijskim linijama zraka koje se dnevno kontroliraju.

##### *Dinamika rešetke*

Račun fonona za  $\vec{q} = \vec{0}$  proveden je programom ASYM94. Taj program je

preradio i poopćio D. Kirin na osnovu programa CRASH što ga je napisao G. S. Pawley [46]. Program omogućava tretiranje molekulskih kristala s više od jedne molekule u asimetričnoj jednici (slučaj toluena). <sup>2</sup> Dinamička matrica konstruira se zbrajanjem svih nevezanih atom-atom interakcija za odabrani skup molekula iz kristala (taj broj može biti manji ili jednak 120, najčešće se kretao ispod 80). Za svaku izračunatu fononsku frekvenciju program daje pripadne fononske normalne koordinate izražene preko translacijskih i rotacijskih koordinata u sustavu svake molekule u jediničnoj ćeliji. Određivanjem transformacijskih svojstava ovih normalnih koordinata s obzirom na operacije kristalne simetrije nalazimo simetrijski tip pojedine normalne koordinate. Usporedbom izračunatih npr.  $A_g$  i  $B_g$  fononskih frekvencija s položajima vrpcu opaženim u Ramanovim spektrima možemo provesti sigurniju asignaciju vrpcu.

Ovdje će biti izloženi rezultati dinamike rešetke za krute molekule toluena i nitrometana i njihovih izotopa, te uspoređeni s opaženim položajima fonona.

#### 4.1.1 Toluen

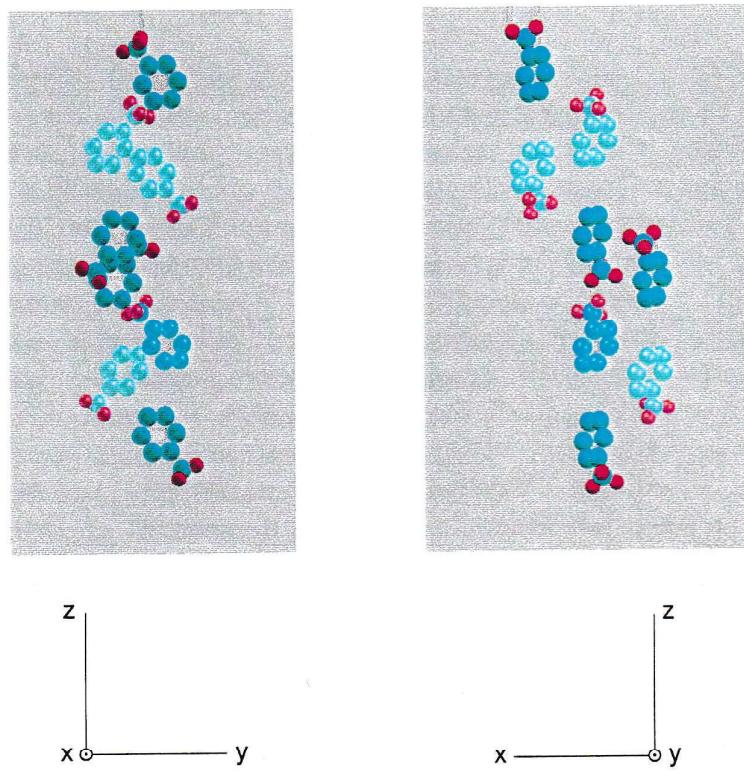
Toluen bismo prema klasifikaciji Westruma [35] mogli svrstati u monotropne kristale. On naime postoji u dvije kristalne forme ispod točke taljenja (178 K) - govorimo o stabilnoj  $\alpha$  fazi i metastabilnoj  $\beta$  fazi toluena.  $\beta$  toluen se razlikuje od  $\alpha$  toluena po tome što je svih osam molekula u jediničnoj ćeliji međusobno jednako, dok u  $\alpha$  toluenu postoji dvije familije različitih molekula. Slika 23 prikazuje prostorni raspored molekula toluena u fazi  $\alpha$ . Struktura  $\beta$  faze je  $P_{bcn}$  [48], a  $\alpha$  faze  $P2_1/c$  [49]. Metastabilnu  $\beta$  fazu su Cavagnat i Cornut [50] ostvarili naglim hlađenjem na 110 K, pri čemu je nastala staklasta faza, te su grijanjem ove faze na 130 K dobili fazu  $\beta$ . Nju je bilo moguće sporo ohladiti sve do 17 K. Rana studija strukture  $\alpha$  toluena metodom difrakcije X zraka [48] provedena je za toluen na 165 K. Novija istraživanja iste strukture metodom raspršenja neutrona na polikristaliničnom prahu provedena su za znatno nižu temperaturu uzorka: 5 K [51]. Potonji podaci o strukturi s preciznije utvrđenim položajima vodikovih atoma u metilnim grupama dali su puno bolje slaganje izračunatih s opaženim fononskim frekvencijama od podataka iz difrakcije X zraka. Slika 23 prikazuje prostorni raspored molekula toluena u jediničnoj ćeliji kristala faze  $\alpha$ .

Ukupno  $\alpha$  toluen posjeduje 45 optičkih fonona simetrije

$$12A_g \oplus 12B_g \oplus 11A_u \oplus 10B_u. \quad (140)$$

---

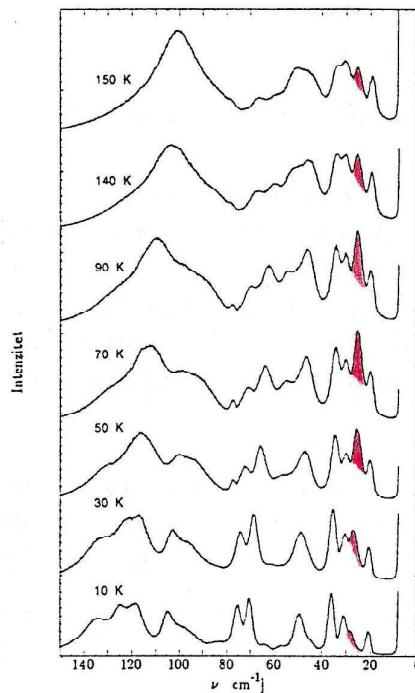
<sup>2</sup>Programom se također može pojedina molekula tretirati kao sastavljena od više krutih podjedinica uz uvođenje dodatnih unutarmolekulske konstanti sila, no taj aspekt programa ovdje nije upotrijebljen.



Slika 23: Prostorni raspored molekula toluena u fazi  $\alpha$ .

Od toga je  $12 A_g$  i  $12 B_g$  fonona aktivno u Ramanovim spektrima, a  $11 A_u$  i  $10 B_u$  u infracrvenim spektrima. Ramanovi spektri kristala toluena koji su ovdje zabilježeni odnose se na stabilnu strukturu  $\alpha$  toluena. Opaženo je ukupno 17 vrpcia na temperaturi od 10 K. Slika 24 prikazuje Ramanove spekture  $\alpha$  toluena od  $150 - 10 \text{ cm}^{-1}$  u ovisnosti o temperaturi. Obojena vrpca izdvojena je jer pokazuje najprije rast a potom pad intenziteta s porastom temperature. Cavagnat i dr. [52] objašnjavaju ovu pojavu pretpostavkom nesumjerljive faze  $\alpha$ . No ta hipoteza nije potvrđena u ranije spominjanim radovima o strukturi.

Ovisnost položaja Ramanovih niskofrekventnih vrpcia o temperaturi prikazana je slikom 25. Uočljivo je da nema značajnih prekida u položajima vrpcia. Vrpca na  $64 \text{ cm}^{-1}$  (na 10 K) pomakne se na  $54 \text{ cm}^{-1}$  (na 50 K), dok



Slika 24: Ramanovi spektri  $\alpha$ -toluena u ovisnosti o temperaturi (150 - 10  $cm^{-1}$ ).

se vrpca na  $57\text{ cm}^{-1}$  (na 10 K) praktički utopi ispod ostalih vrpcija već na 20 K. Sličan se efekt opaža i za vrpcu na  $84\text{ cm}^{-1}$  (na 10 K). Njih se praktički ne opaža iznad 20 K.

Račun dinamike rešetke za toluen proveden je atom-atom potencijalima Buckinghamovog tipa s parametrima Williamsovog IVB potencijala [53]. Potencijal atoma  $i$  i  $j$  prema ovoj prepostavci ima oblik

$$V(i,j) = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij}e^{-\alpha_{ij}r_{ij}}, \quad (141)$$

uz parametre

atomi	$A_{ij} (\cdot 4184\text{ J/mol})$	$B_{ij} (\cdot 4184\text{ J/mol})$	$\alpha (10^{-10}\text{ m})$
C-C	568	83630	3.60
C-H	125	8766	3.67
H-H	27.3	2654	3.74

Rezultat računa za  $\alpha$ -toluen dan je u Tablici 17. Odgovarajuće normalne koordinate izražene su preko translacijskih i rotacijskih koordinata molekule I i molekule II iz asimetrične jedinice u sustavima vezanim uz pojedini molekulu. Ovi sustavi prikazani su na slici u Dodatku 1.

Asignaciju fononskih vrpcija primjetno olakšava usporedba opaženih i izračunatih fononskih frekvencija za seriju izotopomera toluena. Rezultati za  $C_6H_5CD_3$ ,  $C_6D_5CH_3$  i  $C_6D_5CD_3$  dani su u dodatku 1. Odstupanje

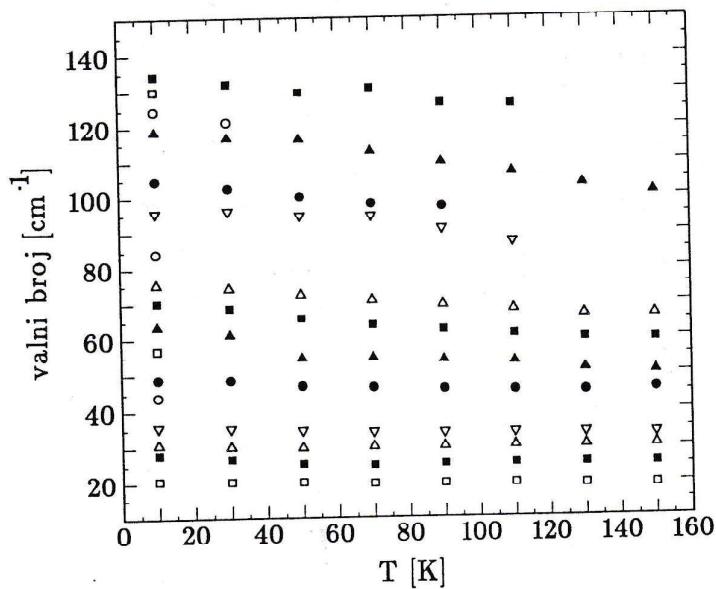
izračunatih od opaženih vrijednosti je u većini slučajeva manje od  $3\text{ cm}^{-1}$ , što je bolje od očekivanja.

Pokazuje se da se sve vrpce iz Ramanovih spektara mogu pripisati nekoj fononskoj vrpci, te da se prijelazi unutrašnje rotacije s njima preklapaju. Stoga je samo na temelju Ramanovih prijelaza vrlo teško odrediti moguć položaj osnovnog prijelaza  $0\text{A} \rightarrow 1\text{A}$  unutrašnje rotacije. Usporedbom s već citiranim radovima iz područja raspršenja neutrona asigniran je ovaj prijelaz vrpci na  $49\text{ cm}^{-1}$ , za koju je pretpostavljeno preklapanje s fononskom vrpcom istog valnog broja.

Tablica 17. Opažene i izračunate fononske frekvencije toluena  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). T označava translaciju, R rotaciju molekula; ' se odnosi na molekule familije I, " na molekule familije II.

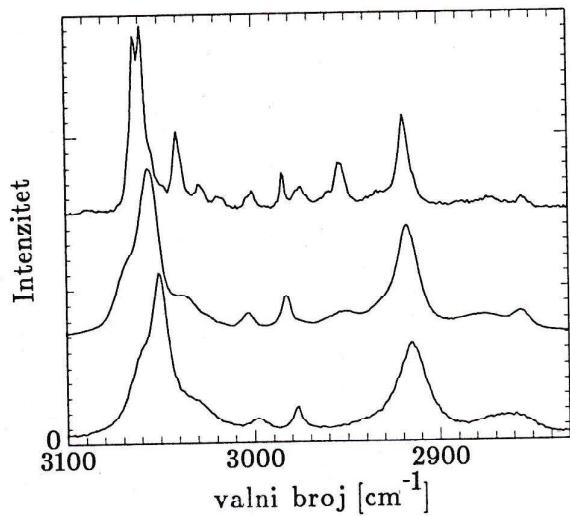
opažene (10 K)	izračunate	simetrija	opis koordinate
134	137	$\text{A}_g$	$\text{R}'_z + \text{R}''_y$
	136	$\text{B}_g$	$\text{R}'_z + \text{R}''_y + \text{R}''_z$
	128	$\text{A}_g$	$\text{T}'_x + \text{R}'_z + \text{R}''_y$
	127	$\text{B}_g$	$\text{T}'_x + \text{R}'_y$
	125	$\text{A}_g$	$\text{T}'_x + \text{R}'_y + \text{T}''_y + \text{R}''_y$
	119	$\text{B}_g$	$\text{R}'_y + \text{R}'_z + \text{R}''_y + \text{R}''_z$
	105	$\text{A}_g$	$\text{T}''_x + \text{R}''_x + \text{R}''_z$
	101	$\text{A}_g$	$\text{T}'_x + \text{R}'_y + \text{T}''_x + \text{R}''_x$
	96	$\text{B}_g$	$\text{T}'_x + \text{R}''_x + \text{R}''_y$
	84	$\text{B}_g$	$\text{R}''_x + \text{R}''_z$
76	78	$\text{A}_g$	$\text{T}'_z + \text{T}''_z + \text{R}''_z$
	70	$\text{B}_g$	$\text{T}''_z + \text{R}''_x$
	64	$\text{B}_g$	$\text{T}''_x + \text{T}''_y$
	57	$\text{A}_g$	$\text{T}'_y + \text{R}'_x + \text{R}''_x$
	54	$\text{A}_g$	$\text{T}'_z$
	49	$\text{B}_g$	$\text{R}'_x$
	52	$\text{B}_g$	$\text{T}'_z$
	51	$\text{A}_g$	$\text{T}'_z + \text{T}'_x$
	44	$\text{B}_g$	$\text{T}'_y + \text{T}''_z$
	41	$\text{A}_g$	$\text{T}''_y + \text{T}''_z$
36	33	$\text{B}_g$	$\text{T}'_y + \text{T}''_z$
	31	$\text{A}_g$	$\text{T}'_y + \text{T}''_z$
	28	$\text{A}_g$	$\text{T}''_x + \text{T}''_y + \text{T}''_z + \text{R}''_x$
	21	$\text{B}_g$	$\text{T}''_x + \text{T}''_y$

Vraca na  $28\text{ cm}^{-1}$  na 10 K čiji intenzitet početno raste te iznad 100 K pada s temperaturom pripisana je fononskoj koordinati  $\text{T}''_x + \text{T}''_y + \text{T}''_z + \text{R}''_z$ . To je uglavnom translacijska koordinata molekula familije II iz jedinične celijske. Zanimljivo je primjetiti da se porastom temperature vraca



Slika 25: Ovisnost položaja niskofrekventnih Ramanovih vrpci  $\alpha$ -toluena o temperaturi.

na  $64 \text{ cm}^{-1}$  (na 10 K) dosta brzo pomiche ka nižim valnim brojevima ( $54 \text{ cm}^{-1}$  na 50 K) te da i ona raste u intenzitetu s porastom temperature kao i vrpca na  $28 \text{ cm}^{-1}$ . No dok vrpca na  $28 \text{ cm}^{-1}$  iznad 100 K gubi na intenzitetu, vrpca na  $64 \text{ cm}^{-1}$  raste i dalje s temperaturom. Fononska koordinata koja je pripisana vrpci na  $64 \text{ cm}^{-1}$  također uključuje  $T''_x + T''_y$  doprinos. Postavlja se pitanje ne znaće li opažene promjene u Ramanovim spektrima neku strukturnu promjenu povezani s pomacima molčkula familije II. Najčešće su strukturni fazni prijelazi prvog reda u molekulskim kristalima (oni pomicnog tipa) praćeni prekidom u zavisnosti položaja Ramanovih vrpci od temperature, dok su prijelazi drugog reda (tipa red-nered) praćeni promjenama intenziteta Ramanovih vrpci [54]. Ovdje bi fononska normalna koordinata ukazivala na promjenu pomicnog tipa, no promjene opažene u intenzitetima vrpci tome proturječe. Hipoteza Cavagnat i dr. [52] o tome da je  $\alpha$  faza možda nesumjerljiva ostaje i dalje jedna od mogućnosti. U ovim eksperimentima zabilježeni su osim faze  $\alpha$  toluena i spektri staklaste faze. Slika 26 prikazuje Ramanove spekture kristala (10 K), stakla toluena (110 K) te tekućine (300 K) u području oko  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . U spektru tekućine od metilnih modova opaža se samo simetrično istezanje na  $2920 \text{ cm}^{-1}$ , dok vrpce na  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , koja se opaža u infracrvenim spektrima tekućine [19], nema. No, u spektru stakla ta se vrpca opaža sa zadovoljavajućim intenzitetom. U Tablicama 18 i 19 dani su položaji internih vibracijskih modova toluena u kristalu, staklu i tekućini radi usporedbe. Asignacija vrpci provedena je ranije i dana u Tablici 8.



Slika 26: Ramanovi spektri toluena 3100-2800  $cm^{-1}$ : najgornji -  $\alpha$  faza, 10 K; srednji - staklo 110 K; najdonji - tekućina 300 K.

Tablica 18. Opažene frekvencije internih modova toluena  $C_6H_5CH_3$  u različitim fazama ( $cm^{-1}$ ).

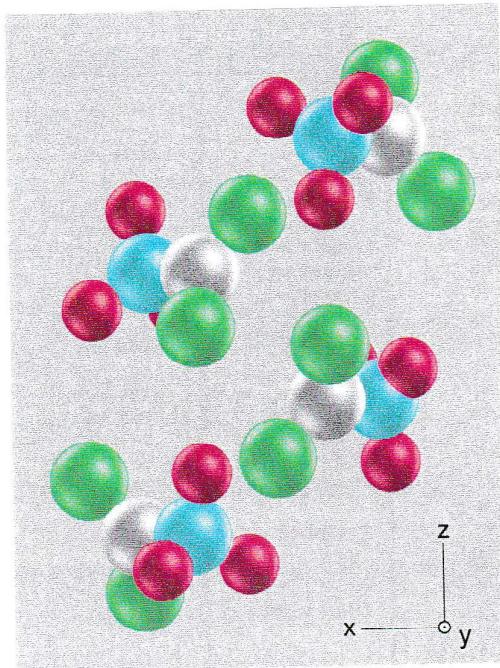
$\alpha$ -toluen, 10 K	staklo, 110 K	tekućina, 300 K
3089 vw		
3063 vw	3069 s,sh	3065 s, sh
3059 s		
3054 m,sh	3055 vs	3055 vs
3048 w		
3040 m	3037 m	3034 m,sh
3028 w		
3018 w		
3003 w	3003 m	3003 w
3000 w		
2984 m	2988 m	2982 m
2975 w		
2960 w,sh		
2953 m	2951 m	
2934 w,sh		
2919 m	2918 s	2920 s
2913 w,sh		
2886 vw		
2873 vw	2877 m	2864 br,m
2854 vw	2856 m	

Tablica 19. Opažene frekvencije internih modova toluena  $C_6H_5CH_3$  u različitim fazama ( $cm^{-1}$ ).

$\alpha$ -toluen, 10 K	staklo, 110 K	tekućina, 300 K
1605 s	1629 w	1606 m
1597 vw	1606 m	
1585 s	1598 w, sh	1586 m
1578 vw, sh	1586 m	
	1580 w, sh	
	1573 vw	
1496 vw	1497 w	1495 vw
1469 vw	1467 w	
1446 vw	1445 w	1441 vw
1432 w	1434 w	
1394 vw	1396 w	
1382 m	1380 m	1379 m
1376 m		
1336 w	1334 w	1332 vw
1318 vw	1317 vw	1308 vw
	1283 vw	
	1256 vw	
1214 s	1213 vs	1210 s
1188 m		
1179 w	1181 m	1180 w
1168 vw		
1162 vw,sh		
1158 m	1157 m	1156 w
1154 w		
1146 vw		
1084 w	1110 vw	
1048 vw	1084 w	1082 vw
1033 s	1031 s	1030 s
1024 vw	1023 w,sh	
1003 vs	1003 vs	1004 vs
990 w	991 m	992 m
985 w	985 w,sh	
968 vw	971 w	976 vw,sh
	938 vw	
904 vw	902 w	
899 vw,sh		897 vw
854 vw	849 w	
844 w		845 vw
815 vw	814 w	811 vw
788 vs	787 s	787 vs
782 w, sh		
738 w	736 w	731 vw
700 vw	699 vw	
634 vw		
622 m	623 m	623 m
522 m	522 m	523 s
468 vw	469 w	467 vw
	410 w	406 vw
352 w		
348 w	349 w	348 vw
231 m	226 m	217 m

#### 4.1.2 Nitrometan

Usporedimo li kristalnu strukturu nitrometana s onom toluena na prvi pogled se nitrometan čini jednostavnijim sistemom: on kristalizira u strukturu simetrije  $P2_12_12_1$  sa četiri molekule u jediničnoj celiji (vidi sliku 27).



Slika 27: Položaji molekula u jediničnoj čeliji nitrometana.

Metilna grupa svake od molekula nalazi se u istoj konformaciji zatvarajući kut s  $\text{NO}_2$  ravninom od  $0^\circ$ .

Sa stanovišta broja mogućih fononskih vrpcu u niskofrekventnom spektaru i analize potencijala unutrašnje rotacije situacija je doista jednostavnija jer sve molekule imaju isti potencijal  $V(\rho)$  a broj optičkih Raman aktivnih fonona je 21:

$$6A \oplus 5B_1 \oplus 5B_2 \oplus 5B_3. \quad (142)$$

U infracrvenim spektrima aktivno je 15 fonona (svi osim onih tipa A).

Nitrometan je molekula s dipolnim momentom od  $11.42 \cdot 10^{-30}$  Cm. Molekula nitrometana ima prema rezultatima kvantnokemijskih računa [56] parcijalne naboje kako je dano u tablici 20.

Tablica 20. Izračunati parcijalni naboji molekule nitrometana [56].

atom	C	N	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>
naboj ( $\cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$ C)	-0.023	0.496	-0.317	-0.333	0.057	0.064	0.055

Kao i u slučaju toluena međumolekulske interakcije ovdje imaju odlučujuću ulogu u formiranju potencijala unutrašnje rotacije, pošto su unutarmolekulske sile u usporedbi s njima zanemarive (barijere slobodnih molekula su manje od  $40 \text{ J/mol}$ ). Kako opisati interakcije  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  molekula u kristalu? Želimo li ih opisati interakcijama parova atoma jedna od provjera prihvatljivosti opisa jeste i račun dinamike rešetke kristala. Takav račun unatoč bitnim ograničenjima (molekula se tretira kao kruta jedinica, za centre interakcije uzimamo atome kojima možemo pridijeliti točkaste naboje) daje rezultate kroz čije se (ne)slaganje s eksperimentalnim podacima zaključuje o vrsti interakcija.

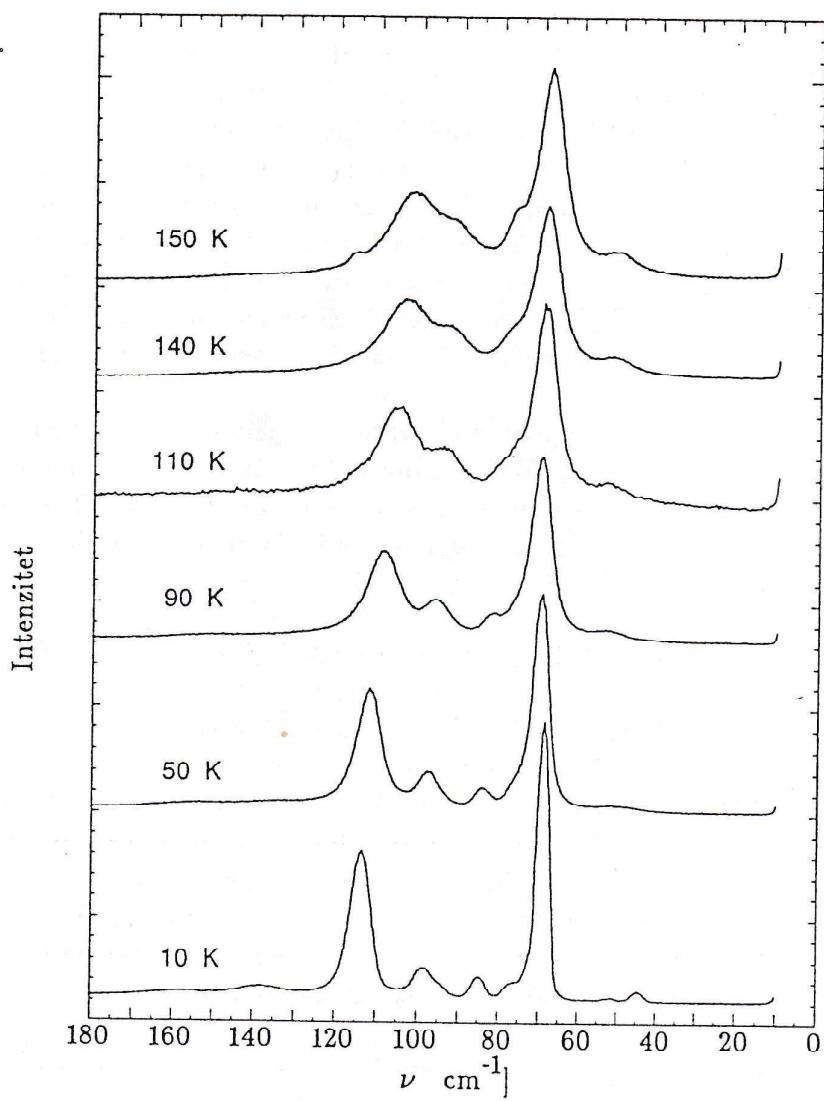
Potencijal O - H interakcije pokazao se zasebnim problemom i o njemu se dosta raspravljalio u literaturi [57,58]. Doprinos O - H interakcija ima za posljedicu  $V_6$  član u potencijalu unutrašnje rotacije nitrometana. Temeljem rezultata neutronskog i Ramanovog raspršenja Cavagnat i dr. [52] su odredili potencijal u obliku

$$V = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\rho) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos(6\rho + \delta)), \quad (143)$$

uz  $V_3 = 25.5 \text{ meV}$  ( $205.5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $V_6 = -15.5 \text{ meV}$  ( $-125 \text{ cm}^{-1}$ ) i  $\delta = 30^\circ$ . Minimum ovog potencijala ne nalazi se na  $\rho = 0^\circ$ , već na  $\rho = 20^\circ$ . Rice i Trevino poduzeli su analizu O - H interakcija u nitrometanu i uspjeli konstruirati O - H potencijal koji reproducira oblik potencijala unutrašnje rotacije naveden gore i koji ima apsolutni minimum u pravoj vrijednosti  $\rho = 0^\circ$ . Atom - atom potencijal za O i H atome koji su odredili ima minimum na  $r_o = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , dubinu minimuma  $-0.075 \text{ eV}$ , te lokalni maksimum =  $0.025 \text{ eV}$  za  $r = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Potencijal teži nuli za velike  $r$  i to s pozitivne strane y osi.

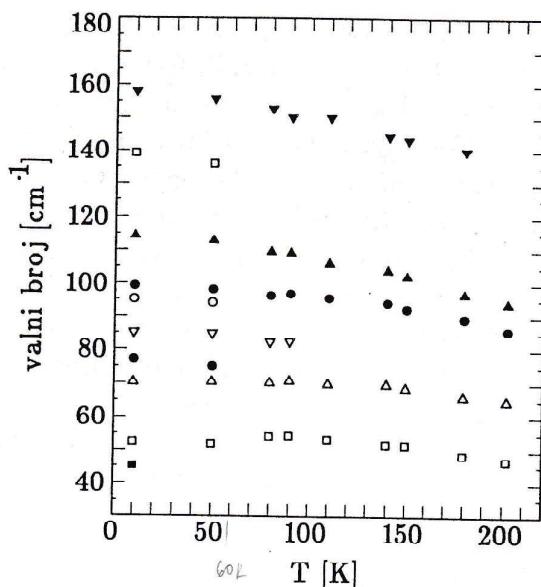
U literaturi su do sada zapažena barem dva rada koji referiraju niskofrekventne Ramanove spektre nitrometana [52] i [59], za razliku od radova s računom dinamike rešetke, kojih praktički nema. Jedan od razloga tomu je svakako što prijelazi unutrašnje rotacije također padaju u područje ispod  $150 \text{ cm}^{-1}$  i što je nitrometan polarna molekula.

Slika 28 prikazuje niskofrekventne Ramanove spektre u ovisnosti o temperaturi. Dvije najniže vrpce na  $45$  i  $52 \text{ cm}^{-1}$  već se na  $50 \text{ K}$  preklapaju u jednu vrpcu. Pri  $50 \text{ K}$  također se opaža pad intenziteta vrpce na  $139 \text{ cm}^{-1}$ . Ovu vrpcu pripisuju Cavagnat i dr. [60] drugom ( $0\text{A} \leftrightarrow 2\text{A}$ ) prijelazu unutrašnje rotacije. Prepostavit ćemo da vrpca na  $52 \text{ cm}^{-1}$  odgovara  $0\text{A} \rightarrow 1\text{A}$  prijelazu, te da je vrpca na  $139 \text{ cm}^{-1}$  fononsko pobuđenje. Ovisnost položaja Ramanovih niskofrekventnih vrpci o temperaturi prikazana je slikom 29. Račun dinamike rešetke proveden je atom-atom potencijalima Buckinghamovog tipa kao i za toluen, uz što su i uzeti u obzir parcijalni naboje na svakom atomu dani u Tablici 20. Parametri



Slika 28: Ovisnost niskofrekventnih Ramanovih vrpcu nitrometana o temperaturi.

potencijala korištenih za nitrometan dani su u tablici 21.



Slika 29: Ovisnost položaja niskofrekventnih Ramanovih vrpcu nitrometana o temperaturi.

Tablica 21. Parametri potencijala  $-\frac{A}{r^6} + Be^{-\alpha r}$ .

atomi	$A_{ij}$ ( $\cdot 4184 \text{ J/mol}$ )	$B_{ij}$ ( $\cdot 4184 \text{ J/mol}$ )	$\alpha (10^{-10} \text{ m})$
C-C	568	83630	3.60
C-H	125	8766	3.67
H-H	27.3	2654	3.74
N-N	259.0	42000	3.78
O-O	259.4	77700	3.94
N-O	359.0	44000	3.86
C-N	383.5	59266	3.69
C-O	384.0	80610	3.76
H-N	84.0	22600	3.76
H-O	350.6	17268	3.94

Parametri potencijala C-C, C-H i H-H interakcija isti su kao za toluen. N-N interakcija preuzeta je iz rada [61], O-O interakcija iz [62], dok su C-N, C-O i N-O konstante interakcije A i B izvedene kao aritmetička sredina konstanti interagirajućih atoma. Konstante  $\alpha$  za iste interakcije računate su kao  $\alpha_{NO} = \frac{2\alpha_{NN}\alpha_{OO}}{\alpha_{NN}+\alpha_{OO}}$ . Parametri N-H i O-H potencijala su empirijski prilagođeni računu za nitrometan.

Izračunate fononske frekvencije ne slažu se u nekoliko elemenata s opaženim frekvencijama. Ponajprije najniža izračunata frekvencija ( $23 \text{ cm}^{-1}$ , vidi Tablicu 22) odstupa za  $15 \text{ cm}^{-1}$  od najniže opažene frekvencije. Empirijske asignacije iz referenci [52] i [59] na temelju pomaka fonona u kristalima

deuteriranih spojeva se slažu u tome da je prvih nekoliko najnižih modova translacijskog tipa, dok su dva moda najviših frekvencija ( $139$  i  $158\text{ cm}^{-1}$ ) pripisana libraciji čitavih molekula oko osi s najmanjim momentom inercije (ovdje je to  $y$  os, slika koja definira sustav vezan uz molekulu dana je u Dodatku 2). Ovdje predložen račun daje općenito veliko miješanje libracijskih i translacijskih modova. Rijetke su vrpce koje se mogu pridružiti čisto translacijskom ili libracijskom gibanju molekula u jediničnoj ćeliji. Tako npr. intenzivni mod ojačan u Ramanovom spektru na  $10\text{ K}$  na  $70\text{ cm}^{-1}$  možemo pripisati čistoj libraciji oko osi  $z$  molekule. Kao najviši mod račun daje miješano gibanje s najvećim doprinosom od translacijskog gibanja molekula duž njihove  $x$  osi u kombinaciji s libracijom  $R_y$ . Razloge ovom malom nesuglasju možemo tražiti dijelom u modelu kristalne rešetke za koju smo pretpostavili da je sastavljena od krutih molekula i točkastih centara interakcije. Elektronska struktura kristala nitrometana ovim opisom ne mora biti zadovoljavajuće reproducirana, u  $x$  smjeru molekule je potencijal interakcije s okolnim najbližim molekulama prevelik tako da se mod  $T_x$  pojavljuje previsoko u izračunatim vrijednostima.

Račun vrlo zadovoljavajuće opisuje najintenzivnije Ramanove vrpce o kojima će još biti riječi prilikom analize taljenja kristala nitrometana, te pojave više mezofaza u intervalu temperature između kristalne i tekuće faze.

Radi potpunosti u Tablici 23 dan je popis internih modova nitrometana  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ojačenih u ovom radu. Plastične faze I i II bit će detaljnije diskutirane u idućem poglavljju.

Tablica 22. Opažene i izračunate fononske frekvencije nitrometana  
 $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

opažene		izračunate		
Raman	IC [59]	simetrija		
158	152	B <sub>3</sub>	155	T <sub>x</sub> + R <sub>y</sub>
		B <sub>1</sub>	143	R <sub>y</sub>
139		B <sub>2</sub>	138	R <sub>y</sub> + R <sub>z</sub>
		A	136	R <sub>y</sub> + T <sub>x</sub>
114		B <sub>2</sub>	125	T <sub>y</sub> + T <sub>x</sub> + R <sub>z</sub>
		112	118	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub>
		B <sub>3</sub>	109	T <sub>y</sub> + T <sub>z</sub> + R <sub>y</sub>
		101 sh	104	R <sub>x</sub> + T <sub>x</sub>
99		A	103	R <sub>y</sub> + R <sub>z</sub>
		95	91	T <sub>z</sub> + R <sub>y</sub>
95		A	90	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub>
85		B <sub>1</sub>	86	T <sub>y</sub> + R <sub>z</sub>
		B <sub>1</sub>	81	R <sub>z</sub>
77		A	76	T <sub>x</sub> + T <sub>z</sub>
70	70	B <sub>3</sub>	66	R <sub>z</sub>
		B <sub>2</sub>	64	R <sub>x</sub>
		A	57	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub>
		56	55	T <sub>x</sub> + R <sub>x</sub>
45		A	39	R <sub>z</sub>
	38	B <sub>3</sub>	35	R <sub>x</sub> + R <sub>z</sub>
		B <sub>3</sub>	23	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub>

Tablica 23. Opaženi Ramanovi interni modovi  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  u različitim fazama ( $\text{cm}^{-1}$ ).

kristal 14 K	plastična faza II 240 K	plastična faza I 241 K	tekućina 300 K
3083 m	*	3072 w	
3049 m	*	3046 w	3065 ** m
2970 s	*	2967 s	3047** m 2965** vs
1576 m			
1565 m	1561 w	1560 m	1563 s
1537 m			
1430 m	1431 m	1425 m	1416** m
1403 vs	1402 s	1402 s	1401 vs
1377 m	1378 s	1379 s	1378 s
1321 w	1311 w	1311 w	1311 m
1120 w			
1106 m	1102 w	1102 w	1102 m 959 w
923 vs	918 vs	918 vs 903 w	918 vs 902 m
664 m			
658 m	656 m	656 s	657 vs
609 w	607 w	607 w	607 m
486 m	482 m	482 m	482 s

\* Faza se rastopila prije nego što je ovaj interval snimljen.

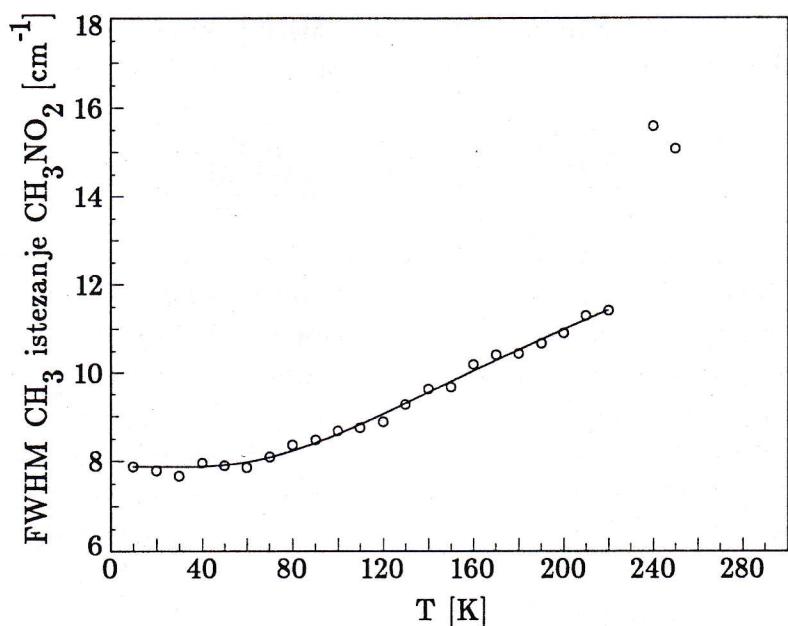
\* Rezultat prilagodbe, vidi poglavljje Vibracijska analiza nitrometana.

### Aktivacijska energija unutrašnje rotacije u $\text{CH}_3\text{NO}_2$

Na osnovu rada Rakova [63] su Remizov i Musajakaeva [64] zaključili da se u molekulama koje sadržavaju metilnu grupu može odrediti aktivacijska energija za unutrašnju rotaciju ove grupe na temelju vibracijske spektroskopije. Rakov je mijereći širinu Ramanovih vrpci internih modova molekula u ovisnosti o temperaturi zaključio da se širina vrpci  $\delta(T)$  ponaša prema zakonitosti

$$\delta(T) = \delta_0 + C e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (144)$$

gdje je C neka konstanta,  $\delta_0$  je približno širina vrpce na najnižoj temperaturi a  $E_a$  aktivacijska energija za dani proces koji uzrokuje širenje vrpce. Remizov i Musajakaeva interpretirali su ovu aktivacijsku energiju različito



Slika 30: Mjerena širina vrpce na  $2970 \text{ cm}^{-1}$  u ovisnosti o temperaturi.

za razne modove. Naime baš u slučaju nitrometana opazili su mjereći širinu dviju vrpcu - one na  $921 \text{ cm}^{-1}$  od C-N istezanja i one na  $1097 \text{ cm}^{-1}$  od asimetričnog  $\text{CH}_3$  njihanja - da na  $193 \text{ K}$  vrpcu imaju različitu širinu te da s porastom temperature širina vrpcu raste različito. Za vrpcu C-N istezanja odredili su  $E_a$  kao  $420 \pm 105 \text{ cm}^{-1}$ , a za vrpcu  $\text{CH}_3$  njihanja dobili su  $E_a = 140 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ . Aktivacijsku energiju vrpcu C-N istezanja interpretirali su kao barijeru reorientacijskog gibanja čitave molekule (Brownovog gibanja), dok su  $E_a$  od  $\text{CH}_3$  vrpcu uzeli za aktivacijsku energiju unutrašnje rotacije metilne grupe. Kako je uobičajeno ovu aktivacijsku energiju na višim temperaturama poistovjetiti s visinom barijere, proizlazilo bi da su barijeru metilne grupe u kristalnom  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  našli jednaku  $140 \text{ cm}^{-1}$ .

Slika 30 prikazuje mjerenu širinu vrpcu simetričnog  $\text{CH}_3$  istezanja nitrometana od  $10 \text{ K}$  do  $230 \text{ K}$ . Pod mjerrenom širinom ovdje se podrazumiјeva rezultat numeričke prilagodbe Lorentzovog profila opaženoj vrpcu na danoj temperaturi. Svaka točka na slici rezultat je jedne prilagodbe programom MINUIT [23]. Skup ovako dobijenih širina vrpcu na odgovarajućim temperaturama dalje se koristio za određivanje aktivacijske energije prema formuli (144), također upotrebom MINUIT-a. Nadene su vrijednosti u dvije serije mjerjenja

Tablica 24. Aktivacijska energija unutrašnje rotacije nitrometana na osnovu mjerena FWHM vrpce simetričnog  $\text{CH}_3$  istezanja.

	Serija I	Serija II
$E_a$	$202 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$	$185 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$

Ove vrijednosti su nešto više od visine barijere u kristalu kako su je odredili Remizov i Musajakaeva, koja iznosi  $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$ . Kako se njihovi rezultati odnose na asimetričnu njihajnu vibraciju metilne grupe, a ovdje na vibraciju simetričnog istezanja, postavlja se pitanje da li su obje vibracije jednako osjetljive na visinu barijere unutrašnje rotacije. Vrijednost  $E_a$  Remizova dvostruko je niža od vrijednosti barijere određene neutronskom spektroskopijom ( $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ ), ali njihova mjerena imaju nedostatak što su vršena u intervalu (193 - 293 K) koji prolazi i obuhvaća 244 K, tj točku taljenja kristala. Tako se njihove eksperimentalne točke odnose i na kristal i na tekućinu, pa stoga zacijelo vide usrednjenu vrijednost barijere u dvije faze.

Za ovdje određenu visinu barijere od  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  u nitrometanu bi se prijelaz  $0\text{A} \rightarrow 1\text{A}$  trebao vidjeti na  $140 \text{ cm}^{-1}$ , dok bi energija tuneliranja bila  $0.233 \text{ cm}^{-1}$  (ili  $28.8 \mu\text{eV}$ ). Opažena energija tuneliranja je  $35 \mu\text{eV}$ , a visina barijere je  $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$  [69].

## 4.2 Vezanje fononskih i rotorskih stanja

Ovdje će biti opisane teorije kojima se nastoje objasniti eksperimentalni rezultati vezani uz dinamiku molekula poput toluena i nitrometana u kristalnoj fazi. Ukratko će biti opisane teorije Haupta [40], Hüllera [67], te Hewsona [68]. U svim pristupima osim onog Clougha [69] prepostavlja se da ključnu ulogu u određivanju brzine skokova (engl. hopping rate) kao i nivoa energije metilnih grupa ima fononski spektar kristalne rešetke. Clough pak smatra da je sam oblik fononskog spektra nebitan već da ključnu ulogu ima visina barijere unutrašnje rotacije te temperatura na kojoj se sistem nalazi.

U jednom od prvih radova iz ovog područja Haupt [40] je izračunao ovisnost protonskog relaksacijskog vremena spin-rešetka računajući vjerovatnosti magnetskih prijelaza. Njegov hamiltonijan sistema spinovi + rotor + rešetka uključuju načelno i član koji opisuje rotor-fonon interakciju, no s tim članom Haupt nije imao potrebe pozabaviti se detaljnije jer on ne uzrokuje prijelaze između različitih magnetskih nivoa. Uslijed dipol-dipol magnetske interakcije protona unutar jedne metilne grupe dozvoljeni su svi magnetski prijelazi za koje je  $\Delta I = 1,2$  osim  $E^a \leftrightarrow E^b$  prijelaza koji su zabranjeni. Usrednjajući izraz za prijelaznu vjerovatnost između dva rotacijsko-magnetska nivoa u vremenu, Haupt je izveo izraz 138. Njegovi rezultati daju u slučaju  $\omega_t \gg \omega_o$  neovisnost niskotemperaturne grane o  $\omega_o$  (u nazivniku 138 tada zanemaruјemo  $\omega_o$  prema  $\omega_t$ ). No kako se vidi iz slike 21 za  $T_1$  toluena eksperimentalno to nije potvrđeno, već upravo obrnuto: niskotemperaturna grana  $\frac{1}{T_1}$  ovisi o  $\omega_o$ . Haupt ovo objašnjava time što je račun proveden za rotacijsko-spinske nivoe izolirane metilne grupe, što nije slučaj za molekul ugrađenu u kristalnu rešetku. Naruši li međumolekulska interakcija zabranu magnetskih  $E^a \leftrightarrow E^b$  prijelaza, pojavit će se u izrazu za  $\frac{1}{T_1}$  članovi oblika  $\frac{\tau}{1+\omega_o^2\tau^2}$  neovisni od  $\omega_t$ , upravo kako je eksperimentalno opaženo.

Računajući vjerovatnosti prijelaza Haupt je uzeo u obzir samo osnovno i prvo pobuđeno torzijsko stanje. Rotor je tretirao u aproksimaciji harmoničkog oscilatora te uzeo da je jedini mogući prijelaz  $0 \rightarrow 1$ . Za vrlo niske temperature to i jeste slučaj no Hewson je pokazao da uvezši u obzir prava rješenja Mathieuove jednadžbe postoje nezanemarivi matrični elementi smetnje između osnovnog i drugog ili viših stanja unutrašnje rotacije.

Hüller [29] je 1980. objavio rad o temperaturnoj ovisnosti frekvencije tuneliranja uslijed rotacije  $\omega_t$ . Kako je prikazano na slici 22  $\hbar\omega_t$  je energija cijepanja dva najniža nivoa unutrašnje rotacije. Ovo cijepanje je konačno maleno za svaki rotor, no često je za visoke barijere premaleno da bi se moglo eksperimentalno opaziti. U literaturi iz područja fizike čvrstog stanja molekulskih kristala često se tuneliranje uslijed rotacije (engl. rotational tunneling) povezuje sa cijepanjem osnovnog stanja torzijskog os-

cilatora zbog interakcije s fononima. Prisustvo interakcije s fononima nije evidentno kroz opažanje konačne energije  $\hbar\omega_t$  već kroz temperaturnu ovisnost položaja i širine vrpci  $0A \leftrightarrow 0E$  prijelaza opaženih kvazielastičnim neutronskim raspršenjem.

Hüller je pretpostavio da se potencijal  $A_o \cos 3\rho$  može prikazati u harmoničkoj aproksimaciji sumom tri parabole s minimumima na  $\rho = 0$ ,  $\rho = \frac{2\pi}{3}$  i  $\rho = \frac{4\pi}{3}$ . Za interakciju rotorskih stanja s nekom fononskom koordinatom  $x$  pretpostavio je da je bilinearna u  $\rho$  i u  $x$ . Rješenje ovog problema našao je dijagonalizirajući hamiltonijan za prvu od tri parabole u  $\rho$ :

$$H = \frac{I_r}{2}\dot{\rho}^2 + \frac{m}{2}\dot{x}^2 + \frac{9}{2}A_o\rho^2 + 3B\rho x + \frac{C}{2}x^2 \quad (145)$$

Ova rješenja označio je s  $|I, n_R, n_T >$ , gdje I označava prvi minimum,  $n_R$  kvantni broj torzijskog oscilatora ( $\rho$ ), a  $n_T$  vibracijski kvantni broj fononske koordinate  $x$ . Analogno su rješenja za  $V(\rho) = \frac{9}{2}A_o(\rho - \frac{2\pi}{3})^2$  označena s  $|II, n_R, n_T >$ , a za  $V(\rho) = \frac{9}{2}A_o(\rho - \frac{4\pi}{3})^2$  s  $|III, n_R, n_T >$ . Ova stanja Hüller naziva džepnim stanjima. Njihove valne funkcije nadene su kao egzaktna rješenja hamiltonijana 145 i uključuju produkt dva Hermiteova polinoma u novim koordinatama  $z_R$  i  $z_T$ . Ove koordinate se linearne kombinacije koordinata  $\rho$  i  $x$  s koeficijentima određenim matricom koja dijagonalizira  $V(\rho, x)$  u bikvadratni oblik.

Preklop valnih funkcija  $|I, n_R, n_T >$  i  $|II, n_R, n_T >$  je konačan i pada s pobuđenjem viših  $n_T$  (fononskih stanja). Pomak frekvencije  $\omega_t$  s temperaturom je u ovom modelu proporcionalan s  $T^4$ , u skladu s eksperimentalnim podacima, no širinu vrpce model daje beskonačno usku, dok je opaženo njen povećanje s temperaturom.

Hewson [68] je opisao interakciju rotorskih i fononskih stanja koristeći račun smetnje. U njegovom opisu koriste se prava rješenja Mathieuove jednadžbe kao nesmetana stanja metilne grupe, te stanja harmoničkog oscilatora kao nesmetana stanja fonona frekvencije  $\omega_k$ . Tretirajući sva fononska pobuđenja istovremeno, on interakciju prepostavlja u obliku

$$\sum_k x_k (A_k \cos 3\rho + iB_k \sin 3\rho) \quad (146)$$

gdje su  $x_k$  fononske koordinate. Njegovi rezultati daju zadovoljavajuće slaganje kako pomaka tunelirajućih prijelaza u ovisnosti o temperaturi, tako i promjene njihove širine kako je opažena raspršenjem neutrona.

U nastavku će biti opisan model vezanja rotorskih i fononskih stanja baziran na Hewsonovoj pretpostavci o obliku njihove interakcije. Eksplicitno će se tretirati vezanje  $0A$ ,  $0E$ ,  $1E$  i  $1A$  stanja u osnovnom fononskom stanju s odgovarajućim stanjima u prvom pobuđenom stanju nekog fononskog stupnja slobode. Posebno će se uzeti u obzir vezanje rotorskih stanja

s libracijom molekula oko osi unutrašnje rotacije. Račun smetnje drugog reda koji se želi izvršiti bit će moguće provesti tek po uklanjanju degeneracije 0E i 1E stanja. Novokonstruirana 0E, odnosno 1E stanja uključivat će kombinaciju osnovnog i pobuđenog fononskog stanja i s tako dobivenim novim stanjima krenut će se u račun smetnje.

### *Model vezanja fononskih i rotorskih stanja*

Hamiltonian rotor-fonon sistema možemo razdvojiti u hamiltonian fononskog sistema  $H_{ph}^o$ , hamiltonian rotora  $H_{rot}^o$  te hamiltonian interakcije  $H_I$ :

$$H_{ph}^o = -\frac{\hbar^2}{2I_z^{fr}} \frac{\partial^2}{\partial R_z^2} + \frac{1}{2}kR_z^2 \quad (147)$$

$$H_{rot}^o = -\frac{\hbar^2}{2I_z^{red}} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\rho) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\rho) \quad (148)$$

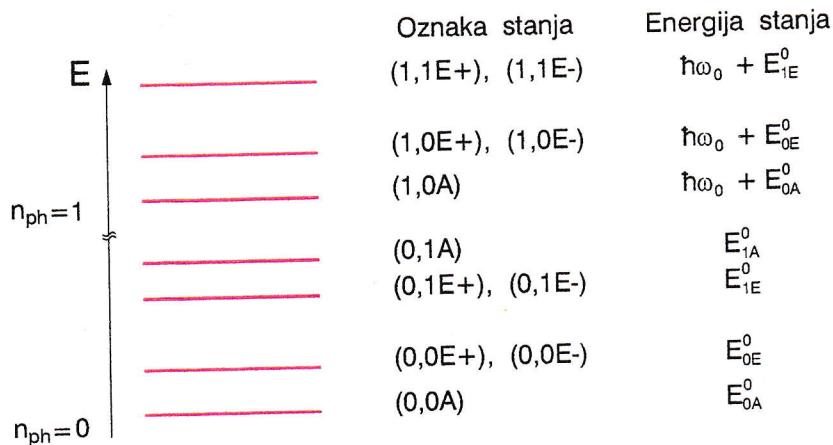
$$H_I = \frac{\hbar^2}{I_z^{fr}} \frac{\partial^2}{\partial R_z \partial \rho} + R_z(V^c \cos 3\rho + V^s \sin 3\rho), \quad (149)$$

gdje je  $k = I_z^{fr}\omega_o^2$ , a  $\omega_o$  nesmetana frekvencija libracijskog fonona.  $I_z^{fr}$  je moment inercije molekule bez rotora oko osi unutrašnje rotacije.  $\omega_o$  ćemo aproksimirati rezultatom računa dinamike rešetke za krutu molekulu nađenim za libraciju čitave molekule oko osi unutrašnje rotacije (z osi).

Hamiltonian rotora ćemo riješiti numerički, upotrebom programa VI-BAR [32]. Taj program osim svojstvenih vrijednosti daje i valne funkcije izražene kao red sinusnih i kosinusnih funkcija. Za odabrane parametre  $V_3$ ,  $V_6$  te rotacijsku konstantu  $B = \frac{\hbar^2}{2I_z^{red}}$  možemo tako naći rješenja Mathieuove jednadžbe, normirati ih i iskoristiti u računu smetnje.

Uvedimo označke stanja nesmetanog sistema.  $S(n_{ph}, ns)$  označit ćemo stanje s  $n_{ph}$  pobuđenih fononskih kvanata, s  $n$  redni broj pobuđenog torzijskog stanja rotora, a sa  $s$  simetriju stanja rotora. Bavit ćemo se stanjima rotora 0A, 0E, 1E i 1A. Shema nivoa energije nesmetanog sistema dana je slikom 31. Stanje 0E dvostruko je degenerirano, kao i stanje 1E. Dvije valne funkcije stanja 0E razlikuju se po tome što su sastavljene od reda kosinusnih funkcija ( $\chi_{0E+}$ ) ili reda sinusnih funkcija ( $\chi_{0E-}$ ). Analogno označavamo valne funkcije nesmetanog 1E stanja  $\chi_{1E+}$  i  $\chi_{1E-}$ . Valne funkcije fononskog sistema koje ćemo trebati su ona osnovnog stanja

$$H_{ph}^o \psi_o(R_z) = \frac{\hbar\omega_o}{2} \psi_o(R_z), \quad (150)$$



Slika 31: Shema nivoa nesmetanog fonon-rotor sistema.

te prvog pobuđenog fononskog stanja

$$H_{ph}^0 \psi_1(R_z) = \frac{3\hbar\omega_o}{2} \psi_1(R_z). \quad (151)$$

Valne funkcije rotorskog sistema koje uzimamo u obzir su

$$H_{rot}^0 \chi_{0A} = E_{0A}^0 \chi_{0A} \quad (152)$$

$$H_{rot}^0 \chi_{0E\pm} = E_{0E}^0 \chi_{0E\pm} \quad (153)$$

$$H_{rot}^0 \chi_{1E\pm} = E_{1E}^0 \chi_{1E\pm} \quad (154)$$

$$H_{rot}^0 \chi_{1A} = E_{0A}^0 \chi_{1A} \quad (155)$$

Smetnja  $H_I$  uzrokuje miješanje stanja s  $n_{ph} = 0$  i stanja s  $n_{ph} = 1$ . Tako će se stanja  $(0,0E+)$  i  $(0,0E-)$  pomiješati sa stanjima  $(1,0E+)$  i  $(1,0E-)$ . Stanja  $(0,1E+)$  i  $(0,1E-)$  miješat će se sa stanjima  $(1,1E+)$  i  $(1,1E-)$ . Sačinimo za  $0E$  stanja kombinaciju valnih funkcija  $\chi_{0E+}$ ,  $\chi_{0E-}$ ,  $\psi_o(R_z)$  i  $\psi_1(R_z)$ :

$$\Psi = (q_1 \chi_{0E+} + q_2 \chi_{0E-}) \psi_o(R_z) + (q_3 \chi_{0E+} + q_4 \chi_{0E-}) \psi_1(R_z). \quad (156)$$

Primjenom ukupnog hamiltonijana na  $\Psi$  te množenjem redom s  $\chi_{0E+}\psi_o$ ,  $\chi_{0E-}\psi_o$ ,  $\chi_{0E+}\psi_1$  i  $\chi_{0E-}\psi_1$  te integriranjem po  $R_z$  i po  $\rho$  nalazimo sistem od četiri jednadžbe za  $q_i$ .

$$\begin{aligned}
 q_1(E_o - E) + & \quad + \quad q_3 C_{13} + \quad q_4 C_{14} = 0 \\
 q_2(E_o - E) + & \quad q_3 C_{14} + \quad q_4 C_{24} = 0 \\
 q_1 C_{13} + & \quad q_2 C_{14} + \quad q_3(E_o - E) + \quad = 0 \\
 q_1 C_{14} + & \quad q_2 C_{24} + \quad + \quad q_4(E_o - E) = 0
 \end{aligned} \quad (157)$$

Kao  $E_o$  uzimamo za  $\chi_{0E+}\psi_o$  i  $\chi_{0E-}\psi_o$  energiju  $E_{0E}^0$  dok za  $\chi_{0E+}\psi_1$  i  $\chi_{0E-}\psi_1$  uzimamo  $E_o = \hbar\omega_o + E_{0E}^0$ .

Koeficijenti  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ , i  $C_{24}$  su definirani sa

$$C_{13} = \frac{2A}{\hbar\omega_o} V^c C_{0E+0E+} \quad (158)$$

$$C_{14} = 4AD_{0E+0E-} + \frac{2A}{\hbar\omega_o} V^s S_{0E+0E-} \quad (159)$$

$$C_{24} = \frac{2A}{\hbar\omega_o} V^c C_{0E-0E-}, \quad (160)$$

gdje su

$$C_{0E+0E+} = \int_0^{2\pi} \chi_{0E+} \cos 3\rho \chi_{0E+} d\rho \quad (161)$$

$$S_{0E+0E-} = \int_0^{2\pi} \chi_{0E+} \sin 3\rho \chi_{0E-} d\rho \quad (162)$$

$$D_{0E+0E-} = \int_0^{2\pi} \chi_{0E+} \frac{\partial}{\partial \rho} \chi_{0E-} d\rho. \quad (163)$$

Konstanta A definirana je sa  $A = \frac{\hbar^2}{2I_z^{fr}}$ . U izračunavanju koeficijenata C korištene su relacije

$$\langle \psi_o(R_z) | R_z | \psi_1(R_z) \rangle = \frac{\hbar^2}{I_z^{fr} \cdot \hbar\omega_o} = \frac{2A}{\hbar\omega_o} \quad (164)$$

$$\langle \psi_o(R_z) | \frac{\hbar^2 \partial}{I_z^{fr} \partial R_z} | \psi_1(R_z) \rangle = 2A \left( \frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right). \quad (165)$$

Da bi sistem imao rješenja mora determinanta sistema iščezavati što daje uvjete na energije. Kako ispada da je  $S_{0E+0E-}$  uvejk 0 to je sistem trivijalno riješiti. Za E nalazimo četiri moguća rješenja:

$$E_1 = E_{0E}^o - \Delta_1 = E_{0E}^o - \sqrt{C_{13}^2 + 3C_{14}^2} \quad (166)$$

$$E_2 = E_{0E}^o + \Delta_1 = E_{0E}^o + \sqrt{C_{13}^2 + 3C_{14}^2} \quad (167)$$

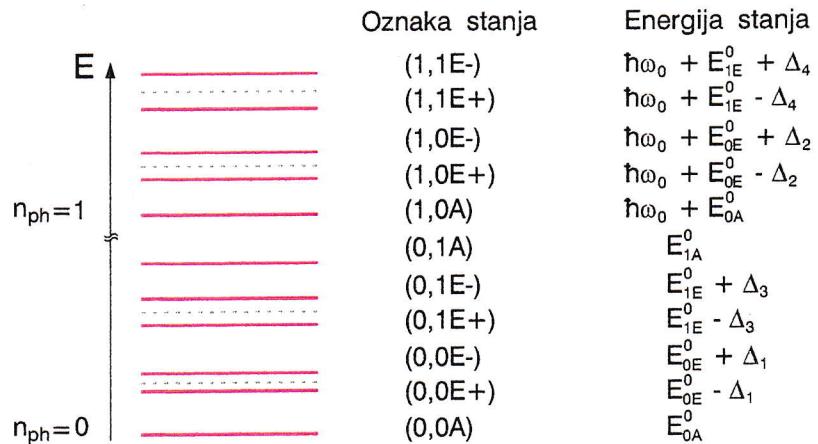
$$E_3 = E_{0E}^o + \hbar\omega_o - \Delta_2 = E_{0E}^o + \hbar\omega_o - \sqrt{C_{13}^2 - C_{14}^2} \quad (168)$$

$$E_4 = E_{0E}^o + \hbar\omega_o + \Delta_2 = E_{0E}^o + \hbar\omega_o + \sqrt{C_{13}^2 - C_{14}^2}. \quad (169)$$

Za nivoe 1E u osnovnom i pobudnom fononskom stanju procedura je analogna. Njihove energije pomaknute su za odgovarajuće  $\Delta_3$  i  $\Delta_4$ .

Shema nivoa nakon ovoga prikazana je na slici 32. Kako sada niti jedno stanje nije degenerirano možemo nakon normiranja novih valnih funkcija provesti račun smetnje u drugom redu: (nivoi energije označili smo rednim brojem  $i = 1, 11$  kao na slici 32)

$$E_i = E_i^0 + \sum_{j=1}^{11} \frac{\langle \Psi_j^o | H_I | \Psi_i^o \rangle \langle \Psi_i^o | H_I | \Psi_j^o \rangle}{E_i^o - E_j^o}, i = 1, 11. \quad (170)$$



Slika 32: Nivoi energije fonon-rotor sistema nakon uklonjene degeneracije.

U sumi je indeks  $j$  različit od indeksa  $i$ .

### Rezultati i diskusija

Računom smetnje izračunato je jedanaest najnižih energija fonon-rotor sistema opisanog ranije. Barijere unutrašnje rotacije odabrane su tako da reproduciraju što bolje eksperimentalno opažene energije prijelaza. S  $\omega_o$  označena je fononska frekvencija totalno simetrične libracije A oko osi unutrašnje rotacije molekula familije I  $\alpha$  toluena, odnosno libracije tipa  $B_1$  za nitrometan. Vrijednosti  $\omega_o$  rezultat su računa dinamike rešetke za krutu molekulu. Vrijednost  $\delta$  odnosi se na parametar potencijala

$$V(\rho) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\rho) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos(6\rho + \delta)). \quad (171)$$

Tablica 25 sumira rezultate ovog računa smetnje za odabране parametre smetnje. Općenito je račun pokazao veću osjetljivost o  $V^c$  nego o  $V^s$  konstanti interakcije. Izračunata smetana fononska frekvencija praktično je identična  $\omega_o$ . Razlog tome je što je oblik smetnje takav da postoji preklop fononskih stanja  $\psi_1(R_z)$  i  $\psi_2(R_z)$ , a ta i viša pobuđenja nismo uzeli u obzir. Stoga je za očekivati da je ovaj račun tek zadovoljavajuće aproksimativan.

Tablica 25. Izračunate i izmjerene energije tuneliranja i torzijskih prijelaza za  $\alpha$ -toluen i nitrometan ( $cm^{-1}$ ).

	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	(familija I)	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	
	izračunate	izmjerene	izračunate	izmjerene
V <sub>3</sub>	200	240 <sup>a</sup>	210	205 <sup>b</sup>
V <sub>6</sub>	-105	-120 <sup>a</sup>	-110	-125 <sup>b</sup>
$\delta$	0	17°	0	30°
V <sup>c</sup>	124	—	124	—
V <sup>s</sup>	35	—	165	—
$\omega_o$	137	130	143	139
E <sub>0E+</sub> - E <sub>0A</sub>	0.390	0.209 <sup>a</sup>	0.218	0.282 <sup>b</sup>
E <sub>0E-</sub> - E <sub>0A</sub>	0.487	0.229 <sup>a</sup>	0.699	0.282 <sup>b</sup>
E <sub>0E+</sub> - E <sub>0E-</sub>	0.096	< 0.08 <sup>a</sup>	0.482	< 0.08 <sup>b</sup>
E <sub>1E+</sub> - E <sub>0E+</sub>	49.52	49	51.87	52
E <sub>1E-</sub> - E <sub>0E-</sub>	49.61	49	52.31	52
E <sub>1A</sub> - E <sub>0A</sub>	52.53	49	55.20	52

<sup>a</sup> iz ref. [70]

<sup>b</sup> iz ref. [60]

Najosjetljivije veličine na iznos interakcijskih konstanti su svakako energije  $\hbar\omega_t$ . Postojanje cijepanja 0E+ i 0E- stanja ukoliko se eksperimentalno opaža najprecizniji je pokazatelj jakosti interakcije. Naime izborom odgovarajuće interakcije može se postići inverzija 0E+ i 0A stanja te cijepanje 0E+ i 0E- stanja od  $\approx 1 cm^{-1}$ . Koliko je fizikalno prihvativljivo postojanje 0E+ najnižeg stanja zasebno je pitanje. Eksperimentalna rezolucija neutronskog eksperimenta ograničila je moguće 0E+ 0E- cijepanje na vrijednost manju od  $0.1 cm^{-1}$ , no područje energije od 0.5 do  $2 cm^{-1}$  moglo bi skrivati upravo ovakve prijelaze.

Mjerenja protonskog relaksacijskog vremena spin-rešetka T<sub>1</sub> postavljaju granicu visine barijere u toluenu bilo za familiju molekula I ili za familiju II ispod  $90 cm^{-1}$  [39], dok analogna mjerenja deuterijskog T<sub>1</sub> daju za barijeru familije II jednostavan  $\frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\rho)$  oblik uz V<sub>3</sub> =  $176 cm^{-1}$  [71].

U više navrata spominjali smo aktivacijsku energiju i to u kontekstu različitih eksperimentalnih metoda. Koji procesi stoje iza tako određenih aktivacijskih energija? Metodom NMR daju se odrediti dvije aktivacijske energije iz nagiba  $\frac{1}{T_1}$  krivulje u ovisnosti o  $\frac{1}{T}$ : E''<sub>A</sub> na niskim temperaturama i E'<sub>A</sub> na visokim temperaturama. Pokazuje se da je E''<sub>A</sub> istog reda veličine kao i aktivacijska energija određena iz širine kvazielastičnih vrpcu u spektru raspršenih neutrona i da je približno 5 - 10 meV za toluen, dok je E'<sub>A</sub> istog reda veličine kao aktivacijska energija određena iz širine Ramanove

interne vrpce koja uključuje mod metilne grupe i da je reda veličine  $< 20$  meV. Ove dvije aktivacijske energije bi se grubo mogle aproksimirati energijom  $0 \rightarrow 1$  torzijskog prijelaza ( $E''_A$ ) odnosno razlikom visine barijere i energije  $0A$  stanja ( $E'_A$ ). Međutim ne moraju se ove energije odnositi na isti proces. Trevino [72] je pokazao da molekule nitrometana u intervalu 50 do 100 K vrše skokove od  $120^\circ$  oko osi koja se podudara sa smjerom C–N osi u kristalu. On je uspješno reproducirao elastično raspršenje neutronskog snopa modelom skokovite difuzije (engl. jump diffusion). Taj model pretpostavlja da je kut za koji se molekula zakrene uvijek isti, za razliku od modela rotacijske difuzije u kojem je vrijednost kuta skoka nsumična. Prema klasifikaciji Pressa [42] sistemi koji pokazuju skokovitu difuziju su oni u kojima je staticki potencijal reorientacije molekule veći od vremenski zavisnog doprinosa. Ovaj vremenski zavisan dio potencijala raste s temperaturom jer je uzrokovani toplinskim gibanjem atoma u molekuli i čitave molekule. Činjenica da nitrometan pokazuje reorientaciju čitave molekule iznad 50 K mogla bi objasniti prijelaz iz kvantomehaničkog režima ponašanja na niskim temperaturama u reorientacijske skokove na višim temperaturama. Ovu temperaturu može se donekle odrediti na barem tri načina:

1. kao temperatura na kojoj nestaju  $0A \rightarrow 1A$  i ostale Ramanove vrpce prijelaza unutrašnje rotacije
2. kao temperatura na kojoj se vrpce u spektru kvazielastično raspršenih neutrona stapaju s elastičnom vrpcom
3. kao temperatura na kojoj  $T_1$  protonsko relaksacijsko vrijeme spin-rešetka ima minimum.

Granična temperatura na kojoj se dešava promjena se po svemu sudeći nalazi za toluen i nitrometan u intervalu (20K, 40K).

## 5 Taljenje molekulskega kristala i pojava mezoafaze

Zagrijavanjem kristala povečava se nered u položajima i orientacijama molekula, ki ga sačinjavaju. Prije nego što se kristal potpuno ne rastali in ne prijede u stanje izotropne tekućine (tako zovemo stanje gdje je položajni i orientacijski nered potpun), moguće su pojave prijelaznih faz između kristala i tekućine. Ove prijelazne faze ili mezofaze kako ih je nazvao Friedel može se grubo podijeliti prema tipu nereda koji je u njima prisutan.

Tako tekućim kristalima nazivamo stanje djelomičnog ili potpunog translacijskog nereda u kojem (obično izdužene, štapičaste) molekule u prosjeku zadržavaju istu orientaciju. Tekuće kristale (tako ih je prvi nazvao Lehmann [73]) dijelimo na termotropne i liotropne. Termotropne čine neamfifilne supstance koje porastom temperature vrše prijelaz u fazu tekućih kristala. Liotropne tekuće kristale čine amfifilne supstance (to su spojevi koji u sebi sadržavaju hidrofilnu i hidrofobnu grupu atoma) kad se u nekoj koncentraciji pomiješaju s danim otapalom. Termotropne tekuće kristale dijelimo dalje na nematike, smektike, kolesterike i diskotične faze [74]. Smektici se razlikuju od nematika po tome što zadržavaju dio translacijskog uređenja, dok ga u nematicima nema. U kolestericima molekule pak od sloja do sloja mijenjaju prosječnu orientaciju.

Drugu veliku klasu mezofaza čine molekule u kojima orientacijski nered nastupa na nižim temperaturama od položajnog nereda. Ove faze otkrio je Timmermans 1938 [75] i nazvao plastični kristali. Njih sačinjavaju uglavnom kuglaste molekule, ali ne vrijedi tvrdnja da sve sferne molekule mogu oblikovati plastični kristal. Neka od svojstava plastičnih kristala kako ih navode Parsonage i Staveley [76] su:

- 1) kriterij plastičnosti nekog kristala kako ga je originalno naveo Timmermans bio je da će neka supstanca biti proglašena plastičnim kristalom ako je promjena entropije pri prijelazu iz faze na višoj temperaturi (faza I) u fazu na nižoj temperaturi (faza II) biti manja od  $\frac{5}{2} R$ ,  $R = 8.314 \frac{J}{K \cdot mol}$ . Ovaj kriterij ne treba uzeti doslovno. Obično je faza I plastična, a faza II pravi kristal, no poznat je slučaj cikloheptana u kojem postoji čak tri plastične faze.
- 2) ukoliko prijelaz iz faze II u fazu I uključuje samo orientacijske stupnjeve slobode, bez difuzije molekula, prijelaz je postepen a krivulja toplinskog kapaciteta se kontinuirano nastavlja preko točke prijelaza. Ako prijelaz uključuje stupnjeve slobode oba tipa (orientacijske i translacijske) prijelaz je prvog reda.
- 3) faza na višoj temperaturi (faza I) je često kubična, mada ne uvijek

- 4) opis neuređenih molekulskih kristala kao plastičnih potječe od opažanja Michilsa da ih se može istisnuti kroz neki otvor uz prilično mali tlak. Npr. da bi se  $\text{CBr}_4$  u neplastičnom obliku istisnuo kroz neki otvor trebalo je upotrijebiti tlak od  $1500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , dok je odgovarajući tlak za  $\text{CBr}_4$  u plastičnoj formi bio  $\sim 250 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Spomenuta podjela mezofaza na tekuće i plastične kristale vrijedi samo uvjetno. Tako npr. smektici D, G, H .. imaju translacijsko uređenje u tri dimenzije, a njihovo svrstavanje u smektike potječe iz optičkih svojstava i karakteristika miješanja na bazi rezultata Sackmanna i Demusa.

Prilično pouzdan kriterij koji bi upućivao na to da je neka prijelazna faza plastični ili tekući kristal jeste usporedba  $\Delta S_t$  promjene entropije na prijelazu normalni kristal  $\rightarrow$  mezofaza te  $\Delta S_m$  promjene entalpije na prijelazu mezofaza  $\rightarrow$  tekućina. U plastičnim kristalima je  $\Delta S_t$  uvijek veće od  $\Delta S_m$ , dok je u tekućim kristalima manja. K tome je  $\Delta S_m$  za plastične kristale uvijek manja u odnosu na odgovarajuću veličinu za neki inertni plin, dok je u slučaju tekućih kristala obrnuto.

Zasebnu kategoriju spojeva predstavljaju molekule poput *n*-alkana, izdužene molekule s dodatnim stupnjevima slobode unutrašnje rötacije  $\text{CH}_2$  podjedinica u lancu. Njihove se faze dijele na  $\alpha$  i  $\beta$  faze koje se mogu dalje klasificirati prema tome jesu li lanci okomiti na ravnine slojeva ili pod nekim kutem, te da li su lanci svi *trans* ili u sebi sadrže i *gauche* defekte. Ove mezofaze nazivaju se i rotatorske alkanske faze, javljaju se na temperaturama od 30 do 60° C, dakle u području tjelesnih temperatura [77]. One su posebno interesantne jer različite faze fosfolipida i lipidnih dvosloja u staničnim membranama raznih organizama pokazuju takvo ponašanje.

U nastavku ćemo izložiti Pople-Karasz model taljenja molekulskih kristala stoga što on na jednostavan način daje objašnjenje pojave spominjanih mezofaza. Potom će biti analizirani Ramanovi spektri nitrometana i toluena zabilježeni u blizini točke taljenja ovih kristala.

## 5.1 Pople-Karasz model taljenja molekulskih kristala

Pople i Karasz objavili su 1961 teoriju taljenja molekulskih kristala [78,79] u kojoj su proširili model Lennard-Jonesa i Devonshirea za taljenje kristala inertnih plinova uzbudivši u obzir orientacijske stupnjeve slobode molekula.

Lennard-Jones i Devonshire [80] opisali su porast položajnog nereda u kristalu koji nastaje zagrijavanjem pretpostavljajući da atomi zauzimaju položaje na čvorovima jedne od dviju međusobno se penetrirajućih rešetki. Čvorove ovih rešetki nazvali su  $\alpha$  i  $\beta$  mjesto. U ravnoteži su svi atomi (njih N) ili na položajima  $\alpha$  ili na položajima  $\beta$ . Porastom temperature raste i broj atoma na intersticijskim mjestima (npr. na čvorovima  $\alpha$  kada je većina

mjesta  $\beta$  rešetke zauzeta), sve dok nered ne postane potpun i  $\alpha$  i  $\beta$  mjesta zauzeta u jednakoj mjeri. Kao parametar translacijskog uređenja definirali su veličinu

$$Q = \frac{N_\alpha}{N}, \quad (172)$$

$$\frac{N_\beta}{N} = 1 - Q. \quad (173)$$

Pople i Karasz pretpostavili su da se prostorni kut u kojem molekula može vršiti reorijentaciju može podijeliti u dva dijela, te su definirali parametar orientacijskog uređenja  $S$  kao omjer broja molekula s orientacijom 1 prema ukupnom broju molekula  $N$ :

$$S = \frac{N_1}{N}, \quad (174)$$

$$\frac{N_2}{N} = 1 - S. \quad (175)$$

Uvezši da oko svakog  $\alpha$  mjesta postoji  $z$  najbližih  $\beta$  mjesta te  $z'$  najbližih  $\alpha$  mjesta, formirali su particijsku funkciju sistema:

$$Z = f^N \sum e^{-\frac{N_{\alpha\beta}W + N_{\alpha_1\alpha_2}W' + N_{\beta_1\beta_2}W'}{kT}} = f^N \Omega \quad (176)$$

Ovdje je  $s W$  označena energija interakcije  $\alpha$  i  $\beta$  mjesta, a  $s W'$  energija interakcije molekule orijentacije 1 i molekule orijentacije 2.  $W'$  je uzeta neovisna od tipa čvora na kojem se molekule nalaze. Time se nastojalo opisati situaciju da molekula  $\alpha_2$  koja je okružena molekulama  $\alpha_1$  dobije nižu relativnu energiju ako se odluči prijeći na čvor  $\beta$  (na tom čvoru naime neće imati višu energiju nego što je imala ranije).

$N_{\alpha_1\alpha_2}$  je broj relativnih  $\alpha_1 - \alpha_2$  orijentacija na susjednim  $\alpha$  mjestima (analogno za  $N_{\beta_1\beta_2}$ ), a  $N_{\alpha\beta}$  je broj parova u kojima su susjedi po jedna molekula  $\alpha$  i po jedna molekula  $\beta$ .  $f$  je particijska funkcija jedne molekule u stanju potpunog uređenja, kada sve molekule zauzimaju ili  $\alpha$  ili  $\beta$  mjesta.  $f$  ovisi o prosječnom volumenu po molekulama i o temperaturi. Više o njoj može se naći u radu [80].

Suma u  $Z$  ide po svim orijentacijama kao i po svim rasporedima molekula na  $\alpha$  i  $\beta$  mjesta.

Particijska funkcija  $\Omega$  određena je proširenjem Bragg-Williamsove metode za kooperativne fenomene. Uvodenjem parametara uređenja  $Q$  i  $S$  nalazi se

$$\Omega = \sum_{Q,S} \Omega(Q, S) \quad (177)$$

$$\Omega(Q, S) = \sum^{(Q,S)} e^{-\frac{N_{\alpha\beta}W + N_{\alpha_1\alpha_2}W' + N_{\beta_1\beta_2}W'}{kT}} \quad (178)$$

$\sum^{(Q,S)}$  ide po svim konfiguracijama u kojima ima NQS molekula u  $\alpha_1$  položajima, NQ(1-S) molekula u  $\alpha_2$  položajima, N(1-Q)S u  $\beta_1$  položaju i N(1-Q)(1-S) molekula u  $\beta_2$  položaju. Kako particijska funkcija ima oštar maksimum traži se samo maksimum funkcije  $\Omega(Q,S)$ . Bragg-Williamsova ili nulta aproksimacija ovog problema jeste zamjena eksponenta u  $\Omega(Q,S)$  s njegovom prosječnom vrijednošću, pa se nalazi

$$\Omega(Q, S) = \gamma(Q, S) e^{-\frac{zNWQ(1-Q)+z'NW'S(1-S)(1-2Q+2Q^2)}{kT}} \quad (179)$$

gdje je  $\gamma(Q,S)$  broj načina na koji se mogu rasporediti molekule za dane Q i S:

$$\gamma(Q, S) = \left[ \frac{N!}{(NQ)!N(1-Q)!} \right]^2 \cdot \frac{NQ!}{(NQS)!NQ(1-S)!} \cdot \frac{N(1-Q)!}{(N(1-Q)S)!N(1-Q)(1-S)!} \quad (180)$$

Da bismo našli uvjete da bi  $\Omega(Q,S)$  bila maksimalna deriviramo ju po Q i po S. Nalazimo uvjete

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = \left[ \frac{zW}{kT} - \frac{z'W'}{kT} S(1-S) \right] (2Q-1), \quad (181)$$

$$\ln \frac{S}{1-S} = \frac{z'W'}{kT} (1-2Q+2Q^2)(2S-1). \quad (182)$$

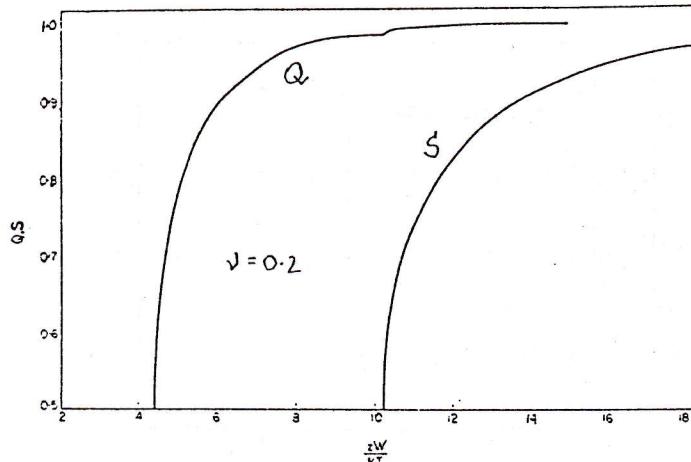
Definirajmo parametar  $\nu$

$$\nu = \frac{z'W'}{zW}. \quad (183)$$

To je praktično jedini parametar u Pople-Karasz teoriji i predstavlja omjer barijere za rotaciju molekule prema barijeri za difuziju molekule na intersticijsko mjesto ( $z$  je broj susjeda na intersticijskim mjestima a  $z'$  je broj suprotno orijentiranih susjeda na istoj rešetci).

Jednadžbe (181) i (182) uvijek rješava točka  $Q = 0.5$ ,  $S = 0.5$  koja odgovara stanju potpunog nereda (izotropnoj tekućini). Na visokim temperaturama (mali  $zW/kT$ ) ovo je i jedino rješenje. Na niskim temperaturama vrijednosti  $Q = 1$  i  $S = 1$  odgovarale bi potpunom redu, tj pravom kristalu. Za neku vrijednost temperature, tj za dani  $\nu$  i dani omjer  $zW/kT$  traže se vrijednosti Q i S iteracijom gornjih jednadžbi. Za  $\nu = 0.2$  su Pople i Karasz našli oblik ponašanja Q i S s temperaturom kako je prikazan na slici 33. Ova slika pokazuje kako za dane  $z$  i  $W$  s porastom temperature kristal najprije gubi orijentacijsko uređenje zadržavajući translacijski red, da bi na višoj temperaturi izgubio i njega. Između  $zW/kT = 10.3$  i  $4.4$  možemo reći da je nastala faza plastičnog kristala.

Za izbor  $\nu = 1$  nalazi se drugačije ponašanje Q i S (vidi sliku 34). Ovdje je omjer rotacijske barijere i barijere za difuziju pet puta veći nego u prvom primjeru. Kristal za iste  $zW$  na višoj temperaturi  $kT \approx \frac{zW}{5}$  najprije



Slika 33: Ovisnost parametra translacijskog reda  $Q$  i orijentacijskog reda  $S$  o temperaturi [77].

prestaje biti translacijski uređen da bi kasnije izgubio i orijentacijski red. U ovoj slici mogli bi identificirati fazu u području između  $zW/kT \approx 5$  i  $zW/kT \approx 4$  kao tekući kristal.

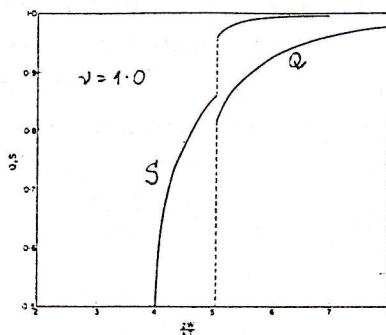
Pople-Karasz model dao je općenito dobro kvalitativno slaganje s poznatim činjenicama, no kvantitativno su bolje slaganje postigli Amzel i Becka 1969 [81]. Oni su proširili Pople-Karasz model uvezši u obzir mogućnost da se prostorni kut u kojem molekula rotira može podijeliti na proizvoljan broj  $D$  orijentacija.  $D$  je u njihov model ušao kao parametar. Za svaku od  $i = 1, 2, \dots, D$  orijentacija uvodi se zaseban parametar uređenja:

$$S_i = \frac{N_i}{N}, \quad (184)$$

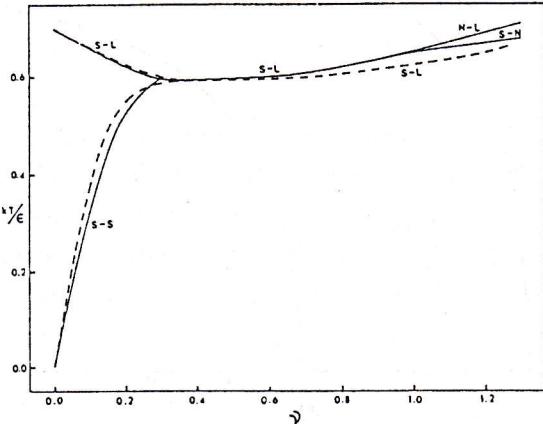
$$1 = \sum_{i=1}^D S_i. \quad (185)$$

Analognom procedurom nalazi se  $\Omega(Q, S_1, S_2, \dots, S_D)$  te uvjeti na parametre uređenja da bi ona imala maksimum:

$$\ln \frac{Q}{1-Q} = \frac{zW}{kT} - \frac{z'W'}{kT} S_1 \left[ 1 - \frac{DS_1}{2D-2} \right] (2Q-1), \quad (186)$$



Slika 34: Ovisnost parametra translacijskog reda  $Q$  i orijentacijskog reda  $S$  o temperaturi [77].



Slika 35: Reducirane temperature faznih prijelaza kao funkcije parametra  $\nu$ . S - kristal, N - nematik, L - tekućina.

$$\ln \frac{S_1}{1 - S_1} - \ln(D - 1) = -\frac{z'W'}{kT} \left[ 1 - \frac{DS_1}{D - 1} \right] (1 - 2Q + 2Q^2), \quad (187)$$

te uvjeti na  $S_i$ ,  $i \geq 2$

$$S_i = \frac{1 - S_i}{D - 1}, i \geq 2. \quad (188)$$

Na niskim temperaturama  $Q = 1$ ,  $S_1 = 1$  odgovaraju potpunom uređenju dok na visokim temperaturama  $Q = 0.5$ ,  $S_1 = \frac{1}{D}$  odgovaraju izotropnoj tekućini tj. potpunom neredu.

Amzel i Becka pronašli su da postoji interval vrijednosti  $\nu$  za koji dolazi do istovremenog gubitka orijentacijskog i translacijskog uređenja - npr. za  $\nu = 0.7$ . Njihovi su zaključci da ta vrijednost  $\nu$  (za koju se  $T_t$  i  $T_m$  podudaraju) raste s porastom broja orijentacija  $D$ . Ako se pak uzme da je  $\nu$  konstantan, temperature  $T_t$  i  $T_m$  padaju s porastom broja orijentacija  $D$ . Promjena entropije  $\Delta S_t$  na prijelazu kristal - mezofaza raste s  $D$  a za svaki  $D$  raste s  $\nu$ .

Pogledajmo konkretan primjer adamantana. Guthrie i McCullough su izračunali  $\Delta S_t$  prema formuli  $\Delta S_t = R \ln D$ . Za  $D = 6$  to iznosi  $14.73 \text{ J/K mol}$ , dok je vrijednost koju su našli Amzel i Becka jednaka  $16.06 \text{ J/K mol}$ . Eksperimentalno je nađeno  $\Delta S_t^{exp} = 16.19 \text{ J/K mol}$ .

Modificirajući neke prepostavke o obliku ovisnosti potencijala interakcije molekula o volumenu, Chandrasekhar je modificirao Pople-Karasz model kako bi postigao bolje slaganje u opisu nematika [82]. On je isto tako precizirao intervale parametra  $\nu$  u kojima se odvijaju različiti tipovi prijelaza [83]:

$\nu < 0.298$  postoje dva prijelaza, kristal - plastični kristal i plastični kristal - tekućina

$0.264 < \nu < 0.298$  fazni prijelaz kristal - plastični kristal je prvog reda

$\nu < 0.264$  fazni prijelaz kristal - plastični kristal je drugog reda

$0.298 < \nu < 0.975$  postoji samo jedan prijelaz kristal - tekućina

$0.975 < \nu$  postoje dva prijelaza, kristal - tekući kristal i tekući kristal - tekućina

$0.975 < \nu < 1.047$  fazni prijelaz tekući kristal - tekućina je drugog reda

$1.047 < \nu$  fazni prijelaz tekući kristal - tekućina je prvog reda

Suma ovih podataka dana je na slici 35. Veličina  $\epsilon$  označava dubinu jame u međuatomskom potencijalu molekule.

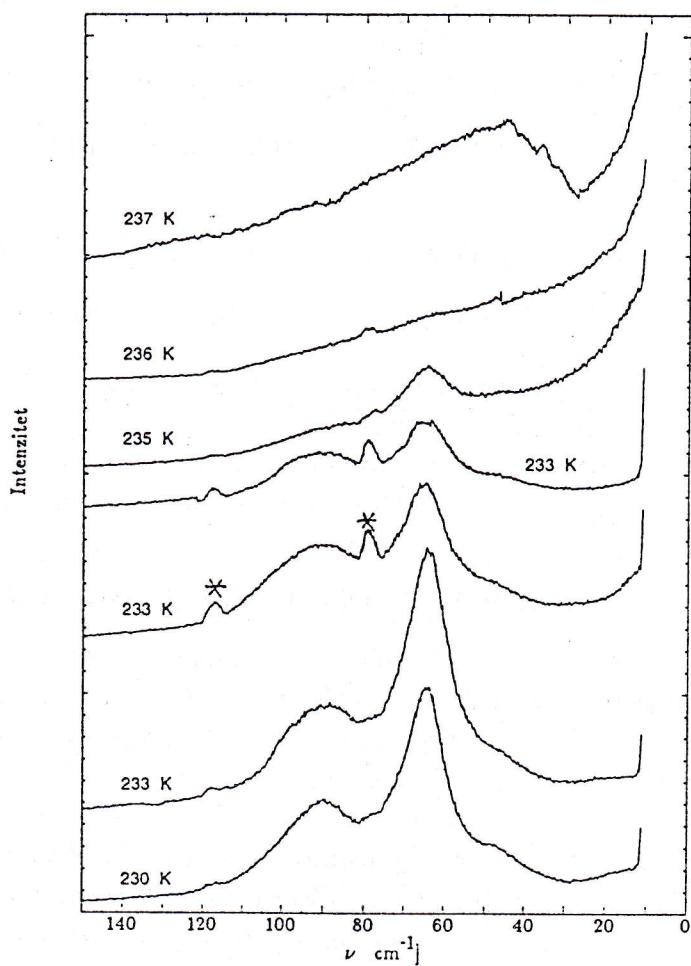
Mada je ovdje izložen model još uvijek nedostatan za opis dinamičkih stupnjeva slobode, daje nam prihvatljivu sliku o nastanku mezofaza.

## 5.2 Pojava mezofaza u nitrometanu i toluenu

Nitrometan je tekućina koja pokazuje efekte pothlađivanja. Hladimo li ga postepeno možemo opaziti točku leđenja na 203 K, čak 41 K ispod točke taljenja kako ju deklarira proizvođač (244 K). Zagrijavanjem je točka taljenja, deducirana na osnovu Ramanovih spektara, utvrđena na 241 K, samo tri stupnja niže od deklarirane temperature.

Grijemo li kristal nitrometana, opažamo proširenje niskofrekventnih Ramanovih vrpcí s temperaturom. Ovo proširenje raste dramatično iznad 230 K kako nam pokazuje slika 36. Fononske vrpce gube na intenzitetu, a Rayleigheva linija biva proširena. Primijetimo da se na 235 K javlja rame na Rayleighevoj liniji, te da na 237 K izrasta potpuno nov spektar. On je karakterističan za prijelaz u mezofazu koju ćemo nazvati plastična faza II. Njoj odgovarajući niskofrekventni Ramanov spektar prikazan je kao drugi odozgo na slici 37. Maksimumi intenzivnih, vrlo širokih vrpcí nalaze se na  $\approx 40$  i  $60\text{ cm}^{-1}$ . Slika 37 prikazuje uzastopno snimljene Ramanove spektre odozdo prema gore na temperaturi 240 K. Uzorak je prethodno bio na temperaturi od 230 K, na koju je bio zagrijavan u koracima od po 10 stupnjeva s temperature  $T = 10\text{ K}$ . U plastičnoj fazi II poluširina simetričnog  $\text{CH}_3$  istezanja iznosila je  $14.75\text{ cm}^{-1}$ , za razliku od  $12\text{ cm}^{-1}$  na 230 K i  $16\text{ cm}^{-1}$  na 250 K (u tekućini).

Nezavisno od ove serije mjerena snimljeni su drugom prilikom spektari na 239 i 240 K prikazani na slici 38. Spektari su snimljeni neposredno jedan za drugim, onaj na 240 K petnaestak minuta po onome snimljenom na 239 K. Nalazimo sasvim novu mezofazu, plastičnu fazu I kojoj odgovara najgornji Ramanov spektar na slici 38. Oznake I i II odabrane su prema prepostavljenom redoslijedu faza u smjeru padajuće temperature. Činjenica je da su faze I i II različite, a spektari snimljeni na istoj temperaturi - 240 K - tik pred taljenje. Odabrani redoslijed faza učinjen je

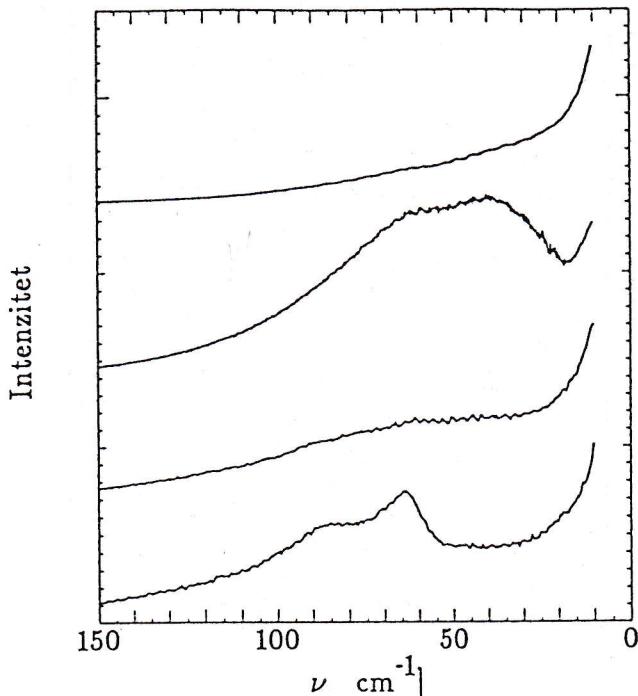


Slika 36: Taljenje nitrometana od 230 (najdonji spektar) do 237 K (najgornji spektar). (\*) označava parazitne plazma linije Ar lasera.

na osnovu opažanja na slici 37 gdje je primijećeno da se faza II topi uz neznatno proširenje Rayleigheve vrpce.

Osnovni je problem pri ovakvima mjeranjima ostvarivanje toplinske ravnoteže uzorka u čitavoj kapilari, te izbjegavanje smjesa različitih faza. Zagrijavanjem polikristaliničnog praha u kapilari uzorak se tali najprije u dijelu kapilare koji je bliži toplinskome kontaktu s hladnim prstom kriostata. Potrebno je dugo čekati da se kristal jednoliko rastali u čitavom volumenu na kojem se raspršuje laserski snop, a često je upravo granica dviju faza u visini prolaza laserskog snopa. Naočigled je moguće promatrati kako bijel i neproziran polikristalinični prah grijanjem biva proziran, no ne sasvim bistar kao tekućina. Ramanove spektre plastičnih faza moguće je stoga snimati u geometriji prolaza snopa kroz uzorak, kao što se to radi za tekućine.

Zašto smo odlučili opažene mezofaze nazvati plastičnim fazama? Zaključak je izведен temeljem usporedbe sa srodnim spojevima 2,2-dinitropropansa ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ) i *t*-nitrobutana ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ ) za koje u literaturi pos-

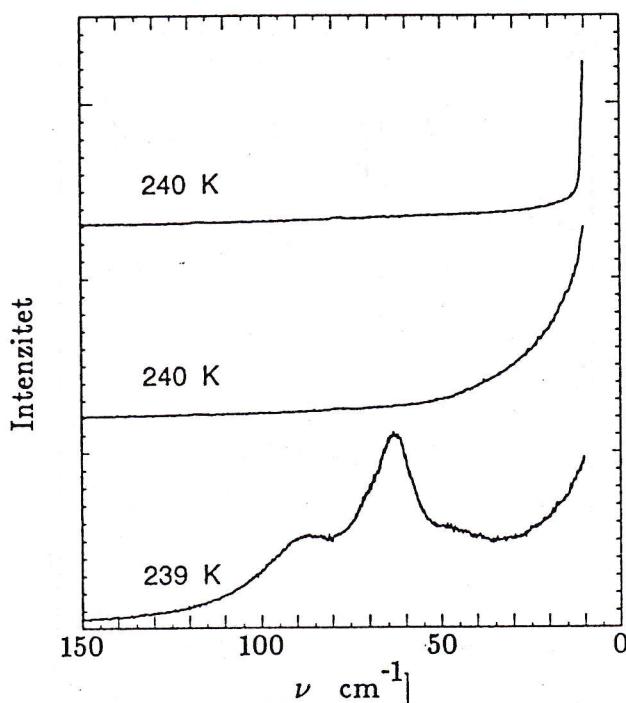


Slika 37: Taljenje nitrometana. Spektri su snimani uzastopce odozgo prema gore, temperatura uzorka u svim spektrima je 240 K.

toje podaci o formiraju plastične faze [76]. 2,2-dinitropropan ima prijelaz iz pravog u plastični kristal na 267 K, a tali se na 326 K. Za njega je poznato da je mezofaza *fcc* rešetka. *t*-nitrobutan ima prijelaz na 260 K u plastičnu fazu a tali se na 299.2 K. U radu [84] Haffmans i Larkin analiziraju između ostalih i niskofrekventne spekture plastične faze 2-metil-2-nitropropana na 273 K. Kako je za sve ove spojeve utvrđeno da se radi o plastičnim fazama, a nitrometan je od svih najmanja molekula, zaključili smo da su i njegove mezofaze plastičnog tipa.

Kako interpretirati intenzitet širokih niskofrekventnih vrpcu opaženih u Ramanovim spektrima plastične faze I i kako objasniti njihovo odsustvo u plastičnoj fazi II? Za objašnjenje ćemo opisati rezultate Sauvajola na plastičnom kristalu cijanoadamantana, biciklo(2,2,2)oktana i heksametiletena [85,86]. On je snimao Ramanove spektre na monokristalima plastičnih faza što mu je omogućilo izdvajanje modova pojedine simetrije i usporedbu njihovog intenziteta s izračunatim vrijednostima. U cijanoadamantanu on razdvaja dva gibanja koja doprinose spektralnom intenzitetu - skokove u kojima cijele molekule zamjenjuju mjesta, te libracije oko  $C_3$  osi definirane -CN skupinom. Mjerena raspršenjem neutrona na istom uzorku su pokazala da u cijanoadamantanu nema disperzije libracijskog moda (najnižeg opaženog optičkog moda) s valnim vektorom  $\vec{q}$ , što je navelo Sauvajola na zaključak da je libracijski mod u plastičnoj fazi lokaliziran. Također je izведен i oblik  $F_{2g}$  vrpce u modelu gušenog oscilatora.

Biciklo(2,2,2)oktan ima Ramanov spektar plastične faze bez ijedne nis-



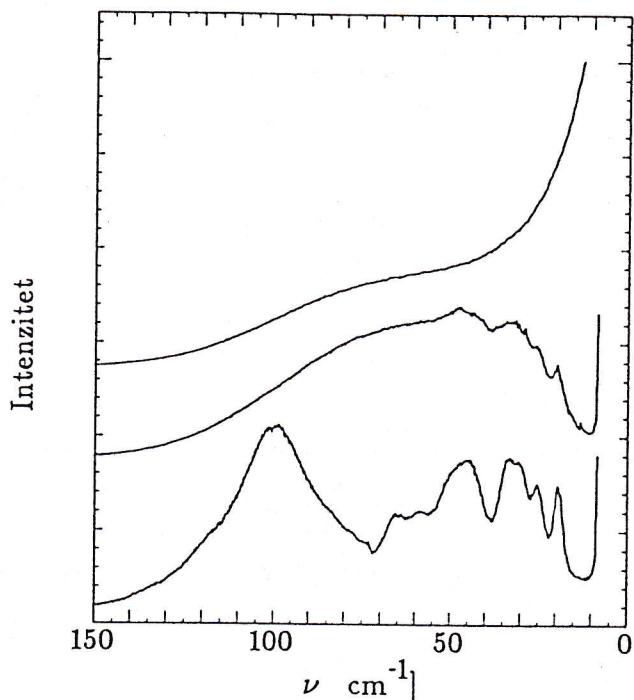
Slika 38: Taljenje nitrometana. Spektri su snimani uzastopce odozdo prema gore.

kofrekventne vrpce (poput plastične faze I nitrometana). Objasnjenje za to Sauvajol [85] nalazi u kvazisferičnosti tenzora molekulske polarizabilnosti, te zaključuje iz identičnosti  $F_{2g}$  i  $E_g$  profila da ne стоји prepostavka o postojanju lokalizirane ravnotežne orientacije u biciklooctanu.

Ni cijanoadamantan ni biciklooctan koje su obje "krute" molekule nemaju neku fleksibilnu atomsku grupu čija bi vibracija padala ispod  $150 \text{ cm}^{-1}$ , što olakšava analizu njihovih spektara. Međutim nitrometan i toluen imaju metilnu grupu koja u kristalu rotira u potencijalu barijere  $\approx 360 \text{ cm}^{-1}$  i čija dinamika se ne može ignorirati ni u plastičnoj fazi. Pogledajmo stoga analizu plastične faze heksametiletana [86]. Ovaj spoj ima plastičnu fazu  $Im\bar{3}m$  ( $O_h$ ) s 2 molekule po jediničnoj celiji. Sam naziv spoja govori da je u svakoj molekuli vezano po šest metilnih grupa, pa je za očekivati da će i Ramanov spektar imati složeniju strukturu. Ponajprije tu je pitanje jednog translacijskog moda koji je optički fonon, te torzije metilnih grupa. Sauvajol međutim ne napominje ništa o torzijama metila, dok mogućnost pojave translacijskog moda definitivno isključuje.

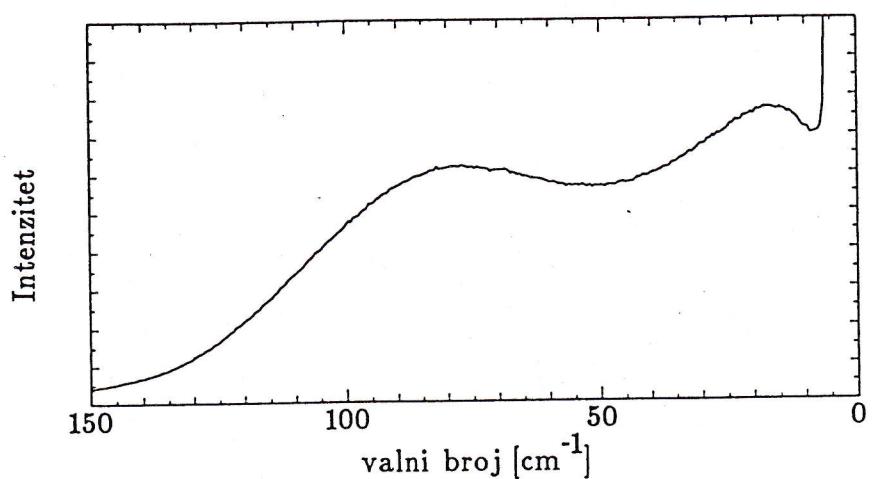
S obzirom na sve izneseno možemo prepostaviti da su intenzivne vrpce plastične faze I nitrometana uzrokovane libracijama molekula oko položaja ravnoteže, dok je u plastičnoj fazi II nitrometana gibanje molekula toliko slobodno da svaka molekula ima gotovo sferni tenzor polarizabilnosti i gotovo nema niskofrekventnog Ramanovog spektra (kao što plin metan nema rotacijski Ramanov spektar).

Slika 39 prikazuje niskofrekventne Ramanove spekture toluena u taljenju



Slika 39: Taljenje toluena na 165 K (donji spektar - kristal) i 167 K (ostali spektri).

sa 165 K na 167 K. Za opaženu mezofazu toluena možemo prepostaviti da je slična fazi II nitrometana, osim što je u toluenu značajno intenzivnije elastično raspršenje (Rayleigheva linija). Zanimljivo je usporediti spektar mezofaze sa spektrom stakla na 110 K - vidi sliku 40. Na  $15\text{ cm}^{-1}$  javlja se maksimum asimetrične vrpce poznate kao Boseov vrh koja je karakteristična za razne amorfne materijale, dok druga široka vrpca koja je na nju superponirana odgovara najvjerojatnije gušenim fundamentalnim torzijskim prijelazima molekula toluena u staklenoj fazi. Njen je maksimum u intervalu između  $70$  i  $80\text{ cm}^{-1}$ , baš kao i vrpce u plastičnoj fazi toluena. Porijeklo ove potonje je međutim sasvim različito.



Slika 40: Spektar stakla toluena na 110 K. Asimetrična vrpca maksimuma na  $15 \text{ cm}^{-1}$  je tzv. Boseov vrh.

## 6 Zaključak

U ovom radu analizirani su vibracijski spektri nekoliko molekula koje sadržavaju u sebi metilnu grupu. Kako torzija metilne grupe zahtijeva odvajanje od ostalih molekulskih vibracija, a vibracije same  $\text{CH}_3$  grupe poseban pristup, to se provela detaljna vibracijska analiza molekula toluena i nitrometana u plinovitoj, tekućoj i kristalnoj fazi.

Iz širina vrpci Ramanovih spektara toluena u pari zaključilo se o mogućem valentnom polju sila i njegovojo ovisnosti o kutu unutrašnje rotacije  $\rho$  metilne grupe. Određen je doprinos potencijalu unutrašnje rotacije u svim pobuđenim vibracijskim stanjima.

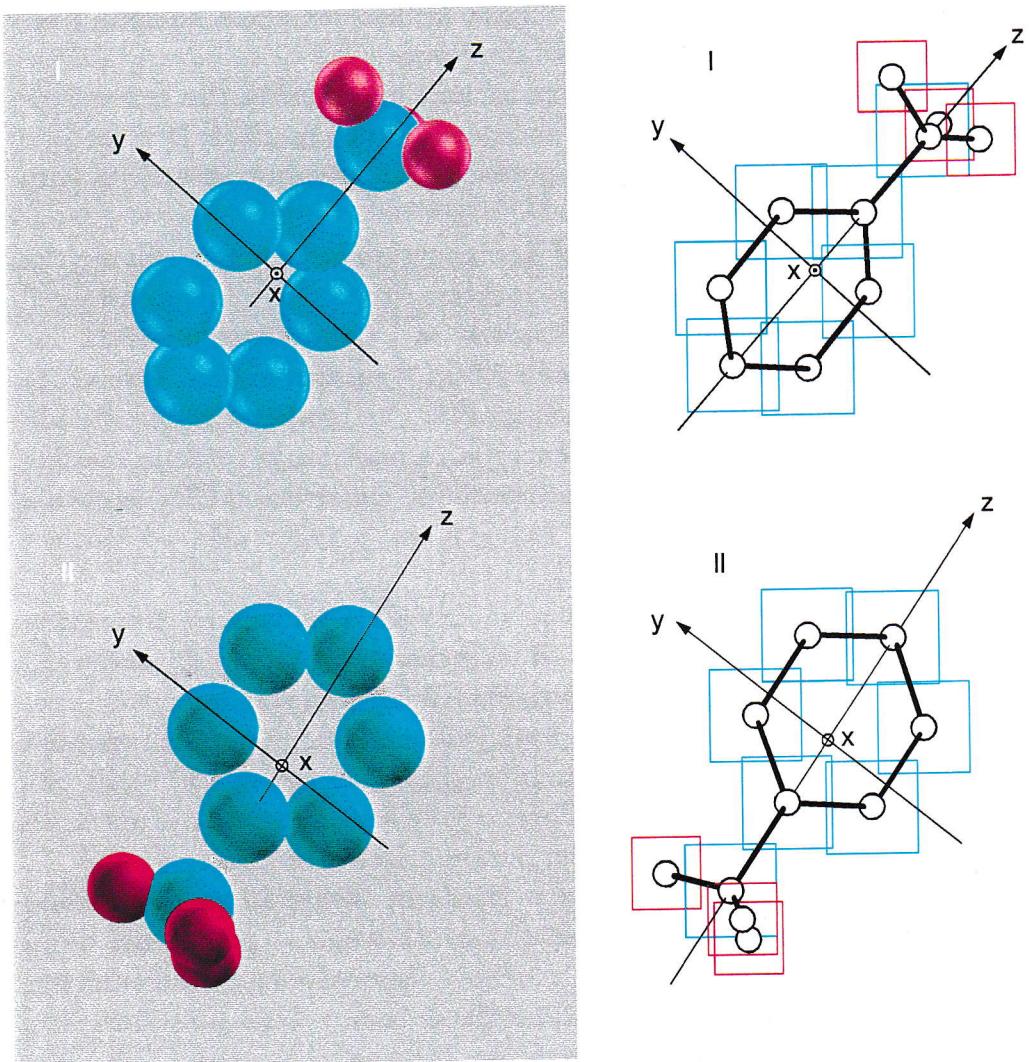
Zabilježeni su i niskotemperaturni Ramanovi spektri spomenutih molekula od 10 K do sobne temperature. Osim spektara kristala  $\alpha$ -toluena snimljeni su spektri njegove staklaste faze. Opažene su i slabe vrpce prijelaza unutrašnje rotacije na  $49 \text{ cm}^{-1}$  za toluen i  $52 \text{ cm}^{-1}$  za nitrometan. Ove vrpce bivaju potisnute i nestaju iz fononskih spektara na temperaturama između 30 i 40 K. Izmjerena je aktivacijska energija za unutrašnju rotaciju metilne grupe tako što je mjerena širina vrpce potpuno simetričnog  $\text{CH}_3$  istezanja nitrometana. Nađena je vrijednost  $193 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ , nešto niža od barijere prihvaćene u literaturi ( $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ ).

Proveden je račun dinamike rešetke za kristale  $\alpha$ -toluena i nitrometana korištenjem atom-atom potencijala Buckinghamovog tipa. Rješavanjem Mathieuove jednadžbe za prikladne vrijednosti barijera u spomenutim kristalima proveden je račun smetnje za prvih jedanaest stanja najnižih energija fonon-rotor sistema sačinjenog od metilne grupe kao rotora i libracije oko osi unutrašnje rotacije kao fonona. Uočeno je da se dobro slaganje opaženih i izračunatih energija postiže s malim parametrima interakcije.

Snimanjem Ramanovih spektara u intervalu temperatura neposredno prije točaka taljenja toluena i nitrometana otkriveno je postojanje dviju mezofaza u nitrometanu i jedne u toluenu. Usporedbom sa nitrometanu srodnim sistemima izведен je zaključak da se radi o dvije plastične faze, što je najvjerojatnije slučaj i sa mezofazom toluena.

## 7 Dodaci

### 7.1 Dinamika rešetke $C_6D_5CD_3$ , $C_6H_5CD_3$ i $C_6D_5CH_3$ .



Slika 41: Definicija koordinatnih sustava molekula familija I i II

Tablica 26. Opažene i izračunate fononske frekvencije toluena C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>). T', R': molekule familije I; T'', R'': molekule familije II.

opažene [52]	izračunate	simetrija	opis koordinate
124	125	A <sub>g</sub>	R' <sub>z</sub> + R'' <sub>y</sub>
	123	B <sub>g</sub>	R' <sub>z</sub>
	118	A <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>z</sub>
116	117	B <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub>
113	116	A <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub> + T'' <sub>y</sub> + R'' <sub>y</sub>
	107	B <sub>g</sub>	R' <sub>y</sub> + R'' <sub>y</sub> + R'' <sub>z</sub>
99	100	A <sub>g</sub>	R' <sub>y</sub> + R'' <sub>y</sub> + R'' <sub>z</sub>
93	93	A <sub>g</sub>	R' <sub>y</sub> + R'' <sub>x</sub>
85	89	B <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>y</sub>
	81	B <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
72	73	A <sub>g</sub>	T' <sub>z</sub> + T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>z</sub>
65	63	B <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
60	61	B <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
52	53	A <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + R' <sub>x</sub> + R'' <sub>x</sub>
	51	A <sub>g</sub>	T' <sub>z</sub>
	50	B <sub>g</sub>	T' <sub>z</sub>
46	48	B <sub>g</sub>	R' <sub>x</sub>
43	46	A <sub>g</sub>	R' <sub>x</sub>
37	40	B <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
	40	A <sub>g</sub>	T'' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
34	31	B <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
30	31	A <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
27	24	A <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub> + R'' <sub>x</sub>
19	17	B <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub>

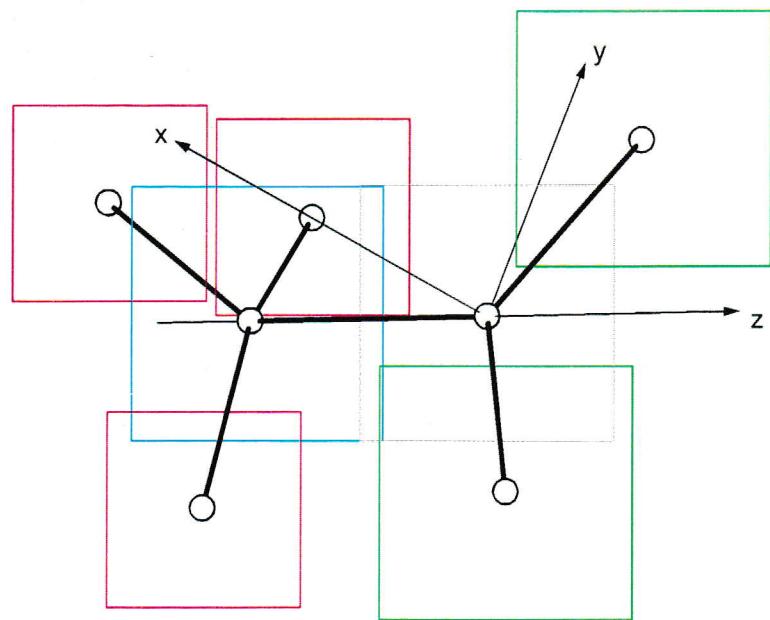
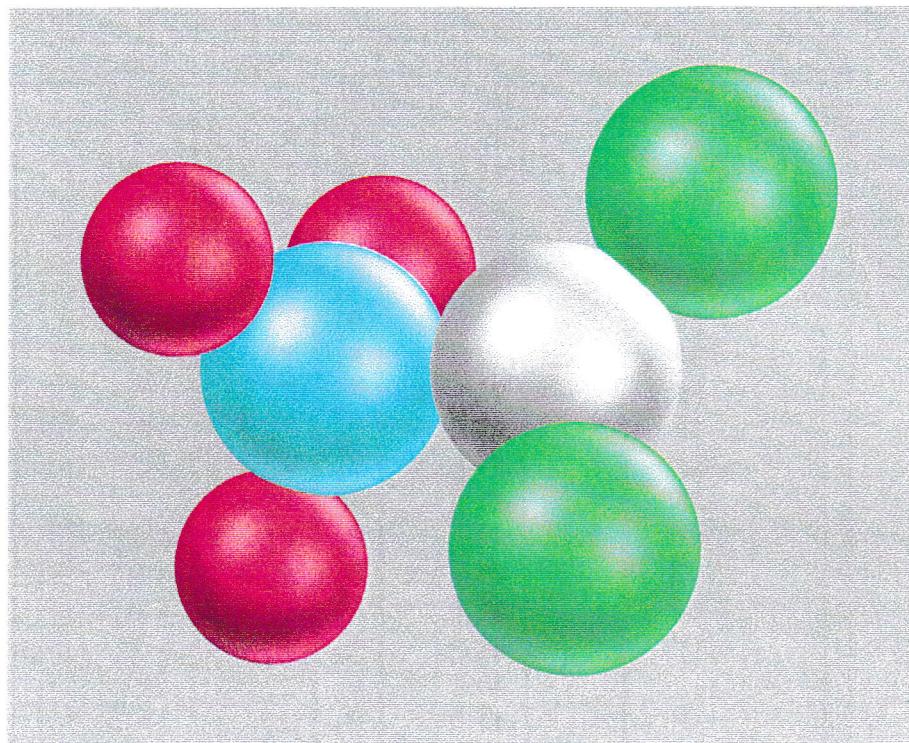
Tablica 27. Opažene i izračunate fononske frekvencije toluena  $C_6H_5CD_3$  ( $cm^{-1}$ ).  $T'$ ,  $R'$ : molekule familije I;  $T''$ ,  $R''$ : molekule familije II.

opažene [52]	izračunate	simetrija	opis koordinate
134	133	$A_g$	$R'_z$
	133	$B_g$	$R'_z$
	125	$A_g$	$R'_z + T''_x + R''_y$
	120	$B_g$	$R'_y + R'_z$
	119	$B_g$	$T'_x + R'_y$
	118	$A_g$	$T'_x + R'_y + R'_z$
	118	$A_g$	$T'_x + R'_y + R'_z$
	113	$B_g$	$R'_y + R''_y + R''_z$
	105	$A_g$	$R''_z$
	97	$A_g$	$R'_y + R''_x$
88	93	$B_g$	$T'_y + R''_x + R''_y$
	86	$B_g$	$R''_x + R''_z$
	75	$A_g$	$T'_z + T''_x + T''_z$
	65	$B_g$	$T''_z + R''_x$
	63	$B_g$	$T''_x + T''_z + R''_x$
	56	$A_g$	$T'_y + R'_x + R''_x$
	53	$A_g$	$T'_z$
	52	$B_g$	$T'_z + R'_x$
	50	$B_g$	$T'_z + R'_x$
	48	$A_g$	$T'_y + R'_x$
37	33	$B_g$	$T'_y + T''_z$
	32	$A_g$	$T'_y + T''_z$
	25	$A_g$	$T''_x + T''_y + T''_z + R''_x$
	18	$B_g$	$T''_x + T''_y$

Tablica 28. Opažene i izračunate fononske frekvencije toluena C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>). T': R': molekule familije I; T'', R'': molekule familije II.

opažene [52]	izračunate	simetrija	opis koordinate
126	129	A <sub>g</sub>	R' <sub>z</sub> + R'' <sub>y</sub>
	127	B <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub> + R' <sub>z</sub>
	123	B <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub> + R' <sub>z</sub>
121	123	A <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub> + R' <sub>z</sub>
117	119	A <sub>g</sub>	R' <sub>z</sub> + R'' <sub>y</sub>
	112	B <sub>g</sub>	R' <sub>z</sub> + R'' <sub>y</sub> + R'' <sub>z</sub>
101	103	A <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
98	95	A <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
89	91	B <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>y</sub>
79	84	B <sub>g</sub>	R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
73	75	A <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>z</sub>
67	64	B <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
62	62	B <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + R' <sub>y</sub> + R'' <sub>x</sub> + R'' <sub>z</sub>
54	54	A <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + R' <sub>x</sub> + R'' <sub>x</sub>
	52	A <sub>g</sub>	T' <sub>x</sub> + T' <sub>y</sub> + T' <sub>z</sub>
	50	B <sub>g</sub>	T' <sub>z</sub>
47	49	B <sub>g</sub>	R' <sub>x</sub>
44	48	A <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + R' <sub>x</sub>
38	41	B <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub>
	41	A <sub>g</sub>	T'' <sub>y</sub>
35	32	B <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
31	31	A <sub>g</sub>	T' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
27	24	A <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub> + T'' <sub>z</sub>
19	17	B <sub>g</sub>	T'' <sub>x</sub> + T'' <sub>y</sub>

## 7.2 Dinamika rešetke $\text{CD}_3\text{NO}_2$ .



Tablica 29. Opažene i izračunate fononske frekvencije  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

opažene		izračunate		
Raman [52]	IC [59]	simetrija		
50	150	B <sub>3</sub>	144	T <sub>x</sub> + T <sub>z</sub> + R <sub>y</sub>
	141	B <sub>1</sub>	131	R <sub>y</sub>
127		B <sub>2</sub>	127	R <sub>y</sub> + R <sub>z</sub>
		A	124	T <sub>x</sub> + R <sub>y</sub>
113		B <sub>2</sub>	117	T <sub>x</sub> + T <sub>y</sub> + R <sub>y</sub>
	111	B <sub>3</sub>	111	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub> + R <sub>y</sub>
	101	B <sub>3</sub>	104	T <sub>y</sub> + T <sub>z</sub> + R <sub>y</sub>
98		A	100	R <sub>y</sub> + T <sub>x</sub>
	96	B <sub>1</sub>	98	T <sub>x</sub> + R <sub>x</sub>
95	93	B <sub>2</sub>	89	T <sub>z</sub> + R <sub>y</sub>
		A	86	T <sub>y</sub> + T <sub>z</sub> + R <sub>x</sub>
84		B <sub>1</sub>	83	T <sub>y</sub> + R <sub>z</sub>
74		B <sub>1</sub>	79	R <sub>z</sub>
		A	72	T <sub>x</sub> + T <sub>y</sub> + T <sub>z</sub>
67		B <sub>3</sub>	65	R <sub>z</sub>
63	60	B <sub>2</sub>	61	R <sub>x</sub> + R <sub>z</sub>
58		A	56	T <sub>y</sub> + R <sub>y</sub>
50	49	B <sub>1</sub>	54	T <sub>x</sub> + T <sub>z</sub> + R <sub>x</sub>
44		A	38	R <sub>z</sub>
	39	B <sub>3</sub>	34	R <sub>x</sub> + R <sub>z</sub>
		B <sub>3</sub>	22	T <sub>y</sub> + R <sub>x</sub>

## 8 Sažetak

Molekule s unutrašnjom rotacijom predstavljaju temeljni problem i model za analizu dinamike molekula od biološkog interesa, u kojima se pojavom vodikovih veza i nabiranja fleksibilnih prstenova vibracijski problem samo još usložnjava.

Izborom molekula nitrometana i toluena koje sadrže metilnu grupu koja je simetrični zvuk i čije je prijelaze unutrašnje rotacije moguće opaziti u Ramanovim niskofrekventnim spektrima učinjen je prvi korak u razumijevanju dinamike složenijih sistema s asimetričnim rotorima.

Pokazalo se da je Ramanova spektroskopija dobro sredstvo za ispitivanje visine barijere unutrašnje rotacije ako se mijere širine metilnih Ramanovih modova u ovisnosti o temperaturi. Također se Ramanovom spektroskopijom mogu izvrsno detektirati faze između kristalne i tekuće faze i to u intervalima užim od dva stupnja K.

## 9 Abstract

Molecules exhibiting internal rotation represent a fundamental problem as well as a model for analysis of the dynamics of biologically interesting molecules, where the appearance of hydrogen bonds and ring-puckering makes the vibrational problem even more complicated.

By choosing the nitromethane and toluene molecules which have methyl group (which is a symmetric top) and whose internal rotation transitions can be observed in low-frequency Raman spectra we have made the first necessary step towards better understanding of the more complicated situations where the asymmetric rotors perform large amplitude motions.

Raman spectroscopy is a good method for investigating the barrier height of a rotor in molecular crystal. If one chooses a proper band that is sensitive to the movement of some specific group of atoms and measures its bandwidth in the dependence on temperature, one can acquire an estimate of the barrier height for the rotation of that particular atomic group in the molecule. For nitromethane the barrier for internal rotation of methyl group was found to be  $193 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 80 \text{ cm}^{-1}$  less than accepted value found in the literature.

It has also been shown that Raman spectroscopy can be used to detect any possible mesophase into which a molecular crystal may change when heated, even if the temperature interval is as narrow as 2 K. In the case of nitromethane two plastic phases were detected in 237 K - 240 K interval below the melting point (241 K by Raman spectroscopy). In the case of toluene one plastic phase was found at 167 K.

## **10 Životopis**

Rođena sam 11. XII 1963. u Zagrebu, gdje sam 1982. završila Matematičko-informatički obrazovni centar i upisala studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF). Od 1984. do 1988. bila sam stipendist Zavoda za fiziku, energetiku i primjenu Instituta Ruđer Bošković (IRB). Diplomski rad s naslovom "Rotacijski i rotacijsko-vibracijski Ramanovi spektri malih molekula" izrađen u Laboratoriju za molekulsku fiziku IRB-a obranila sam 11. V 1988., a od 1. VI se zaposlila u istom laboratoriju kao mladi istraživač.

U jesen 1988. upisala sam Postdiplomski studij prirodnih znanosti iz područja fizike, smjer Atomska i molekulska fizika na PMF-u u Zagrebu. Rezultat trogodišnjeg studija bio je magistarski rad "Vibracije i fazni prijelazi diciklopropilacetilena" izrađen pod vodstvom Dr Krešimira Furića.

Od 1. VIII 1991. zaposlena sam u Laboratoriju za molekulsku fiziku kao znanstveni asistent. Do sada sam autor ili koautor jedanaest objavljenih znanstvenih radova, uglavnom iz područja vibracijske spektroskopije organskih molekula.

Udana sam i živim u Zagrebu.

## 11 Popis radova

1. S. Musić, Z. Bajs, K. Furić i V. Mohaček:  
Mössbauer and vibrational spectra of sodium borosilicate glasses containing europium or tin ions,  
*J. Mater. Sci. Lett.* **10** (1991) 889 - 892.
2. V. Mohaček i K. Furić:  
Vibrational analysis of some cyclopropyl derivatives,  
*J. Mol. Struct.* **266** (1992) 321 - 326.
3. K. Furić, V. Mohaček, M. Bonifačić i I. Štefanić:  
Raman spectroscopic study of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O water solutions of glycine,  
*J. Mol. Struct.* **267** (1992) 39 - 44.
4. V. Mohaček i K. Furić:  
Bose peak and vibrational bands in Raman spectra of sodium borosilicate glass,  
*Croat. Chem. Acta* **65**(1) (1992) 119 - 123.
5. S. Musić, K. Furić, Z. Bajs i V. Mohaček:  
Spectroscopic characterization of alkali borosilicate glasses containing tin ions,  
*J. Mater. Sci.* **27** (1992) 5269 - 5275.
6. V. Mohaček, K. Furić, M. Dakkouri i M. Grosser:  
Stable and metastable solid phases of dicyclopropylacetylene,  
*J. Phys. Chem.* **96** (1992) 11042 - 11047.
7. K. Furić, V. Mohaček and M. Mamić:  
Methanol in matrix isolated, vapour and liquid phase: Raman spectroscopic study,  
*Spectrochim. Acta* **49A**(13/14) (1993) 2081 - 2087.
8. K. Furić, M. Ivanda, J. Kučar-Kopić i V. Mohaček:  
Remarkable increase of organic particles in the atmosphere above Croatia,  
*Spectrochim. Acta* **50A**(13/14) (1994) 449 - 462.
9. S. Musić, M. Gotić, S. Popović, K. Furić i V. Mohaček:  
Structural properties of lead vanadate glasses containing La<sup>3+</sup> or Fe<sup>3+</sup> ions,  
*J. Mater. Sci.* **29** (1994) 1227 - 1232.

10. V. Mohaček Grošev, H. W. Schrötter i J. Jonuscheit:  
Vibrational contribution to the internal rotation potential of toluene  
and nitromethane,  
*J. Raman Spectrosc.* **26** (1995) 137 - 147.
11. Th. S. Bican, H. W. Schrötter i V. Mohaček Grošev:  
The Raman Spectrum of Toluene Vapour,  
*J. Raman Spectrosc.* **26** (1995) 787 - 790.

## Popis literatury

- [1] G. O. Sørensen and T. Pedersen, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Volume 23, 219-236.
- [2] W. A. Kreiner, H. D. Rudolph, B. T. Tan, J. Mol. Spectrosc. **48** (1973) 86.
- [3] C. Eckart, Phys. Rev. **47** (1935) 552.
- [4] A. Sayvetz, J. Chem. Phys. **7**(6) (1939) 383.
- [5] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, "Molecular Vibrations", Dover Publications, New York 1980.
- [6] V. Mohaček Grošev, H.W. Schroetter and J. Jonuscheit, J. Raman Spectrosc. **26** (1995) 137.
- [7] Th. S. Bican, H.W. Schroetter and V. Mohaček Grošev, J. Raman Spectrosc. **26** (1995) (u tisku).
- [8] H. Frunder, L. Matziol, H. Finsterhölzl, A. Beckmann and H.W. Schrötter, J. Raman Spectrosc. **17** 143 (1986).
- [9] M. Schopp, H. W. Schrötter and N. Douklia, Appl. Spectrosc. **44** 562 (1990).
- [10] J. W. Fleming and C. N. Banwell, J. Mol. Spectrosc. **31** 378 (1969).
- [11] P. R. Bunker, "Molecular Symmetry and Spectroscopy", Academic Press 1979.
- [12] J. K. Wilmshurst and H. J. Bernstein, Can. J. Chem. **35** 911 (1957).
- [13] N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange and M. L. Josien, Spectrochim. Acta **16A** 106 (1960).
- [14] C. La Lau and R. G. Snyder, Spectrochim. Acta **27A** 2073 (1971).
- [15] A. B. Dempster, D. B. Powell and N. Sheppard, Spectrochim. Acta **31A** 245 (1975).
- [16] J. A. Draeger, Spectrochim. Acta **41A**(4) 607 (1985).
- [17] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille and R. Fourme, J. Chim. Phys. Chim. Phys. Biol. **74** 68 (1977).

- [18] J. H. Schachtschneider and F. S. Martiner: Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules V and VI, Shell Company Tech. Report Nos 57 - 65 and 231 - 64, Emeryville CA 1964 .
- [19] G. Varsányi: Asignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973.
- [20] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, Z. Naturforsch. **22a** (1967) 940.
- [21] D. Cavagnat and J. Lascombe, J. Mol. Spectrosc. **92** 141 (1982).
- [22] S. F. Trevino, E. Prince and C. R. Hubbard, J. Chem. Phys. **73**(6) 2996 (1980).
- [23] F. James , M. Roos, Comp. Phys. Commun. **10** (1975) 343.
- [24] D. C. McKean and R. A. Watt, J. Mol. Spectrosc. **61** 184 (1976).
- [25] D. Gorse, D. Cavagnat, M. Pesquer and C. Laponge, em J. Phys. Chem **97** 4262 (1993).
- [26] J. T. Hougen, Can. J. Phys. **42** (1964) 1920.
- [27] Tables relating to Mathieu functions, Columbia University Press 1951.
- [28] D. R. Herschbach, Tables for the Internal Rotation Problem, Department of Chemistry, Harvard University 1957.
- [29] A. Hüller, D. M. Kroll, J. Chem. Phys. **63**(10) (1975) 4495.
- [30] C. C. Lin J. D. Swalen, Rev Mod. Phys **31**(4) (1959) 841.
- [31] J. E. Wollrab: Rotational Spectra and Rotational Structure, Academic Press 1967.
- [32] P. Groner, R. D. Johnson, J. R. Durig, J. Mol. Struct. **142** (1986) 263.
- [33] I. S. Gradstein, I. M. Ryshik, Tables, Verlag Harri Deutsch 1981, Vol 1. str. 533, 534.
- [34] J. D. Kemp, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 276.
- [35] E. F. Westrum Jr, J. A. McCullough, Thermodynamics of Crystals in "Physics and Chemistry of Organic Solid State", eds. D. Fox, M. M. Labes and A. Weissberger, John Wiley 1965.

- [36] J. G. Powles, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1695.
- [37] E. O. Stejskal, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 388.
- [38] J. H. Colwell, E. K. Gill, J. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3144.
- [39] J. Haupt, W. Müller-Warmuth, *Z. Naturforsch.* **24a** (1969) 1066.
- [40] J. Haupt, *Z. Naturforsch.* **26a** (1971) 1578.
- [41] W. Müller-Warmuth, R. Schüler, M. Prager, A. Kollmar, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2382.
- [42] W. Press: "Single Particle Rotation in Molecular Crystals", Springer Tracts in Modern Physics Vol 92, Springer Verlag 1981.
- [43] T. Springer: Quasielastic neutron scattering for the investigation of the diffusive motions in solids and liquids, Ch. 7 in "Rotationsl Diffusion in Molecular Solids", Springer Tracts in Modern Physics Vol 64, 1974.
- [44] R. K. Thomas: Inelastic and quasielastic neutron scattering spectroscopy, Ch. 6 in Molecular Spectroscopy Vol 6, Special Periodical Reports of the Chemical Society 1979.
- [45] V. Mohaček, K. Furić, M. Dakkouri, M. Grosser. *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 11042.
- [46] G. S. Pawley, *Phys. Stat. Sol.* **49b** (1972) 475.
- [47] D. Kirin, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 9123.
- [48] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chim. Phys.* **74** (1977) 68.
- [49] A. Defrain, M. Dupont, M. Jamet, N. Trong Linh, *C. R. Acad. Sci.* **267** (1968) 1642.
- [50] D. Cavagnat, J. C. Cornut, *J. Chim. Phys.* **76** (10) (1979) 975.
- [51] M. Prager, M. Monkenbusch, R. M. Ibberson, W. F. David, D. Cavagnat, *J. Chem. Phys.* **98**(7) (1993) 9653.
- [52] D. Cavagnat, J. Lascombe, J. C. Lassegues, A. J. Horsewill, A. Heidemann, J. B. Suck, *J. Physique* **45** (1984) 97.
- [53] D. Williams, *J. Chem. Phys.* **47**(11) (1967) 4680.

- [54] A. Novak, Croat. Chem. Acta **61**(2) (1988) 213.
- [55] S. F. Trevino, E. Prince, C. R. Hubbard, J. Chem. Phys. **73**(6) (1980) 2996.
- [56] J. Caillet, P. Claverie, Acta Crystallogr. A **31** (1975) 448.
- [57] D. Cavagnat, M. Pesquer, J. Phys. Chem. **90** (1986) 3289.
- [58] B. M. Rice, S. F. Trevino, J. Chem. Phys. **94**(11) (1991) 7478.
- [59] D. A. Prystupa, A. Anderson, B. H. Torrie, J. Raman Spectrosc. **20** (1989) 345.
- [60] D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, I. S. Anderson, S. F. Trevino, Phys. Rev. Lett. **54**(3) (1985) 193.
- [61] K. V. Mirskaja, V. V. Naučitelj, Kristalografiya **17** (1972) 73.
- [62] A. Gavezzotti, M. Simonetta, Chem. Rev. **82**(1) (1982) 1.
- [63] A. V. Rakov, Opt. Spektrosk. **7**(2) (1959) 128.
- [64] A. B. Remizov, R. H. Musajakaeva, Opt. Spektrosk. **38** (1975) 226.
- [65] F. J. Bartoli, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **56**(1) (1972) 413.
- [66] L. A. Nafie, W. L. PPeticolas, J. Chem. Phys. **57**(8) (1972) 3145.
- [67] A. Hüller, Z. Physik B **36** (1980) 215.
- [68] A. C. Hewson, J. Phys. C Solid State Phys. **15** (1982) 3841, *ibid* **15** (1982) 3855.
- [69] S. Clough, A. Heidemann, A. J. Horsewill, J. D. Lewis, M. N. Paley, J. Phys. C Solid State Phys. **15** (1982) L525.
- [70] D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough J. Phys. C Solid State Phys. **19** (1986) 6665.
- [71] D. van der Putten, G. Diezemann, K. Hartmann, H. Sillescu, J. Chem. Phys. **96**(3) (1992) 1748.
- [72] S. F. Trevino, W. H. Rymes, J. Chem. Phys. **73**(6) (1980) 3001.
- [73] O. Lehmann, Z. phys. Chem. **4** (1889) 462.
- [74] S. Chandrasekhar: Liquid Crystals, Cambridge University Press 1992.

- [75] J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids* **18** (1961) 1.
- [76] N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley, *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1978.
- [77] E. B. Sirota, D. M. Singer, *J. Chem. Phys.* **101**(12) (1994) 10873.
- [78] J. A. Pople, F. E. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**(1) (1961) 28.
- [79] F. E. Karasz, J. A. Pople, *J. Phys. Chem. Solids*, **20**(3-4) (1961) 294.
- [80] J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A* **170** (1939) 464.
- [81] L. M. Amzel, L. N. Becka, *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 521.
- [82] S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10** (1970) 337.
- [83] S. Chandrasekhar, R. Shashidhar, N. Tara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12** (1971) 245.
- [84] R. Haffmans, I. W. Larkin, *J. Chem. Soc Faraday Trans. II* **68** (1972) 1729.
- [85] J. L. Sauvajol, *J. Chim. Phys.* **82**(2-3) (1985) 219.
- [86] H. Gharbi, J. L. Sauvajol, H. Fontaine, M. More, *J. Raman Spectrosc.* **16**(2) (1985) 79.

## **Podaci o disertaciji**

### **I Autor**

Ime i prezime	Vlasta Mohaček Grošev
Datum i mjesto rođenja	11. XII 1963. Zagreb
Naziv, mjesto i datum završetka srednje škole	MIOC, Zagreb 1982.
Naziv fakulteta i datum završetka nastave II stupnja	Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, dipl. 1988, magist. 1991.
Sadašnje zaposlenje	znanstveni asistent Institut Ruder Bošković, Zagreb

### **II Disertacija**

Naslov	Vibracijska dinamika molekula s unutrašnjom rotacijom na niskim temperaturama
Broj stranica, slika, tablica i bibliografskih podataka	97, 42, 29 86
Ustanova i mjesto gdje je rad izrađen	Institut Ruder Bošković, Zagreb
Znanstvena disciplina iz koje je postignut akademski stupanj	fizika
Voditelj rada	Dr. Krešimir Furić viši znanstveni suradnik
Ustanova gdje je rad obranjen	Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu

## Ocjena i obrana

Datum prijave teme:	19. XII 1994.
Datum predaje rada:	13. IX 1995.
Datum sjednice na kojoj je disertacija prihvaćena:	<i>Dr. B. Rakvin</i>
Sastav komisije koja je rad ocijenila:	Prof. Dr. S. Barišić, Dr. K. Furić Dr. D. Kirin
Datum obrane rada:	
Sastav komisije pred kojom je rad obranjen:	Prof. Dr. A. Dulčić, Prof. Dr. S. Barišić Dr. K. Furić
Datum promocije:	



## Ocjena i obrana

Datum prijave teme:	19. XII 1994.
Datum predaje rada:	13. IX 1995.
Datum sjednice na kojoj je disertacija prihvaćena:	
Sastav komisije koja je rad ocijenila:	Prof. Dr. S. Barišić, Dr. K. Furić Dr. D. Kirin
Datum obrane rada:	<i>B. RAKVIN</i>
Sastav komisije pred kojom je rad obranjen:	Prof. Dr. A. Dulčić, Prof. Dr. S. Barišić Dr. K. Furić
Datum promocije:	