

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENA KEMIJA

Viktorija Vutmej

**VIBRACIJSKA DINAMIKA I STRUKTURA MOLEKULE
1,2 PROPANDIOLA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Vladimir Dananić, izv. prof.

Članovi ispitne komisije:

Dr. sc. Vladimir Dananić, izv. prof.

Dr. sc. Vesna Volovšek, prof.

Dr.sc. Vlasta Mohaček Grošev

Zagreb, rujan 2014

Zahvaljujem prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na
predloženoj temi, mentorstvu i podršci pri izradi
diplomskog rada.

SAŽETAK

Spektroskopija se u najširem smislu riječi bavi istraživanjima energetske nivoa u atomima, molekulama, kristalima i sl. Molekule, za razliku od atoma uz elektronske energetske nivoe posjeduju dodatne stupnjeve slobode, a to su molekulske vibracije i rotacije. Molekula može rotirati u prostoru i u skladu s kvantnom mehanikom energetski nivoi su diskretni i ovise o tzv. rotacijskom kvantnom broju J .

Atomi unutar molekule su povezani kemijskim vezama koje nisu krute već se mogu smatrati oprugama koje omogućavaju da atomi izvode oscilacije oko ravnotežnog položaja. Molekulske vibracije su opisane vibracijskim kvantnim brojem ν . Molekula može apsorbirati upadno elektromagnetsko zračenje i prijeći u pobuđeno vibracijsko ili rotacijsko stanje. Spektroskopska istraživanja prijelaza među raznim rotacijskim ili vibracijskim nivoima pokrivaju vrlo široko spektralno područje od vidljivog do dalekog infracrvenog i mikrovalnog područja frekvencija, tj. valne duljine elektromagnetskog zračenja od 400 nm do nekoliko centimetara. Zbog širine spektralnog područja eksperimentalne su tehnike u vibracijskoj i rotacijskoj spektroskopiji vrlo različite po svojoj prirodi.

Osnovni zadatak spektroskopije je detekcija apsorbiranog, emitiranog ili raspršenog elektromagnetskog zračenja. Zbog toga svaki spektroskopski uređaj u pravilu ima tri bitna elementa: izvor elektromagnetskog zračenja, uređaj za disperziju (razlaganje) zračenja i detektor zračenja. Disperzijski elementi za analizu (razlaganje) zračenja su spektrografi, monokromatori i interferometri. Detektori elektromagnetskog zračenja u spektroskopiji su: ljudsko oko, fotografska ploča, fotomultiplikatori i danas najsavršeniji detektori elektromagnetskog zračenja tzv. CCD (charge-coupled

devices) detektori koji nalaze primjenu u najrazličitijim područjima znanosti i tehnologije od video kamera do spektrometara i teleskopa. Razvoj računala kao i povezivanje spektroskopskih instrumenata s mikroskopom omogućio je u novije vrijeme razvoj vrlo složenih spektroskopskih metoda za analizu spektara u dvije dimenzije i na osnovu toga tzv. "imaging" tehnika. Pomoću ovih spektroskopskih metoda moguće je praćenje raspodjele neke supstance na površini ili po volumenu promatranog uzorka.

Spektroskopska istraživanja molekula imaju za cilj, prije svega, upoznavanje strukture i građe molekula. Dobro poznavanje vibracijskih i rotacijskih spektara neke molekule omogućava nam identifikaciju molekula u industrijskim procesima i okolišu. Svaka supstanca karakterizirana je svojim vibracijskim ili rotacijskim spektrom i on predstavlja na neki način njezin "otisak prsta", koji je identificiran ma gdje se nalazio.

Instrumenti zasnovani na metodama vibracijske spektroskopije omogućuju danas između ostalog kontrolu proizvodnje u kemijskoj i farmaceutskoj industriji kao i u industriji poluvodiča. U mnogim "high tech" industrijama upotrebljavaju se metode vibracijske spektroskopije, pa se tako kvaliteta tankog sloja ugljika na površini magnetskog tvrdog diska kontrolira uz pomoć vibracijske spektroskopije. Moderni spektroskopski uređaji postaju svakim danom kompaktniji, univerzalniji, brži i pouzdaniji, a često i jeftiniji. Moderne spektroskopske tehnike napuštaju klasičnu "točkastu" spektroskopiju i prelaze na metode oslikavanja uzorka dajući time metodama vibracijske i rotacijske spektroskopije novi zamah i mogućnost vrlo široke primjene u raznim područjima ljudske djelatnosti.

Ključne riječi: 1,2 propandiol, vibracijski spektri, konformacije, Raman spektroskopija

ABSTRACT

Spectroscopy in the broadest sense of the word engaged in the research of energy levels in atoms, molecules, crystals and the like. Molecules, unlike atoms with electron energy levels possess additional degrees of freedom, namely the molecular vibration and rotation. The molecule can be rotated in space and in accordance with quantum mechanics the energy levels are discrete and depend on so-called rotational quantum number J .

The atoms within the molecule are linked by chemical bonds that are not rigid but may be considered as springs which allow atoms perform oscillations around its equilibrium position. The molecular vibrations are described vibrational quantum number. The molecule can absorb incoming electromagnetic radiation and move to an excited vibrational or rotational state. Spectroscopic studies of transition between different rotational or vibrational levels cover a very broad spectral range from the visible to the far infrared and microwave frequency ranges, ie. Wavelength of electromagnetic radiation from 400 nm to a few centimeters. Due to the width of the spectral areas of experimental techniques in vibrational and rotational spectroscopy is very different in nature.

The main task of spectroscopy detection is absorbed, emitted or scattered electromagnetic radiation on or in the studied system. Therefore, each spectroscopic device typically has three essential elements: a source of electromagnetic radiation dispersal device (decomposition) radiation and a radiation detector. Dispersion elements for analysis (decomposition) of radiation are spectrographs, monochromator interferometers. Detectors of electromagnetic radiation in spectroscopy are: the human eye, photographic plates, photomultiplier and today

most perfect detectors of electromagnetic radiation called. CCD (charge-coupled devices) detectors that are used in various fields of science and technology of video cameras to spectrometers and telescopes. The development of computers and the connection of spectroscopic instruments with a microscope has in recent years the development of highly complex spectroscopic methods for the analysis of spectra in two dimensions and on the basis of the so-called. "imaging" technique. With these spectroscopic methods it is possible to monitor the distribution of a substance on the surface or by volume of the sample.

Spectroscopic studies of molecules aimed primarily exploring the structure and configuration of the molecule. Good knowledge of the vibrational and rotational spectra of a molecule allows us to identify molecules in industrial processes and the environment. Each substance is characterized by its vibrational or rotational spectrum and it represents a way of its "fingerprint", which is identified wherever you are.

Instruments based on the methods of vibrational spectroscopy allow today among other production control in the chemical and pharmaceutical industries as well as in the semiconductor industry. In many "high tech" industries used methods of vibrational spectroscopy, so that the quality of a thin layer of carbon on the surface of a magnetic hard disk is controlled by means of vibrational spectroscopy. Modern spectroscopic devices are becoming every day more compact, universal, faster and more reliable, and often cheaper. Modern spectroscopic techniques leave the classic "dotted" Spectroscopy and transferred to the imaging methods of sample thus giving the methods of vibrational and rotational spectroscopy new momentum and the possibility of a very wide range of applications in various fields of human activity.

Keywords: 1,2 propanediol, vibrational spectra, conformation, Raman spectroscopy

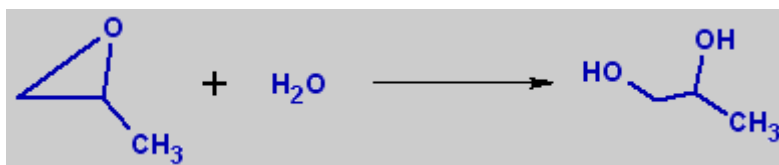
SADRŽAJ

1.0. UVOD	1
2.0. OPĆI DIO.....	2
2.1. KEMIJSKA STRUKTURA I SVOJSTVA	2
2.2. PRIMJENA I DOPUŠTENA UPOTREBA 1,2 PROPANDIOLA.....	4
2.3. VIBRACIJSKA DINAMIKA.....	4
2.4. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA	6
2.4.1. Harmonički oscilator	7
2.4.2. Anharmonički oscilator	9
2.4.3. Usporedba Morseovog i harmoničkog oscilatora	10
2.4.4. Dunhamov oscilator	11
2.5. VIBRACIJSKI PRIJELAZI I REGISTRACIJA U IR I RAMAN SPEKTRU	12
2.6. ROTACIJSKA STRUKTURA	14
2.7. VIBRACIJSKO-ROTACIJSKI PRIJELAZI	17
2.8. SPEKTROSKOPIJA INFRACRVENOG ZRAČENJA	18
2.9. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA.....	19
2.9.1. Rayleighovo raspršenje	21
2.9.2. Ramanovo raspršenje	22
2.9.2.1. Teorija Ramanovog efekta	23
3.0. EKSPERIMENTALNI DIO	25

3.1. SKALIRANJE.....	26
4.0. REZULTATI I RASPRAVA.....	29
4.1. IZGLED I KONFORMACIJSKE ANALIZE RAMANOVOG SPEKTRA 1,2 PROPANDIOLA	29
5.0. ZAKLJUČAK.....	36
6.0. LITERATURA.....	38

1.0. UVOD

1,2 Propandiol ($C_3H_8O_2$) je poznat kao propilen glikol. Bezbojan je, viskozan, bez mirisa, blago slatkastog okusa, te je vrlo higroskopna tekućina. 1,2 Propandiol je dvoatomni alkohol. Može se miješati s vodom, metanolom, etanolom, acetonom, dietil eterom i kloroformom. Molekula 1,2 propandiola sadrži kiralni atom ugljika C2. Industrijski 1,2 propandiol je racemična smjesa. Čisti optički izomeri mogu se dobiti hidratacijom čistog (D) ili (L) propilen oksida. Reagira s propilen oksidom kako bi se dobile smjese di-, tri-, tetra polipropilen glikola. Prinos proizvoda ovisi o omjeru reagenasa i reakcijskih uvjeta.



Slika 1. Hidroliza propilen oksida u propilen glikol

Glavna industrijska metoda za propilen glikol sintezu je hidratacija propilen oksida. Katalitički proces odvija na 150-180 ° C i 1.5-1.8 MPa u nazočnosti ion-izmjenjivačke smole i male količine sumporne kiseline ili lužine. Konačni proizvod sadrži 20% 1,2-propandiola i 1,5% dipropilenglikola i male količine ostalih polipropilen glikola^[1]. Spoj se ponekad naziva α -propilen glikol kako bi se razlikovao od izomera propan-1,3-diol (β -propilen-glikol)^[2].

Propilenglikol je klasificiran kao „Gras“ od strane američke Agencije za hranu i lijekove, što znači općenito priznat kao siguran za korištenje u hrani i kozmetici. Nema štetnosti na zdravlje^[3].

Eksperimentalnu osnovu istraživanja čine vibracijske spektroskopije, Ramanova i infracrvena. Fizikalna svojstva materijala mijenjaju pod utjecajem vanjskih parametara: temperature, tlaka, naprezanja, starenja, udjela aditiva, te nam omogućuje razumijevanje ponašanja materijala^[4].

Precizno predviđanje vibracijskih spektara (pri čemu se misli na frekvencije i intenzitete) predstavlja jedan od najzahtjevnijih testova kvantno-kemijskih metoda izračuna elektronske strukture. S druge strane istraživanje vibracijske dinamike omogućuje dodatni uvid u čitav niz različitih svojstava sustava, tako da je točno predviđanje vibracijske dinamike veliki izazov za moderne metode^[5].

2.0. OPĆI DIO

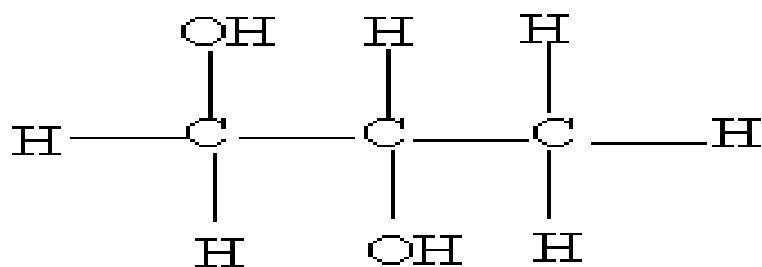
2.1. KEMIJSKA STRUKTURA I SVOJSTVA ^[6]

Kemijski naziv: Propilen glikol

CAS : 57-55-6

Sinonimi: 1,2-Propandiol

Kemijska formula: $C_3H_8O_2$



Slika 2. Strukturna formula 1,2 propandiola

Tablica 1. Fizikalno-kemijska svojstva 1,2 propandiola

PARAMETAR	VRIJEDNOST
Molekularna težina (g/mol)	76.10
Točka vrelišta, 101.3 kPa (1 atm)	187.4 °C
Raspon destilacije, 101.3 kPa (1 atm)	186-189 °C
Tlak pare, 20 °C	0.011 kPa
Tlak pare, 25 °C	0.017 kPa
Točka hlađenja	-57 °C
Specifična težina 20/20 °C	1.04
Indeks refrakcije $n_{20/D}$, 20 °C	1.4310 - 1.4330
Dinamički viskoznost, 25 °C	48.6 (mPs)
Toplina, 25 °C – površinska	2.51 J/(g°K)
Napetost, 25 °C	36 mN/m
Točka zapaljivosti - u zatvorenoj posudi	103 °C
Temperatura samozapaljenja	371 °C
Toplinska vodljivost, 25 °C	0.2061 W/(m°K)
Električna vodljivost, 25 °C	10 micro S/m
Toplina isparavanja, 25 °C	67 J/mol

2.2. PRIMJENA I DOPUŠTENA UPOTREBA 1,2 PROPANDIOLA

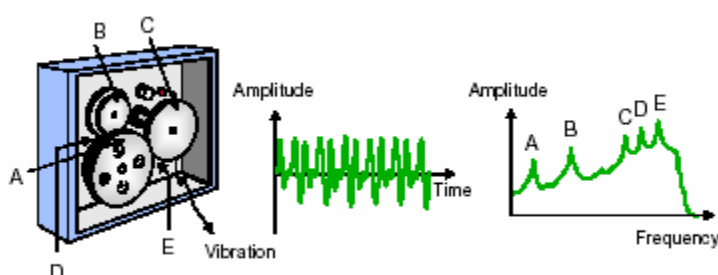
Širom svijeta, 1,2 propandiol se koristi za proizvodnju nezasićenih poliesterskih smola. 1999 god. USA je proizveo 500,000 tona (oko 400,000 tona se koristi). 1,2 Propandiol, uglavnom se koristi kao otapalo i industrijski kao antifriz, jer je topiv u vodi i organskim materijalima. Higroskopna svojstva se koriste u hrani za zadržavanje vlage, te kao konzervansi. 1,2-propandiol je odobren i kao aditiv u hrani, koristi se kod pekarskih proizvoda. Koristi se u kozmetici, kao otapalo u farmaceutskim pripravcima. Tvar se koristi kao plastifikator u materijalima koji dolaze u kontakt s hranom. Koristi se još i u duhanskim proizvodima^[7]. Spriječava isušivanje, nalazi se u tvarima za poliranje, te je pomoćna tvar u procesu proizvodnje (tvari za otapanje i ekstrakciju). Zbog svog je okusa popularan u proizvodnji dječjih lijekova. Dopusštena razina upotrebe iznosi 25 mg po kilogramu tjelesne mase^[8].

Propandiol se jako brzo raspada u okolišu, za dan ili dva odlazeći u zrak, a za tjedan dana u vodu i zemlju. Ne zaostaje u životinjskim organizmima i nije otrovan za vodene organizme osim u jako velikim količinama. Međutim, njegovo je spaljivanje opasno zato što ispušta otrovne pare^[9].

2.3. VIBRACIJSKA DINAMIKA

Razlaganje vibracijskog signala u pojedinačne frekvencijske komponente naziva se frekvencijska analiza. Ova tehnika smatra se osnovom vibracijske analize. Grafički prikaz nivoa vibracija u funkciji frekvencije naziva se frekvencijski spektar ili

spektrogram. Frekvencijski spektar u mnogim slučajevima daje detaljnu informaciju o nekom izvoru, koja ne bi mogla biti dobivena iz vremenskog signala. Primjer pokazuje mjerenje i frekvencijsku analizu vibracijskog signala mjerenog na kućištu prenosnika. Frekvencijski spektar daje informaciju o nivou vibracije prouzrokovane rotacijom dijelova i sprezanjem zupčanika, stoga predstavlja značajnu pomoć u identifikaciji izvora povećanih ili neželjenih vibracija iz tog ili nekog drugog izvora.



Slika 3. Vibracijski signal u vremenskom i frekvencijskoj domeni

U inženjerskoj praksi poznato je da se mjerenje vibracija obično izvodi uz određene kompromise. Bilo bi dobro kada bi se mogla direktno mjeriti sila koja uzrokuje vibracije, ali to je praktično nemoguće. Međutim, moguće je mjeriti rezultat djelovanja sile, a to su vibracije. Vibracijski spektar, pa čak i sveukupni nivo, je indirektno povezan sa spektrom sile i njegovim ukupnim nivoom, pri čemu je veza ostvarena preko tzv. funkcije "pokretljivosti sistema" (mobility function). Dijagram pokazuje interesantan fenomen funkcije "pokretljivosti" mehaničkog sistema. Spektar sile sadrži dominantan vrh na određenoj frekvenciji. Međutim, zbog toga što "pokretljivost" sistema ima "antirezonanciju" na toj frekvenciji, vibracijski spektar ne sadrži značajan vrh na toj frekvenciji. To pokazuje da ne trebamo biti zainteresirani samo za najveće vrhove u frekvencijskom spektru^[10].

2.4. VIBRACIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Vibracijska spektroskopija je grana spektroskopije koja proučava spektre, koji su uzrokovani vibracijama molekula. To obuhvaća infracrvenu spektroskopiju i Ramanovu spektroskopiju. Za razliku od vibracija makroskopskih tijela, molekulske su vibracije kvantizirane. Molekula može vibrirati točno određenim amplitudama, koje odgovaraju vibracijskim energijskim razinama. Spektroskopski prijelaz se može dogoditi jedino ako je energija apsorbiranog ili emitiranog fotona jednaka razlici dviju vibracijskih energijskih razina (Bohrov postulat), odnosno ako je razlika energija raspršenog i dolazećeg fotona jednaka razlici energijskih razina. Ukoliko vibracija molekule mijenja njezin dipolni moment utoliko će sprezanje promijenjivoga električnog polja s dipolnim momentom utjecati na apsorpciju i emisiju zračenja. Takva vibracija će biti aktivna u infracrvenom spektru. Vibracija će biti aktivna u Ramanovom spektru ako vibracija uzrokuje promjenu polarizabilnosti molekule. Elektromagnetsko se zračenje može sprežati i s ostalim električnim momentima (kvadrupolnim, oktupolnim itd.) kao i s magnetskim dipolnim, kvadrupolnim i momentima višeg reda. No, ta su sprežanja najčešće vrlo slaba u usporedbi sa spregom električnog polja i električnog dipolnog momenta. Mjerenje vibracija povezanih sa tim, ostalim sprežanjima iznimno je zahtjevno i teško.

Molekule se, kao što je gore objašnjeno, ne ponašaju kao makroskopski objekti. Energijske razine molekule, moguće je dobiti rješavanjem Schrödingerove jednačbe. Potencijalna energija $U(r)$, koja se uvrsti u Schrödingerovu jednačbu, najčešće je centralnosimetrična, što znači da ovisi samo o udaljenosti $r > 0$ između molekula, a ne o njihovim prostornim orijentacijama. Smatramo da funkcija $U(r)$ ima

barem jedan minimum i da je ograničena odozdo. Pretpostavljamo da se funkcija $U(r)$, kojoj se minimum nalazi u točki $r_0 > 0$, može razviti u Taylorov red:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots \quad (1)$$

Schrödingerova jednačba s ovako zadanim potencijalom se ne može analitički riješiti, pa se često pribjegava aproksimacijama. Prvi član: $U(r_0)$ opisuje nultočku energije i može se staviti na nulu. Drugi član: $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} (r - r_0)$ je gradijent potencijala.

S obzirom da molekula vibrira oko ravnotežnog položaja, drugi član mora biti jednak nuli (u ravnoteži, molekula je u minimumu potencijala, pa je gradijent jednak nuli). Najniža netrivialna aproksimacija sastoji se u zanemarivanju sviju članova u desnoj strani jednačbe (1), osim trećeg. To se naziva harmoničkom aproksimacijom. Rješenja Schrödingerove jednačbe s takvom potencijalnom energijom opisuju valne funkcije i energijske razine kvantnomehaničkog harmoničkog oscilatora.

2.4.1. HARMONIČKI OSCILATOR

Derivacija potencijala u prethodnoj jednačbi je konstanta koja ovisi o čvrstoći sustava koji vibrira. Potencijal u kojem se gibaju mase (atomi) može se jednostavno zapisati:

$$U(x) = k(r - r_0)^2 \quad (2)$$

Rješavanjem jednačbi gibanja za dani potencijal, dobiva se klasična frekvencija:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

gdje je μ reducirana masa atoma koji titraju. Kako je gore rečeno, molekule se ne ponašaju kao makroskopski objekti, pa je za opis vibracijskog gibanja potrebno primijeniti kvantnu mehaniku. Kao rješenje Schrödingerove jednadžbe dobivaju se diskretne energijske razine; vibracijski term je:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

gdje je v vibracijski kvantni broj. Vibracijski kvantni broj može biti bilo koji pozitivni cijeli broj, uključujući i nulu: $v = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Iz prethodne jednadžbe je primjetljivo da je u nultoj vibracijskoj razini, energija različita od nule. Čak i u najnižem vibracijskom stanju, molekula vibrira i ne može izgubiti tu energiju vibracije. Ta energija se naziva energija nulte točke (eng. zero point energy):

$$E_{ZPE} = \frac{hc\omega_e}{2} \quad (5)$$

Budući da kvant elektromagnetskoga zračenja, foton, osim energije ima kutnu količinu gibanja, tj. spin 1, prijelazi između određenih energetske razine oscilatora ne će biti mogući ni onda kada je energija očuvana. Mora, naime, biti očuvana ukupna kutna količina gibanja, tj. ukupni spin. Dopušteni su prijelazi uvijetovani zakonima očuvanja sviju relativnih veličina, a ne samo energije. To se izražava tzv. izbornim pravilima. Izborno pravilo za vibracijski prijelaz harmoničkog oscilatora je $\Delta v = \pm 1$. Iz toga se može izračunati energija fotona:

$$E = \Delta G = hc\omega_e \quad (6)$$

Kako je razlika između svih susjednih energijskih razina jednaka za sve energijske razine, jedan harmonički oscilator može dati samo jednu liniju u spektru.

2.4.2. ANHARMONIČKI OSCILATOR

Molekule nisu harmonički oscilatori. Philip M. Morse je dao puno bolji potencijal koji opisuje gibanja atoma unutar molekule. Morseov potencijal vrlo dobro opisuje produljivanje i skraćivanje veze između dvaju atoma:

$$U(x) = D_e[1 - e^{-\beta(x-x_0)}]^2 \quad (7)$$

Schrödingerova jednačba za gibanje u Morseovom potencijalu se može egzaktno riješiti; kao rezultat se dobivaju termovi za anharmonički oscilator^[11]:

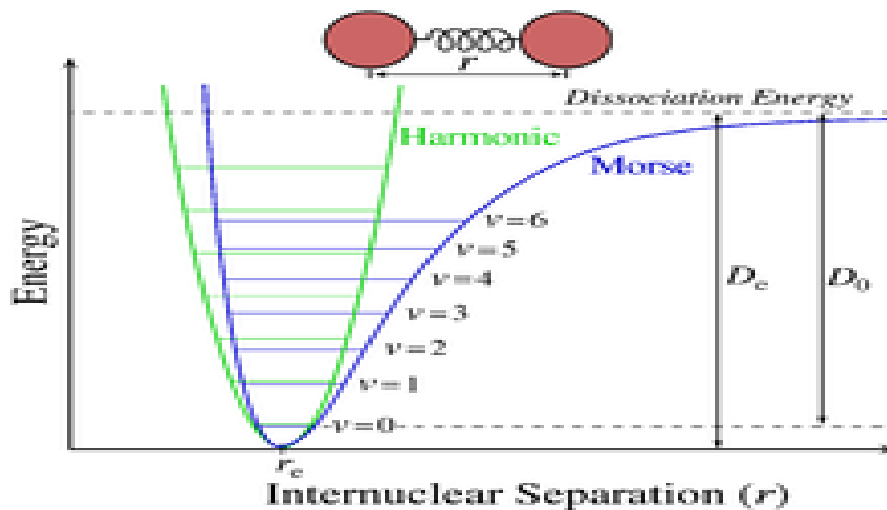
$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (8)$$

2.4.3. USPOREDBA MORSEOVOG I HARMONIČKOG OSCILATORA

Izborna pravila za Morseov oscilator dopuštaju i druge prijelaze: $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Prijelazi s većim Δv su manje vjerojatni i daju spektralne linije (vrpce) manjeg intenziteta. Prijelazi $\Delta v = \pm 2, \Delta v = \pm 3, \dots$ se nazivaju overtonovi. Prijelazi $2 \leftarrow 1, 3 \leftarrow 2, \dots$ se ne poklapaju s prijelazom $1 \leftarrow 0$, kao kod harmoničkog oscilatora, već se, u spektru vide kao odvojene linije. Ovi prijelazi se nazivaju vrući prijelazi, jer intenzitet njihovih spektralnih linija (vrpci) jako ovisi o temperaturi. Razlike susjednih energijskih razina se smanjuju, kako se vibracijski kvantni broj v povećava, sve dok ta razlika ne postane nula. Ta energijska razina je i zadnja jer se sustav s energijom višom od najviše energijske razine raspada. Morseov oscilator može opisati disocijaciju molekula. Vrijednost D_e je zapravo disocijacijska energija anharmoničkog oscilatora iz ishodišta energije (zanemarujući energiju nulte točke). Maksimalna vibracijska energija Morseovog oscilatora se može izračunati po formuli:

$$v_{max} = \frac{1}{2x_e} - 1 \quad (9)$$

Razlika u energijama između harmoničkog oscilatora i Morseovog oscilatora je mala, kada su i vibracijski kvantni brojevi mali. Kod velikih vibracijskih kvantnih brojeva, harmonička aproksimacija pokazuje znatna odstupanja. Kako se molekule pri sobnim temperaturama, nalaze u najnižim vibracijskim stanjima, harmonički oscilator je opravdana aproksimacija i često se koristi^[12].



Slika 4. Usporedba Morseovog i harmoničkog oscilatora

2.4.4 DUNHAMOV OSCILATOR

Dunham je uspio numerički riješiti Schrödingerovu jednadžbu za općeniti potencijal i povezati rezultate s rezultatima rješenja Morseovog potencijala. Term Dunhamovog oscilatora je:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (10)$$

Dunhamov potencijal se koristi pri analizi spektra; položaji spektralnih linija se određuju metodom najmanjih kvadrata, a u jednadžbu se uzima onoliko članova, koliko daje željenu preciznost^[11].

2.5. VIBRACIJSKI PRIJELAZI I REGISTRACIJA U IR I RAMAN SPEKTRU

Vibracijski spektri nastaju prijelazima između različitih vibracijskih nivoa osnovnog i elektronskog stanja molekula. Vibracijsko kretanje molekula uvijek postoji i nezavisno je od agregatnog stanja materije i temperature na kojoj se promatra. Spektroskopski prijelaz se može dogoditi jedino ako je energija apsorbiranog ili emitiranog fotona jednaka razlici dva vibracijska energetska nivoa (Bohrov postulat), odnosno ako je razlika energija raspršenog i dolazećeg fotona jednaka razlici energetskih nivoa. Vibracijski spektri se najčešće dobivaju u apsorpciji a registrišu u infracrvenom i elektromagnetskom spektru zračenja, u intervalu energija od 50-4000 cm^{-1} . Ukoliko vibracija molekule uzrokuje promjenu dipolnog momenta molekule, vibracija će se sprežati s elektromagnetskim zračenjem i doći će do apsorpcije ili emisije zračenja. Takva vibracija će biti aktivna u infracrvenom spektru. Ukoliko se vibracijski spektri registrišu u UV ili VID spektru tada se radi o vibracijskim spektrima Ramanovog raspršenja, spektrima koji su komplementarni apsorpcijskim IR spektrima molekula. Vibracija će biti aktivna u Ramanovom spektru ako vibracija uzrokuje promjenu polarizabilnosti molekule. Aktivnost vibracija dvoatomnih molekula u IR razini spektra—prijelazi između vibracijskih stanja mogući su samo pod uvjetom da bude zadovoljeno izvorno pravilo koje glasi: vibracija dvoatomnih molekula je IR aktivna, samo ukoliko se dipolni moment molekula tokom vibracija, pri promjeni međuatomske udaljenosti, mijenja po veličini ili pravcu. Ovo pravilo mogu ispuniti samo heteronuklearne dvoatomne molekule koje u svom osnovnom stanju posjeduju permanentni dipolni moment koji je posljedica određene razine polarizacije kemijske veze. Kada se heteronuklearna atomska molekula ozrači zračenjem iz IR

razine spektra oscilirajuće električno polje fotona izražava silu koja ima tendenciju mijenjanja udaljenosti između električnog naboja u molekuli i induksijskog osciliranja dipolnog momenta frekvencijom primjenjenog polja. Sila koju stvara električno polje zračenja djeluje na suprotno nabijene naboje u dipolnom momentu tako što ih nastoji razdvojiti. To znači da će dipolni moment titrati pod djelovanjem zračenja. Na određenim frekvencijama inducirano osciliranje dipolnog momenta će pobuditi vibracije jezgra. To kretanje jezgra inducira pojavu određenih molekulskih vibracija. Što se dipolni moment molekula više mijenja tokom vibracija jezgra to upadni foton lakše može aktivirati promatranu vibraciju. Takve se vibracije nazivaju IR aktivnim vibracijama. Ukoliko se dipolni moment molekula ne mijenja tokom vibracije tada inducirane oscilacije dipolnog momenta ne mogu aktivirati promatranu vibraciju. U tom slučaju vibracije se označavaju kao IR neaktivne vibracije.

Kada se molekula izloži zračenju UV ili VID razini spektra sila koju iskazuje komponenta oscilirajućeg električnog polja fotona mijenja udaljenost između električnog naboja u molekuli u Ramanovim spektrima. U polariziranoj molekuli se inducira dipolni moment koji oscilira frekvencijom polja i koji je proporcionalan veličini koja se naziva polarizabilnost, α . Polarizabilnost molekule definira se kao omjer induciranoga dipolnoga momenta molekule i električnoga polja koje ga je induciralo. To je svojevrsno mjerilo lakoće kojom električno polje izobličuje elektronsku gustoću molekule. Ramanov efekt ovisi isključivo od polarizabilnosti molekula i nezavisan je od njegovog permanentnog dipolnog momenta. Ako se promatraju vibracijski Ramanovi spektri oni se mogu javljati kod svih dvoatomnih (homo i heteronuklearnih) i višeatomnih molekula (uključujući i linearne molekule) kod kojih je zadovoljeno opće izborno pravilo za pojavu Ramanovog vibracijskog spektra koji glasi: vibracija molekula je aktivna u Ramanovom spektru samo ako u molekuli izaziva promjenu

polarizabilnosti. Navedeno izborno pravilo zadovoljavaju sve anizotropne polarizabilne molekule^[12].

2.6. ROTACIJSKA STRUKTURA

Svaka molekula, pored vibracijskih stupnjeva slobode, ima i rotacijske stupnjeve slobode, ako se ne nalazi u okolini koja će spriječiti rotaciju (molekule koje tvore kristalnu ili amorfnu strukturu). Molekulske rotacije sadrže oko stotinu puta manje energije nego vibracije. To znači da jedno vibracijsko stanje sadrži mnogo rotacijskih stanja. Srednja vrijednost atomskih udaljenosti harmoničkog oscilatora su jednake za sve vibracijske razine. To znači da će i rotacijske konstante tih vibracijskih razina biti jednake. Morseov potencijal nije simetričan, za razliku od harmoničkog (vidi sliku 2), pa su i srednje vrijednosti atomskih udaljenosti različite za različite vibracijske razine. Srednje se vrijednosti atomskih razmaka povećavaju s povećavanjem vibracijskog kvantnog broja. To znači da će rotacijske konstante biti različite za različita vibracijska stanja. To je i glavni razlog sprežanja vibracija i rotacija. Termovi rotirajućeg Morseovog oscilatora su:

$$G(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) + \dots \quad (11)$$

B_e i D_e su rotacijske konstante, a α_e je konstanta sprežanja rotacije i vibracije.

J je rotacijski kvantni broj. Molekulske vibracije su opisane vibracijskim kvantnim brojem v .

Dunham je napravio općenitiji izraz za rotirajući oscilator:

$$G(v, J) = \sum_{j,k} Y_{j,k} \left(v + \frac{1}{2} \right)^j [J(J+1)]^k \quad (12)$$

Konstante $Y_{j,k}$ se mogu povezati s konstantama u prethodnoj jednadžbi.

$$Y_{10} = \omega_e$$

$$Y_{20} = -\omega_e x_e$$

$$Y_{30} = \omega_e y_e$$

$$Y_{40} = \omega_e z_e$$

$$Y_{01} = B_e$$

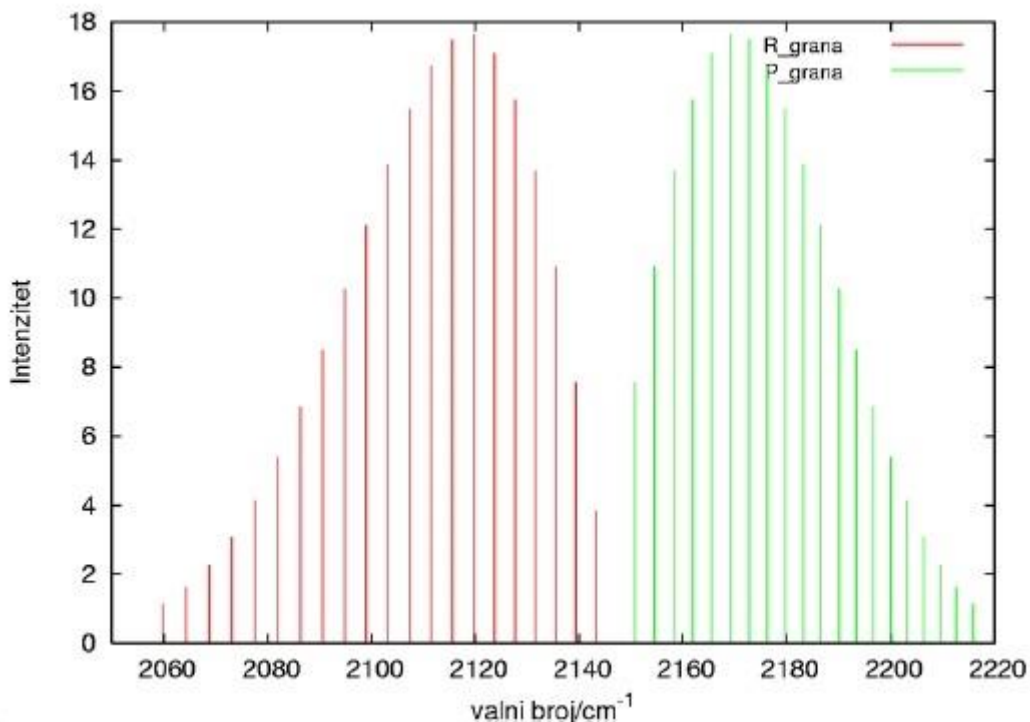
$$Y_{11} = \alpha_e$$

$$Y_{12} = \gamma_e$$

$$Y_{02} = -D_e$$

$$Y_{12} = -\beta_e$$

$$Y_{03} = H_e$$



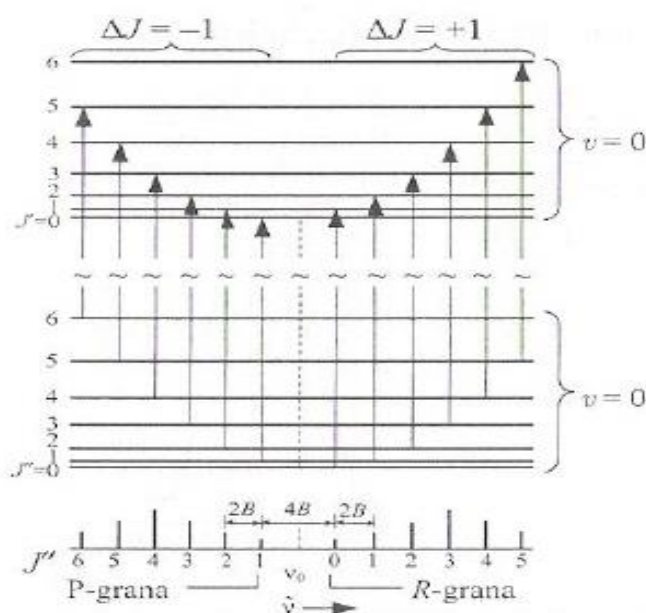
Slika 5. Spektar vibracijskog prijelaza između najnižih vibracijskih stanja CO

Vibracijski spektri koji pokazuju rotacijsku strukturu, zovu se vibronski spektri. Izborna pravila vibronskih spektara su: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, $\Delta J = 0, \pm 1$, za apsorpcijski ili emisijski spektar, te $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, $\Delta J = 0, \pm 2$ za Ramanov prijelaz. Vibracijski prijelaz se sastoji od niza prijelaza među rotacijskim stanjima vibracijskog stanja koje tvore vibronske linije. Niz vibronskih linija čini vrpce. Zbog izbornih pravila, vibronske vrpce su podjeljene na dvije ili tri grane. Grane vrpce se označavaju velikim latiničnim slovima: O za $\Delta J = -2$, P za $\Delta J = -1$, Q za $\Delta J = 0$, R za $\Delta J = +1$ i S za $\Delta J = +2$. U apsorpcijskim/emisijskim spektrima, prisutne su P i R, a ponekad i Q grane, a u Ramanovim spektrima O i S, a ponekad i Q grana^[11].

2.7. VIBRACIJSKO-ROTACIJSKI PRIJELAZI

Molekule u plinskoj fazi nemaju čisto vibracijski spektar (osim u posebnim slučajevima fotonskog (laserskog) pobuđivanja). Kod ovih molekula vibracijski prijelazi su praćeni prijelazima između rotacijskih nivoa dvaju vibracijska stanja i zato se govori vibracijsko-rotacijskim prijelazima i vibracijsko-rotacijskim spektrima. O vibracijskim spektrima može se govoriti kod molekula u tekućoj ili čvrstoj fazi, kod kojih je slobodna rotacija djelimično ili potpuno zaustavljena tako da nemaju jasno definirane rotacijske nivoe. Kod molekula u plinovitom stanju oba kretanja, vibracijsko i rotacijsko, događaju se istovremeno. Međutim, kako se u toku jedne rotacije dogodi više stotina vibracija, možemo, u smislu Born-Openhajmerove aproksimacije, oba kretanja smatrati nezavisnim i ukupnu energiju predstavljati kao zbroj vibracijske i rotacijske energije^[12] :

$$E_{uk} = E_v + E_r \quad (13)$$



Slika 6. Rotacijsko-vibracijski prijelazi dvoatomnih molekula i odgovarajući spektar

2.8. SPEKTROSKOPIJA INFRACRVENOG ZRAČENJA

Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) koristi infracrveno zračenje kao medij proučavanja. Infracrveno zračenje emitiraju molekule zahvaljujući svojim vibracijama. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulске vibracije se pobuđuju, pa molekule počinju jače vibrirati. Zbog toga se infracrvena spektroskopija, zajedno s Ramanovom spektroskopijom zove vibracijska spektroskopija. Slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Kako svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji tvari. Kako je toplinska energija molekula veća od energije vibracija, infracrveno zračenje emitiraju objekti zahvaljujući svojoj toplinskoj energiji. Valna duljina emitiranog zračenja ovisi o temperaturi prema zakonu crnog tijela.

Izvori zračenja

Kao izvor zračenja koriste se Nernstov ili Globarov štapić, to su komadi keramike koji se zagrijavaju na određenu temperaturu.

Optički elementi

Optički elementi se obično rade od kristala natrijevog klorida, kalijevog klorida i sličnih soli, a najčešće od kalijeva bromida i litijeva fluorida koji su prozirni u najvećem dijelu spektra. Ovi materijali lako reagiraju s vlagom iz zraka, brzo postaju

zamućeni, pa ih je potrebno polirati prije upotrebe. Tekući se uzorci koriste između dviju pločica kalijevog bromida ili neke druge soli, u obliku tankog filma. Kruti uzorci se samelju u prah i pomiješaju s prahom kalijevog bromida. Dobivena smjesa se spreša u pastilu, koja se stavlja u spektrofotometar. Prah krutih uzoraka se može pomiješati i s organskom tekućinom i koristiti kao i tekući uzorak, ali tada se, prilikom analize spektara, treba paziti na dijelove spektra koje je uzrokovala organska tekućina. Vodene otopine se nikada ne koriste zato što voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi su jako topljivi u vodi.

Monokromator

Monokromator je najčešće optička rešetka, kao i kod *spektroskopije vidljivog zračenja*. Prizme se rijetko koriste jer moraju biti napravljene od kristala neke soli.

Detektor

Detektor je termoosjetljivi otpornik, termistor. U specijalnim slučajevima se koristi bolometar: metalni balon ispunjen plinom. Promjena temperature, uzrokovana infracrvenim zračenjem detektira se promjenom volumena plina u balonu.

2.9. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

Ramanova spektroskopija koristi neelastično raspršenje svjetla, Ramanovo raspršenje za prikupljanje spektroskopskih podataka. Elektromagnetsko zračenje, raspršeno na molekuli, sadrži dvije komponente koje dolaze od vibracija ili rotacija molekula. Ramanovi spektrofotometri koriste izvor monokromatskog zračenja koje je usmjereno na uzorak. Zračenje, raspršeno pod nekim kutem (obično pod 90°) vodi se na monokromator, iz kojeg se propušta samo jedna valna duljina. Skeniranjem u

području valnih duljina oko valne duljine izvora zračenja, dobiva se spektar. Spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta, koja odgovara valnoj duljini upadnog zračenja (Rayleighovo raspršenje), te skupa vrpce i/ili linija pri većim valnim duljinama (antistokesovo raspršenje) i skupine vrpce i/ili linija pri manjim valnim duljinama (Stokesovo raspršenje) puno manjeg intenziteta. Te skupine linija odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule. Energija spektroskopskog prijelaza određuje se razlikom energija iz Stokesove ili antistokesove vrpce i valne duljine upadnog, monokromatskog zračenja. Kako su Stokesove i antistokesove vrpce puno manjeg intenziteta od Rayleighovog raspršenog zračenja, potrebno je primijeniti izvor zračenja velikog intenziteta. Stokesovo i antistokesovo raspršenje ovise o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu, pa Ramanov spektar pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule. Zato u Ramanovom i IR spektru, iste vrpce obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od tih spektara potpuno nevidljive. Zato se infracrvena i Ramanova spektroskopija smatraju komplementarnima. Ramanova spektroskopija ima veliku prednost nad infracrvenom spektroskopijom jer se Ramanovi spektri mogu snimati u vodenim otopinama.

Izvori zračenja

Kao izvori zračenja, najčešće se koriste laseri jer daju monokromatsko zračenje velikog intenziteta. Najčešće se koriste laseri koji rade u vidljivom području, a rjeđe ultraljubičasti ili infracrveni laseri. Najčešće korišten je argonski laser. Nekad su se koristile živine lampe, jer se njihovo zračenje sastoji od nekoliko linija od kojih jedna linija ima jako veliki intenzitet.

Optički elementi

Za Ramanovu spektroskopiju koriste se optički elementi koji propuštaju vidljivo, ili u slučaju ultraljubičastog ili infracrvenog lasera – ultraljubičasto, odnosno infracrveno zračenje. Optički elementi su najčešće od stakla optičke kvalitete. Uzorci se stavljaju u kivete koje su slične kivetama za UV-VIS spektroskopiju.

Monokromator

Za Ramanovu spektroskopiju, koriste se monokromatori kao i u UV-VIS spektroskopiji: optička rešetka ili optička prizma, također i izvor jake svjetlosti.

Detektor

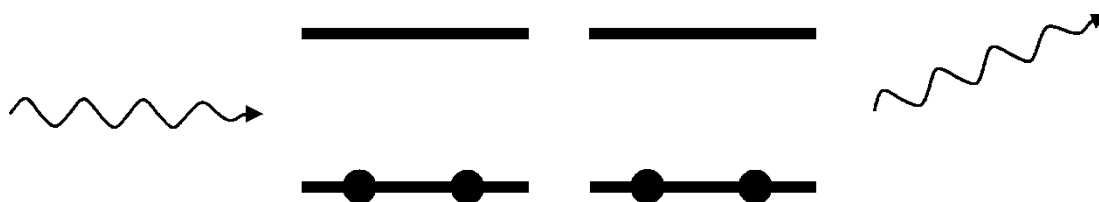
Kao detektor, najčešće se koristi fotomultiplikator. Koriste se i fotoosjetljive diode ili CCD čipovi^[13].

2.9.1. RAYLEIGHOVO RASPRŠENJE

Raspršenje nastaje kada se elektromagnetski val sudari s česticama u atmosferi. Ako su te čestice manje od valne duljine vala, tada se radi o Rayleighovom raspršenju. Čestice reflektiraju nešto energije, ovisno o veličini i dielektričnosti. Te čestice mogu biti prašina ili molekule dušika i kisika. Foton koji odlazi od sustava, nakon Rayleighovog raspršenja, ima istu energiju kao i foton koji je došao na sustav, ali ima različit smjer. Sustav ima jednaku energiju prije i poslije Rayleighovog raspršenja. Rayleighovo raspršenje uzrokuje plavu nijansu neba u toku dana, i crvenu boju sunca kod zalaska. Dobilo je naziv prema engleskom fizičaru Johnu Rayleighu, koji je objasnio tu pojavu. Rayleighovo se raspršenje javlja i kod pojedinih

molekula. Ovdje se raspršenje javlja zbog molekularne polarizabilnosti α , koje opisuje koliko se električni naboj kreće u električnom polju. U tom slučaju, intenzitet Rayleighovog raspršenja za pojedinu molekulu iznosi:

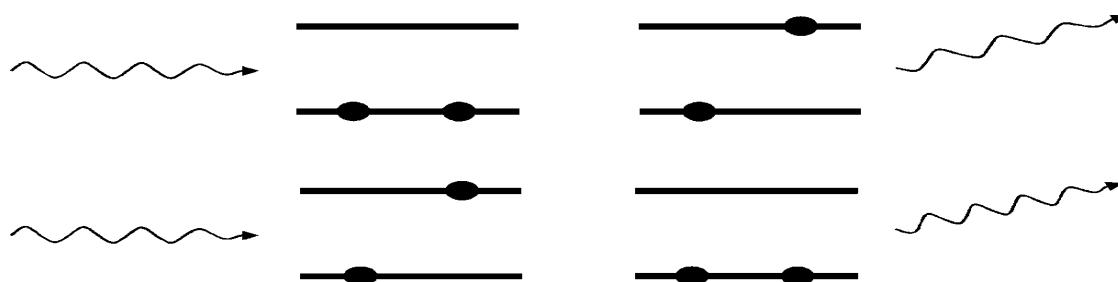
$$I = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta). \quad (14)$$



Slika 7. Rayleighovo raspršenje

2.9.2. RAMANOVO RASPRŠENJE

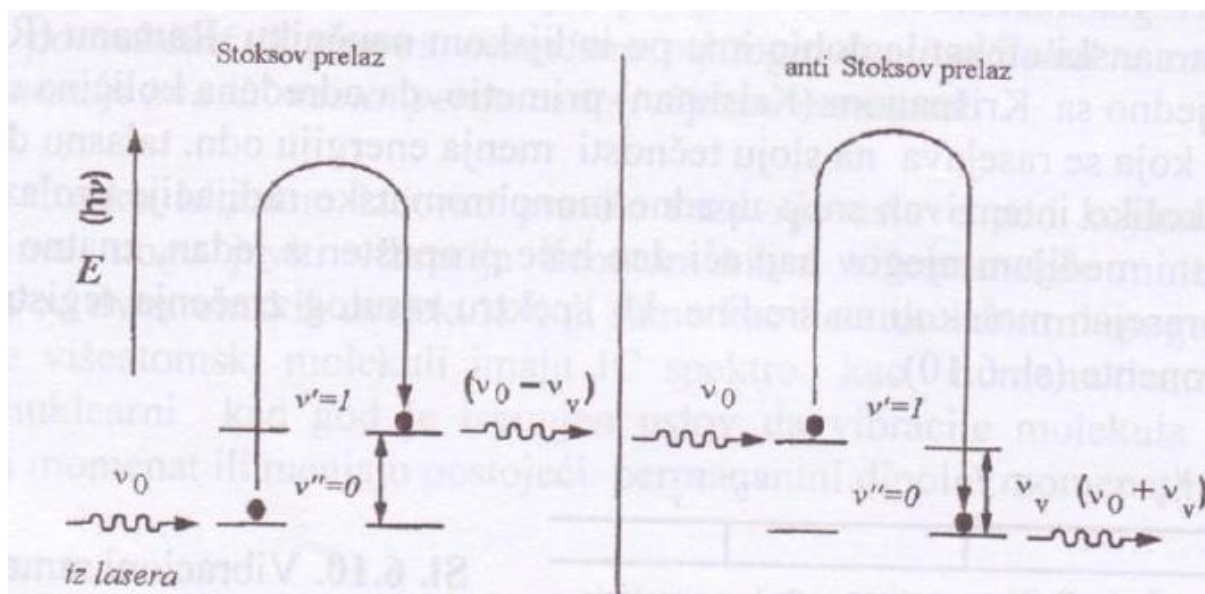
Foton koji odlazi od sustava nema jednaku energiju kao i foton koji je došao na sustav. Sustav Ramanovim raspršenjem dobiva ili gubi energiju. Razlika u energiji sustava, prije i nakon raspršenja, odgovara razlici energija dolazećeg i odlazećeg fotona. Ukoliko odlazeći foton ima nižu energiju od dolazećeg fotona (sustav je raspršenjem dobio energiju), raspršenje se naziva Stokesovo raspršenje. U suprotnom slučaju, radi se o Antistokesovom raspršenju^[14].



Slika 8. Ramanovo raspršenje

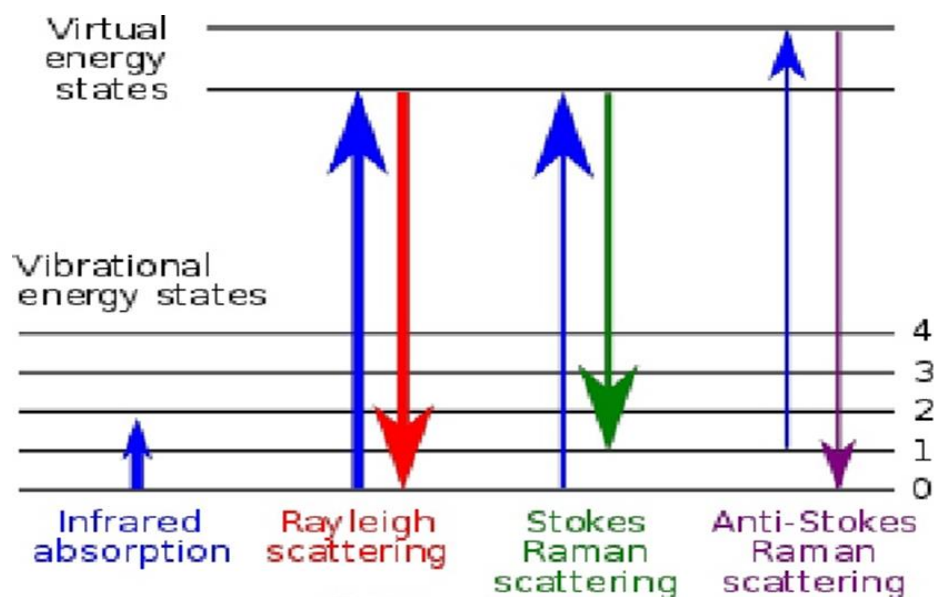
2.9.2.1. TEORIJA RAMANOVOG EFEKTA

Tumačenje Ramanovog efekta daju klasična i kvantna teorija. Kvantna teorija ima izvjesne prednosti jer daje adekvatna objašnjenja eksperimentalnih rezultata koji se odnose na finu strukturu rotacijskih Ramanovih spektara i intenzitet Stoksovih i antistoksovih prijelaza. Kvantna teorija razmatra Ramanov efekt kao neelastične sudare molekula sredine, koji vrše vibracijsko (ili rotacijsko) kretanje, i upadnih fotona. Pri ozračivanju supstance monokromatskom radijacijom frekvencije ν_0 (koja je manja od frekvencije elektronskog pobuđivanja molekula) najveći dio upadnog zračenja propušten kroz medij bez promjene energije (mijenja se samo pravac upadne radijacije) što daje doprinos Rayleighovoj komponenti raspršenog zračenja. Međutim, jedan veoma mali broj molekula u vibracijskom stanju $v''=0$ ima sposobnost djelovanja sa svjetlosnim poljem po dvofotonskom mehanizmu (slika 7).



Slika 9. Shematski prikaz mehanizma nastajanja vibracijskih Ramanskih prijelaza po kvantnoj teoriji

Tom prilikom molekule koje su povezane prelaze u više vibracijsko energetske stanje, $v' = 1$, a razlika energija osnovnog i višeg stanja se emitira u vidu kvanta manje frekvencije, $(\nu_0 - \nu_v)$, koji doprinosi Stokesovoj komponenti raspršenog zračenja. Na višoj temperaturi izvjestan broj molekula može se nalaziti u pobuđenim vibracijskim stanjima i u njima reagiraju s upadnim fotonima. Tom prilikom molekule se deaktiviraju i vraćaju na neko niže ili osnovno vibracijsko stanje predajući razliku energije, $(\nu_0 + \nu_v)$, upadnim fotonima. Takvo se zračenje registrira kao antistoksova komponenta rasutog zračenja. Kako je unutrašnja energija molekula kvantizirana, to se energija fotona može mijenjati samo za vrijednost koja odgovara vibracijskim (ili rotacijskim) kvantima u molekulama^[15].



Slika 10. Dijagram energetskih nivoa koji pokazuje stanja uključena u Ramanov signal

3.0. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada napravljen je u suradnji s Institutom Ruđer Bošković, i to s Laboratorijem za Ramansku spektroskopiju Laboratorija za molekulsku fiziku. Ramanovi spektri tekućeg uzorka 1,2 propandiola snimani su u staklenoj kapilari na Dilor Model Z24 spektrometru s trostrukim monokromatorom i s geometrijom raspršenja pod 90° . Korišten je argonov ionski laser Coherent INNOVA s valnom duljinom pobude 514,5 nm. Snaga lasera na uzorku smješten je u makro komoru, spektri su snimljeni u području relativnih valnih brojeva od 21 cm^{-1} do 3941 cm^{-1} , spektar je imao 9 ponavljanja, a vrijeme sakupljanja svakog dijela spektra je 20 sekundi. Ramanov spektrometar je radio s tri optičke rešetke u trostrukom oduzimajućem modu. Vrlo mala kapljica uzorka 1,2 propandiola u tekućem stanju (približno 2-3 μL) stavljena je u originalnu Linkamovu kvarcnu posudu, pomoću kojeg

snimamo Raman spektar. Na temelju snimljenih spektara proučavane su moguće strukture 1,2 propandiola, te načini polimerizacije. Položaji spektra i tijek spektralnog zapisa kontroliran je programskim paketom LabSpec.



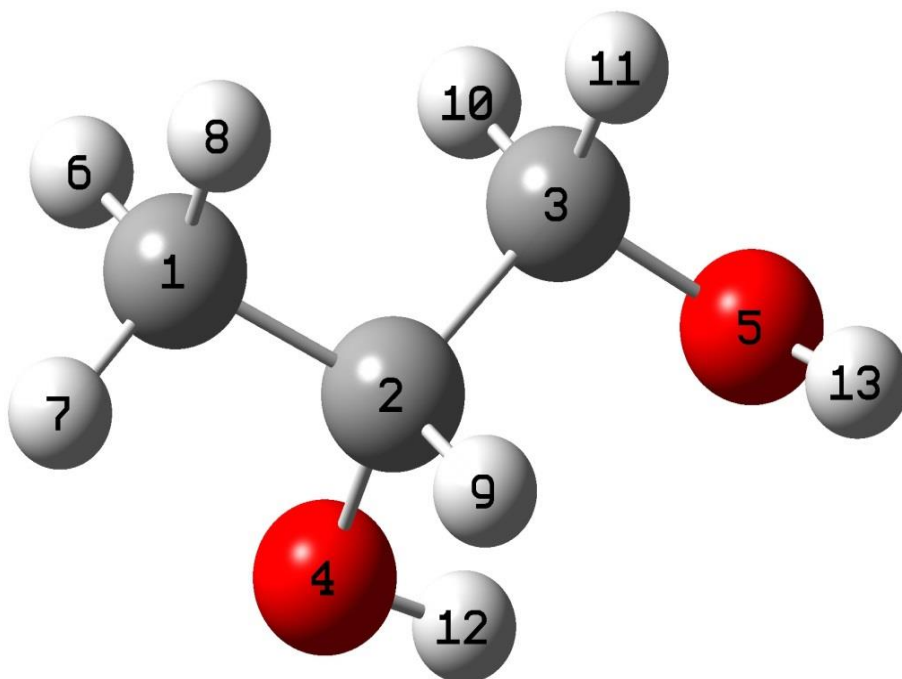
Slika 11. Dilor Model spektrometra s trostrukim monokromatorom^[14]

3.1. SKALIRANJE

Izračunate vibracijske frekvencije uglavnom su precijenjene u odnosu na eksperimentalne vrijednosti. Razlozi tome mogu biti nepotpuni bazni skup u primijenjenoj metodi, ne uzimanje u obzir (u teorijskom modelu) neharmoničnosti, odnosno opća tendencija većine kvantnomehaničkih metoda da precijene konstante sila računata za ravnotežnu geometriju^{[16][17]}. Vrijednosti faktora skaliranja za dijagonalne konstante sila prilagođene su minimiziranjem razlike između opaženih i izračunatih frekvencija, skalirane su s faktorima skaliranja koje su preporučili Rauhut i Pulay^[16].

Tablica 2. Faktori skaliranja za interne koordinate

Interna kordinata	Faktor skaliranja
CC istezanje	0,970
CH istezanje	0,920
OH istezanje	0,920
CCC deformacija	0,990
CH ₂ savijanje	0,915
CH ₃ savijanje	0,915
Torzija	1,100



Slika 12. Konformer molekule 1,2 Propandiola

Tablica 3. Nazivi za vibracijske modove

Naziv vibracije	Kratice	Engleski naziv
istezanje	ist.	stretching
savijanje	sav.	bending
uvojna vibracija	uv. v	twisting
zibanje	zib.	rocking
strizna vibracija	str. v	scissoring
klaćenje	kl.	wagging
simetrična deformacija	sim. def.	symetric deformation
antisimetrična deformacija	asim. def.	antisymetric deformation
torzija	tor.	torsion

Tablica 4. Karakteristični vibracijski valni brojevi nekih skupina^[18]

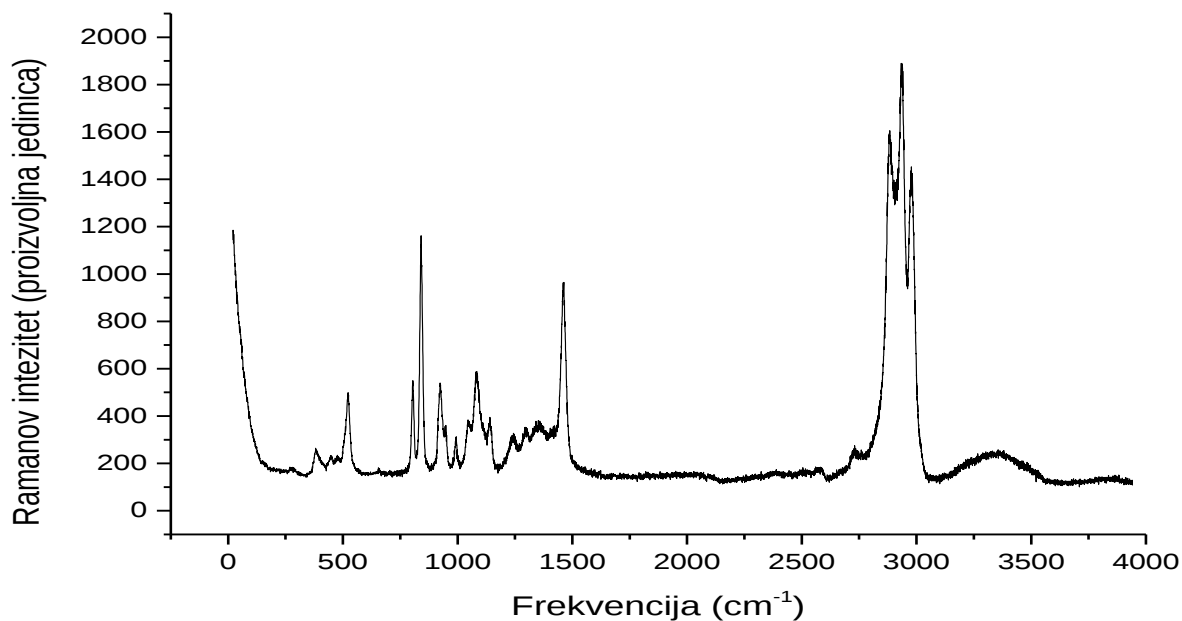
Skupina	Vibracija *	ω / cm^{-1}
-CH ₃	ν (CH) ν (CH) δ (HCH) δ (HCH)	2960(10)s 2870(10)s 1450(20)m 1375(10)s
=CH ₂	ν (CH) ν (CC) δ (HCH)i δ (HCH)o	3080(10)m 1650(30)v 1415(5)s 900(15)s
=CH-	ν (CH) δ (CH)o	3025(15)m 990(5)s
RCHO	ν (CO) δ (HCO)	1730(10)s 780(100)w
>CH ₂	ν (CH) ν (CH) δ (HCH)	2929(15)s 2855(10)s 1465(20)m
RCCH	ν (CH) ν (CC)	3300(10)s 2120(20)v
-OH	ν (OH)	3620(30)v+
-CO ₂ H	ν (OH) ν (CO) ν (CO) δ (OH)i δ (OH)o	3525(25)m 1710(30)s 1420(20)w 1260(50)s 920(20)v
>C=O	ν (CO)	1720(150)s

* ν stoji za istezanje, δ za deformaciju kuta (i - u ravni, o - izvan ravni).

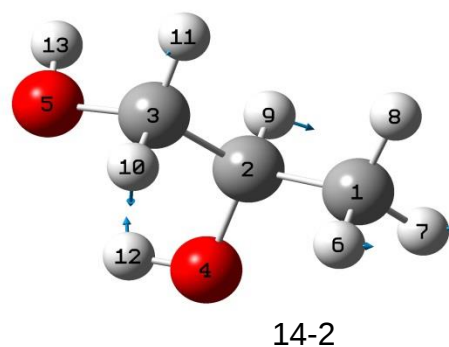
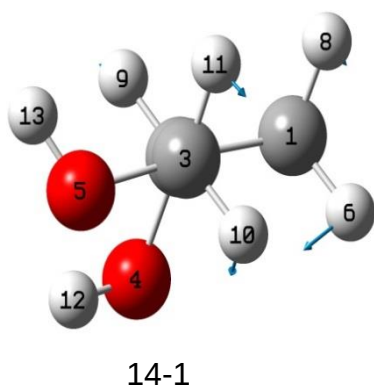
Intenziteti: s= jaki; m = srednji; v = varijabilni; w = slabi; + označuje da vodikove veze mogu uzrokovati velike pomake.

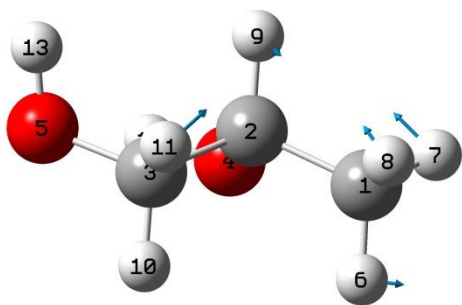
4.0. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. IZGLED I KONFORMACIJSKE ANALIZE RAMANOVOG SPEKTRA 1,2 PROPANDIOLA

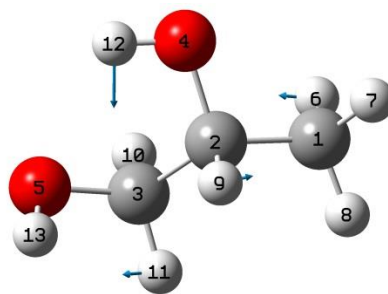


Slika 13. Ramanov spektar 1,2 propandiol molekule

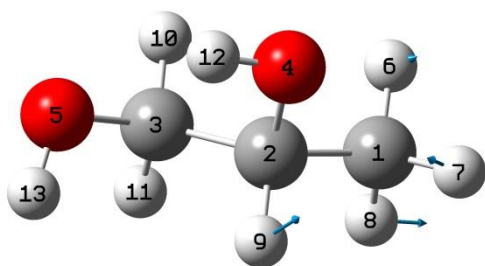




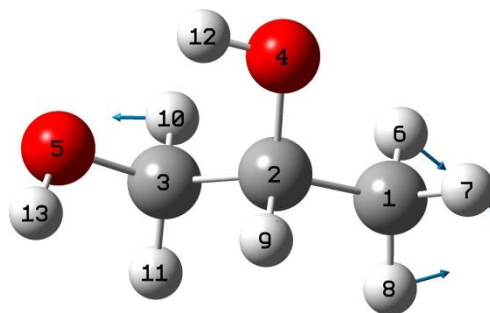
14-3



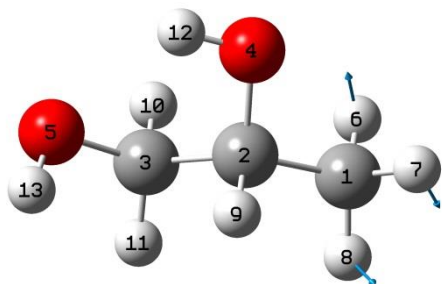
14-4



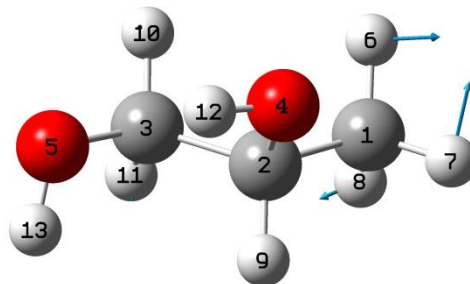
14-5



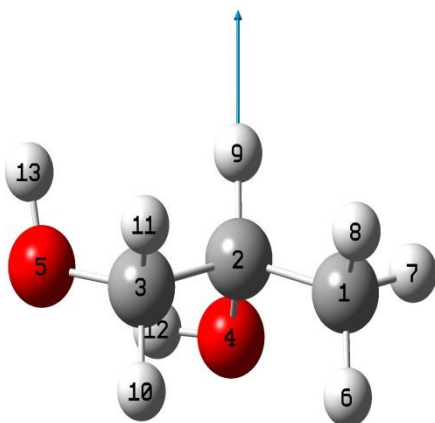
14-6



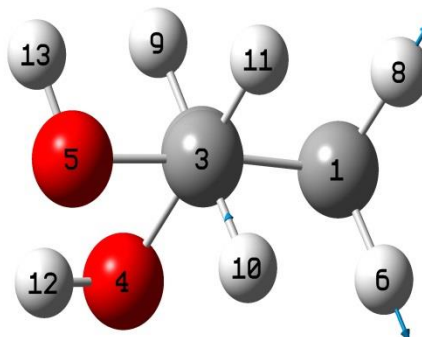
14-7



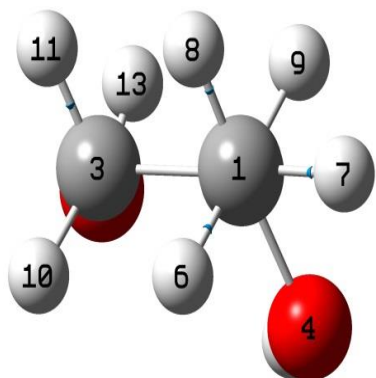
14-8



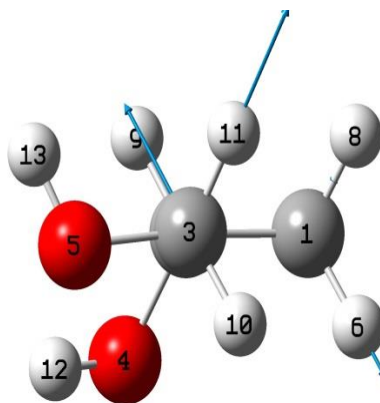
14-9



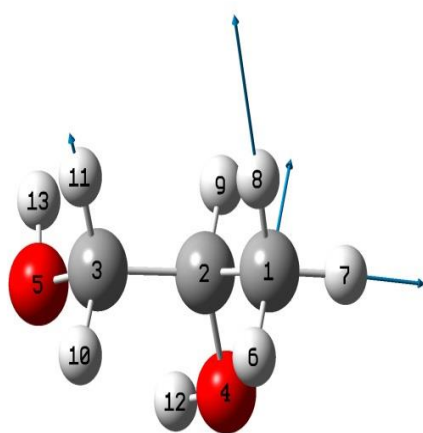
14-10



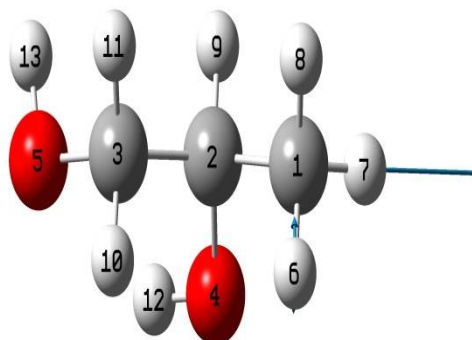
14-11



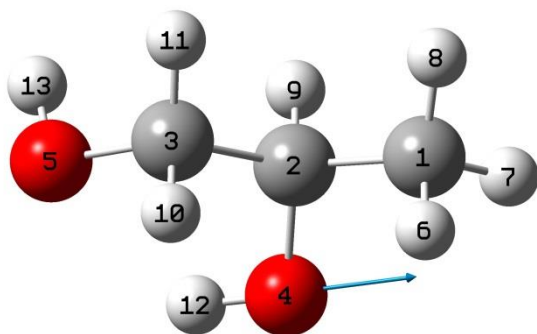
14-12



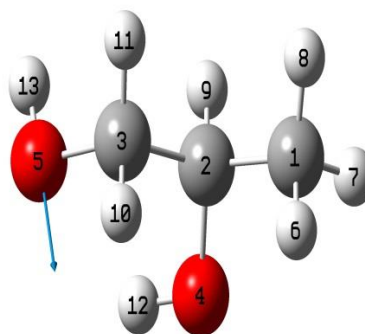
14-13



14-14



14-15

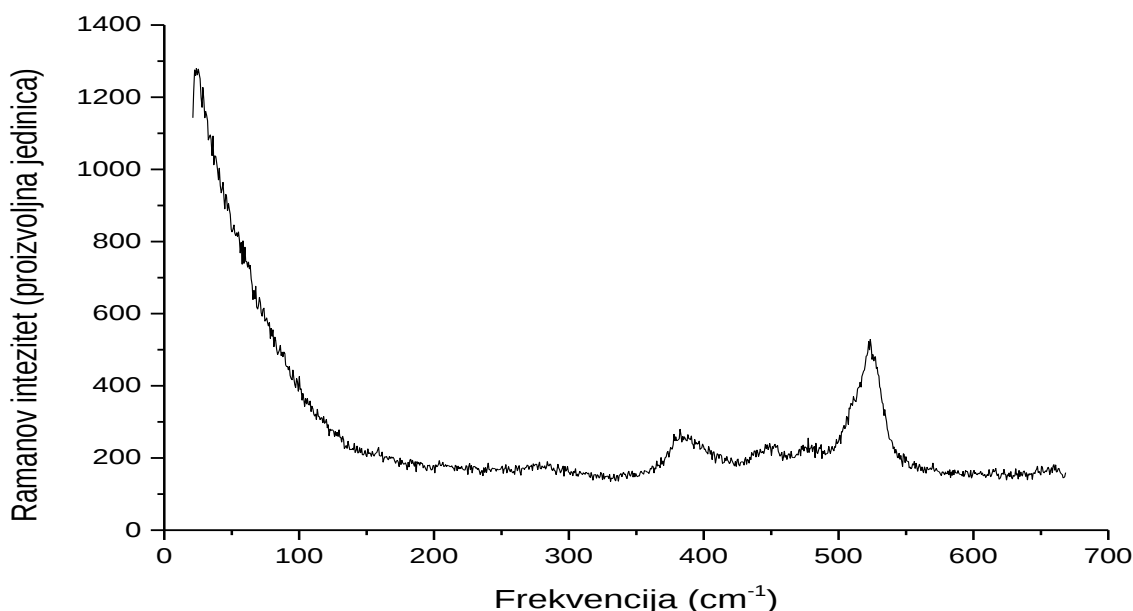


14-16

Slika 14. Konformeri 1,2 propandiola za karakteristične spektre

Na slici 14 prikazani su karakteristični konformeri za dominantne spektre koji su prikazani na slici 13, to su spektri na frekvencijama: 481 cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 838 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1478 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} , 3028 cm^{-1} , 3033 cm^{-1} , 3089 cm^{-1} , 3099 cm^{-1} , 3104 cm^{-1} , 3773 cm^{-1} , 3813 cm^{-1} . Zbog skaliranja se vibracijske frekvencije u potpunosti ne podudaraju sa eksperimentalnim vrijednostima. Frekvencija 481 cm^{-1} ima mali Ramanov intezitet, te na slici 14-1 vidimo da je prisutna torzija, koja ima faktor skaliranja 1,100. Frekvencija 522 cm^{-1} pokazuje miješani mod savijanja i torzije (konformer 14-2). Veliki Ramanov intezitet ima frekvencija 838 cm^{-1} (konformer 14-3). Frekvencije 914 cm^{-1} , 934 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} i 1086 cm^{-1} su grupa linija gdje se gibaju vodici na kisicima na različite načine savijanja, uvijanja i torzije, te na pomak frekvencija utječu vodikove veze (konformer 14-4). Na frekvenciji 1148 cm^{-1} prevladavaju gibanja na ugljicima, amplitude su relativno male, vodici nemaju utjecaja (konformer 14-5). Slijedi grupa frekvencija od 1223 cm^{-1} do 1388 cm^{-1} titranja i savijanja vodika na kisicima i vodicima. Savijanje na C-H molekuli prisutno je na frekvenciji 1408 cm^{-1} . (konformer 14-6). Na frekvenciji 1430 cm^{-1} dominira OH gibanje. C-H veza prisutna je samo na frekvenciji 1478 cm^{-1} (konformer 14-7). Frekvencija 1490 cm^{-1} ima izražen veliki škarasti mod-strizna vibracija (konformer 14-8). Frekvencija 2972 cm^{-1} ima istaknuto C-H istezanje (konformer 14-9). Frekvencija 3028 cm^{-1} pokazuje simetrično asinkrono istezanje na 1,3 ugljicima (konformer 14-10). Frekvencija 3033 cm^{-1} prikazuje simetrično sinkrono istezanje na 1,3 ugljicima, bez torzija (konformer 14-11). Frekvencija 3089 cm^{-1} prikazuje asimetrične asinkrone modove, strelica 3 se odnosi na vodik, a ne na ugljik (konformer 14-12). Frekvencija 3099 cm^{-1} prikazuje asimetrične sinkrone modove (konformer 14-13). Frekvencija 3104 cm^{-1} prikazuje asimetrični mod na CH_3 grupi, gibanje je samo na prvom ugljiku (konformer 14-14).

OH istezanje prikazuje frekvencija 3773 cm^{-1} (konformer 14-15). Frekvencija 3813 cm^{-1} prikazuje također OH istezanje, niža je zbog utjecaja vodikovih veza (konformer 14-16).

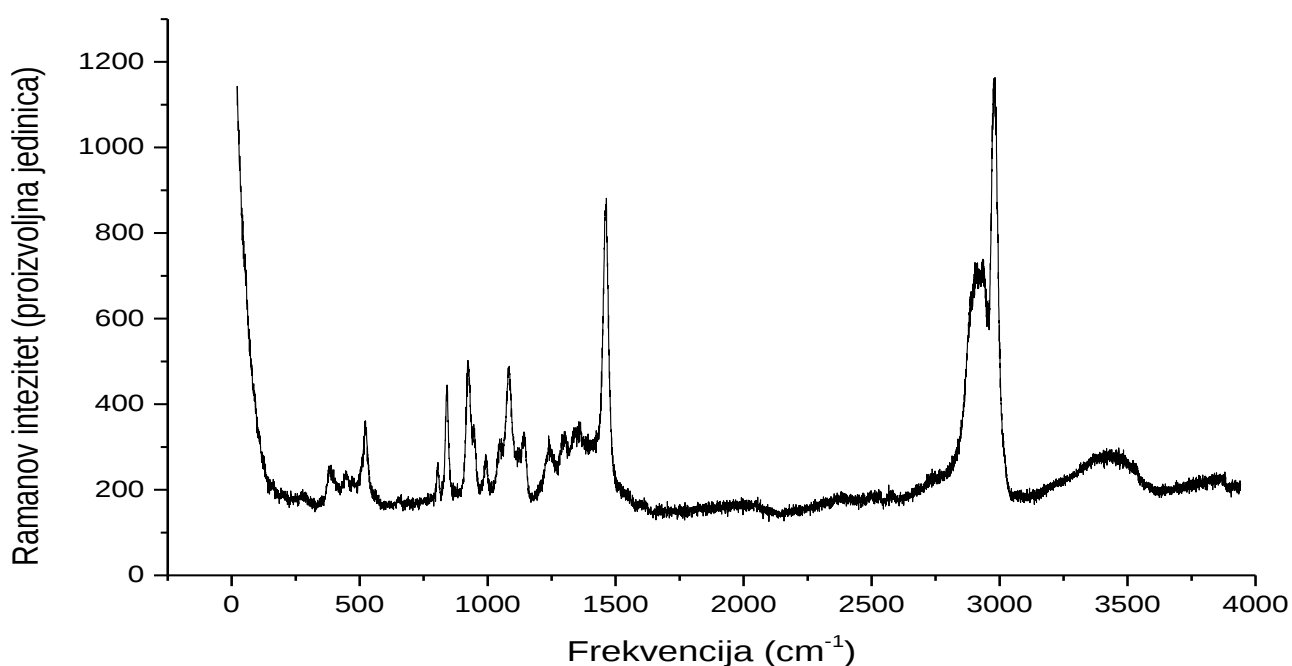


Slika 15. Ramanov spekatar CP simetrije 1,2 propandiola

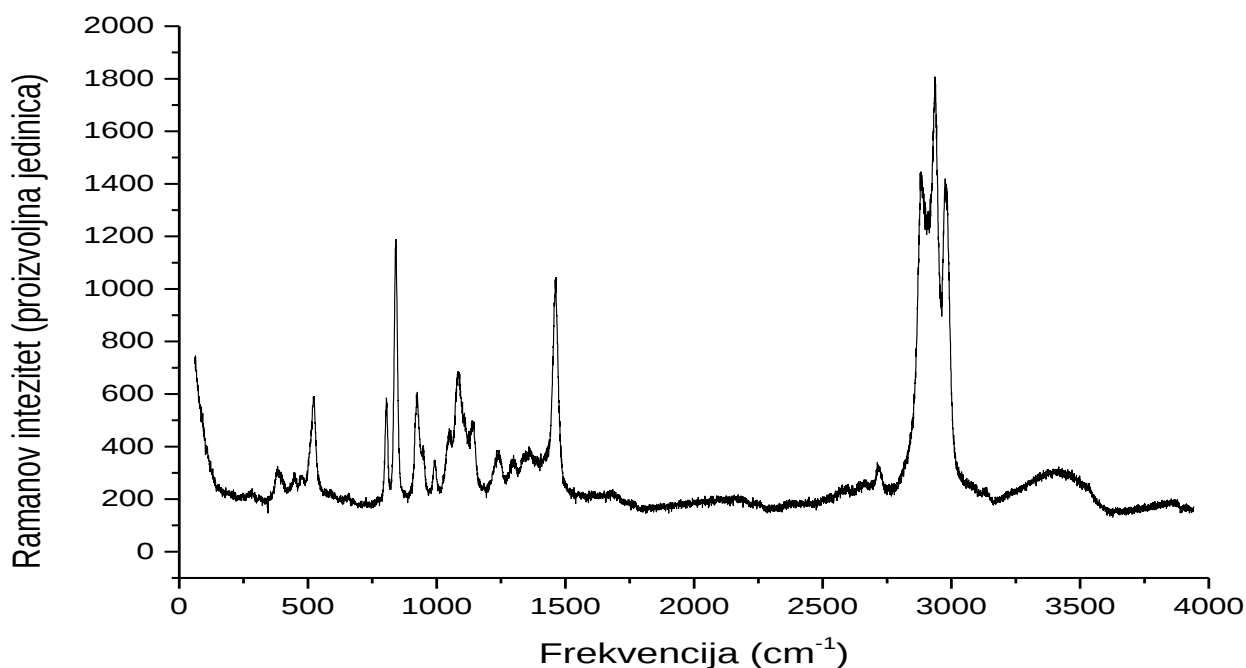
Slika 15 pokazuje Ramanov polarizirani niskofrekventni CP spekatar u rasponu frekvencije od 21 cm^{-1} do 670 cm^{-1} . Spekatar ima 4 ponavljanja, a vrijeme sakupljanja svakog djela spektra je 20 sekundi. CP simetrija podrazumijeva simetrije fizikalnih veličina u transformacijama, koje se sastoje od dvije operacije: promjena naboja (kod C) i zrcaljenje (kod P). To znači da je promjena u čestici antičestica. Simetrija CP je dakle kombinacija dvije simetrije: simetrija C i P. Prostorni raspored jezgara koje grade molekulu određuje njezinu simetriju. Ako koordinatna transformacija (refleksija, rotacija ili njihova kombinacija) dovodi molekulu u stanje koje je nemoguće razlikovati od početnog, molekula ima odgovarajući element simetrije. Os simetrije CP - ako

rotacija molekule oko osi za kut 360° /P stvara konfiguraciju koju je nemoguće razlikovati od početne onda se ta os naziva os p-tog reda simetrije CP. Npr. rotacija oko osi drugog reda implicira rotaciju za 180° koja reproducira originalnu konfiguraciju. Ramanovo raspršenje može se interpretirati u okvirima klasične teorije pomoću induciranog dipolnog momenta kojeg uzrokuje vanjsko električno polje zračenja. Inducirani dipolni moment je proporcionalan vanjskom električnom polju, a konstanta proporcionalnosti naziva se polarizabilnost:

$$P = \alpha * E \quad (15)$$



Slika 16. Polarizirani VH Ramanov spektar 1,2 propandiola



Slika 17. Polarizirani VV Ramanov spektar 1,2 propandiola

Ramanovi spektri uzoraka snimljeni su u području od 21 cm^{-1} do 3941 cm^{-1} . Spektar je imao 4 ponavljanja, a vrijeme sakupljanja svakog djela spektra bilo je 40 sekundi. Korištena je geometrija raspršenja od 90° . Ulazna svjetlost polarizirana je okomito u odnosu na ravninu raspršenja. Polarizacija raspršenog svjetla analizirana je u vertikalnom (VV) i horizontalnom (VH) smjeru (Slika 16 i 17). Promjena orijentacije uzorka u odnosu na upadnu i raspršenu polarizaciju nije donijela promjene u Ramanovim spektrima. Proučavanjem uzorka kroz ukrštene polarizatore uočena je optička anizotropija. Kada svjetlost upada na uzorak okomito na ravninu rasta, nikakvo svjetlo ne prolazi kroz sustav što ukazuje na izotropiju u tom smjeru. Nakon što je uzorak okrenut za 90° tako da je svjetlo upadalo na uzorak paralelno s ravninom rasta (kroz tanku stranu uzorka), opažen je maksimalni intenzitet transmitiranog svjetla za uzorak koji je orijentiran dijagonalno između ukrštenih polarizatora što ukazuje da ipak postoji određeni red u orijentaciji. Na slici vidimo max

depolariziranu liniju na frekvenciji 1490 cm^{-1} koja nije simetrična, te liniju na frekvenciji 3033 cm^{-1} koja ima malu depolarizaciju i simetrična je.

5.0. ZAKLJUČAK

Molekula može apsorbirati upadno elektromagnetsko zračenje i prijeći u pobuđeno vibracijsko ili rotacijsko stanje. Poznavanje vibracijskih i rotacijskih spektara neke molekule omogućava nam identifikaciju molekula u industrijskim procesima i okolišu. Eksperimentalnu osnovu istraživanja čini vibracijska Ramanova spektroskopija. Vibracijska spektroskopija je grana spektroskopije koja proučava spektre, koji su uzrokovani vibracijama molekula. Spektroskopski prijelaz se može dogoditi jedino ako je energija apsorbiranog ili emitiranog fotona jednaka razlici dva vibracijska energetska nivoa. Za razliku od ostalih vibracijskih i rotacijskih spektroskopskih metoda, temelj Ramanove spektroskopije je raspršenje pobudnog zračenja na uzorku, a ne njegova apsorpcija. Ramanovo raspršenje je neelastično raspršenje koje proizlazi iz interakcije upadnog zračenja (fotona) sa električnim dipolom molekule. Vibracija će biti aktivna u Ramanovom spektru ako vibracija uzrokuje promjenu polarizabilnosti molekule. U terminima klasične teorije ta se interakcija može shvatiti kao smetnja na električno polje molekule zbog koje dolazi do električne polarizacije. Kvantno mehanički gledano, raspršenje se objašnjava prijelazima u virtualna stanja, koja su energijski niža od stvarnih elektronskih prijelaza, pri čemu dolazi do promjena u vibracijskoj energiji. Spektar se sastoji od jedne linije velikog intenziteta, koja odgovara valnoj duljini upadnog zračenja (Rayleighovo raspršenje). Ako su te čestice manje od valne duljine vala, tada se radi

o Rayleighovom raspršenju. Ovisno o tome gubi li upadni foton energiju u interakciji sa promatranom molekulom ili se pri tome njegova energija povećava razlikujemo Stokesove i anti-Stokesove vrpce (Ramanovo raspršenje). Stokesove vrpce nastaju pri pobuđenju molekule u više vibracijsko stanje dok u slučaju anti-Stokesovovih vrpca fotoni preuzimaju dio energije od molekule koja prelazi u niže vibracijsko stanje. Stokes i anti-Stokes strana spektra je simetrična, ali su vrpce različitog intenziteta.

Molekula 1,2 propandiola ima 13 atoma, odnosno 33 vibracijska moda. Više-atomna molekula i nelinearna molekula ima $3N - 6$ normalnih modova vibracija, ali samo su vibracije dozvoljene izbornim pravilima vidljive u Ramanovom spektru jer od ukupno $3N$ stupnjeva slobode 3 otpadaju na translaciju, a 3 na rotaciju čitave molekule, sama gibanja opisujemo kao istezanje veza, deformacije kuteva, savijanja, uvijanja, torzije ili titranja među molekulama. Molekule mogu imati više od jednog elementa simetrije, a njihovim kombiniranjem nastaju više simetrija. Sve moguće kombinacije elemenata simetrije nisu moguće, ali zato postojanje jednih implicira nužno postojanje nekih drugih.

Cilj ovog rada bio je napraviti vibracijsku i konformacijsku analizu za molekulu 1,2 propandiol, pomoću snimljenih Ramanovih spektara. Usporedbom izračunatih i skaliranih vibracijskih frekvencija, Ramanovih aktivnosti s izmjerenim Ramanovim spektrima, napravljena je asignacija tih spektara. Nađene su vrpce karakteristične za svaki konformer. Karakteristični konformer za dominantne spektre koji su prikazani na slici 13 su kombinacija savijanja, uvijanja i torzije. Zbog skaliranja vibracijske frekvencije u potpunosti ne podudaraju se sa eksperimentalnim vrijednostima. Spektri 1,2 propandiola dobiveni polimerizacijom daje vrpce jakog intenziteta (3033 cm^{-1}) koja se može opisati istezanjem C-H veza.

6.0. LITERATURA

1. "1,2-Propanediol". ChemIndustry.ru. Retrieved, 12-28 (2007)
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_glycol (2014).
3. Janusz Szajewski, MD , Warsaw Poison Control Centre (1991). "Propylene glycol (PIM 443)". IPCS INChem. Retrieved July 2, 2009.
4. Volovšek, V., Znanstveni projekt vibracijska dinamika i struktura multifunkcionalnih polimernih sustava, Časopis za plastiku i gumu (0351-1871) 32 (2011), 1; 54-56.
5. Meić, Z.; Hrenar, T.; Mitrić, R., Vibracijska dinamika strukturno sličnih molekula, Zagreb, 2003.
6. *Merck Index*, 11th Edition, 7868.
7. "1,2-Propanediol". ChemIndustry.ru. Retrieved, 12-28 (2007).
8. <http://e-brojevi.udd.hr/1520.htm>, (2012).
9. <http://www.kako.hr/clanak/kako-propilenglikol-utjece-na-okolis-4175.html>
10. Osnove mjerenja i vibracija molekula, Vibration measurement and analysis, Bruel&Kjaer, Banja Luka, 2,11str., (2013).
11. http://hr.wikipedia.org/wiki/Vibracijska_spektroskopija, (2013).
12. Džanić, N., Seminarski rad spektroskopija, Interakcija zračenja sa materijalom, Tuzla, (2003).
13. Gardiner, D.J. Practical Raman spectroscopy. Springer-Verlag (1989).

14. K.Rajagopal: "Textbook on Engineering Physics", PHI, New Dehli (2008).
15. Džanić, N., Seminarski rad spektroskopija, Interakcija zračenja sa materijalom; Tuzla; (2003).
16. Rauhut, G., Pulay, P., Phys. J., Chem. 99 (1995) 3093-3100.
17. Scott, A. P., Radom, L., Phys. J., Chem. 100 (1996) 16502-16513.
18. P. W. Atkins, M.J. Clugston, Načela fizikalne kemije (prijevod T. Cvitaš, D. Šafar-Cvitaš), Školska knjiga, Zagreb, 1996.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22. ožujka 1989. godine u Zagrebu. Svoje školovanje započela sam 1995. godine u Osnovnoj školi Rapska. Od 2003. do 2007. godine pohađala sam Prehrambeno-tehnološku školu u Zagrebu, gdje sam maturirala s odličnim uspjehom. Iste godine upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, gdje sam studirala preddiplomski studij Primijenjena kemija u trajanju od tri godine. Izradila sam i obranila završni rad na temu *Pregled ekotoksičnih učinaka atrazina*, uz mentorstvo dr. sc. Lucije Foglar, doc. Iste godine upisala sam diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije, u trajanju od dvije godine.