

Dinamička svojstva linearnih i cikličkih alkana

Koljanin, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:403410>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet

Ivan Koljanin

Dinamička svojstva linearnih i cikličkih alkana

Diplomski rad

Split, srpanj 2021.

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Martini Požar na neizmjernom trudu, zalaganju, savjetovanju, svakodnevnoj dostupnosti, te izuzetnoj kolegijalnosti pri izradi diplomskog rada i članka koji je iz njega proizišao. Također, zahvaljujem se doc.dr.sc Bernardi Lovrinčević za sve korekcije i savjete vezane za diplomski rad te za sudjelovanje u pisanju članka. Naposljetku, zahvaljujem doc.dr.sc. Ivani Weber na završnim komentarima i savjetima.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Diplomski rad

Dinamika linearnih i cikličkih alkana

Ivan Koljanin

Promatrana su svojstva tekućina pentana, heksana, cikloheksana i ciklopentana na 300 K. Alkani su promatrani u „united atoms” modelu te su prije same simulacije klasificirani u točkaste grupe alatima teorije grupa. Za svaki od alkana po klasifikaciji je određena reducibilna reprezentacija te teorijski pretpostavljen vibracijski spektar, infracrvena i Ramanova aktivnost. Drugi dio rada bavi se simulacijama molekularne dinamike alkana u OPLS i TraPPE polju sile. Promatrana su termodinamička svojstva (entalpija vaporizacije, gustoća, izotermalna kompresibilnost i specifični toplinski kapacitet), struktura (radijalna distribucijska funkcija) te je poseban naglasak stavljen na dinamičke veličine. Pri klasifikaciji modova vibracijskog spektra kao pomoć su uzeti rezultati teorije grupa. U konačnici je za svaki alkan određena rotacijska korelacijska funkcija i pripadajuće relaksacijsko vrijeme. Iz dobivenih rezultata proizašao je znanstveni rad: Ivan Koljanin, Martina Požar, Bernarda Lovrinčević: *Structure and dynamics of liquid linear and cyclic alkanes: a molecular dynamics study*, poslan na recenziju u časopis *Fluid Phase Equilibria* u lipnju 2021. godine.

Ključne riječi: Linearni i ciklički alkani, teorija grupa, molekularna dinamika, vibracijski spektar, rotacijska dinamika

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 89 stranica, 83 grafičkih prikaza, 29 tablica i 41 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: Dr. sc. Martina Požar, docent

Ocjenjivači: Dr. sc. Martina Požar, docent

Dr. sc. Bernarda Lovrinčević, docent

Dr. sc. Ivana Weber, docent

Rad prihvaćen: 7. srpnja 2021.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Diploma Thesis

Dynamics of linear and cyclic alkanes

Ivan Koljanin

The properties of liquids of pentane, hexane, cyclohexane and cyclopentane were observed at 300 K. Alkanes were observed in the "united atoms" model and before the simulation were classified into point groups by group theory tools. For each of the alkanes, a reducible representation and theoretically assumed vibrational spectrum, infrared and Raman activity were determined according to the classification. The second part of the paper deals with simulations of the molecular dynamics of the mentioned alkanes in the OPLS and TraPPE force field. Thermodynamic properties (vapor enthalpy, density, isothermal compressibility and specific heat capacity), structure (radial distribution function) were observed, and special emphasis was placed on dynamic quantities. The results of group theory were taken as an aid in the classification of vibrational spectrum modes. Finally, the rotational correlation function and the corresponding relaxation time were determined for each alkane. The obtained results resulted in a scientific paper: Ivan Koljanin, Martina Požar, Bernarda Lovrinčević: *Structure and dynamics of liquid linear and cyclic alkanes: a molecular dynamics study*, sent for review to the journal *Fluid Phase Equilibria* in June 2021.

Keywords: Linear and cyclic alkanes, group theory, molecular dynamics, vibrational spectrum, rotational dynamics

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

Thesis consists of: 89 pages, 83 figures, 29 tables and 41 references, original in: Croatian

Mentor: Martina Požar, Ph.D. Assistant Professor

Reviewers: Martina Požar, Ph.D. Assistant Professor
Bernarda Lovrinčević, Ph.D. Assistant Professor
Ivana Weber, Ph.D. Assistant Professor

Thesis accepted: July 7th 2021

Sadržaj

1 Uvod.....	1
2 Teorija grupa.....	2
2.1 Uvod.....	2
2.1.1 Mullikenovi simboli.....	2
2.2 Pentan (C ₅ H ₁₂).....	3
2.2.1 Točkasta grupa.....	3
2.2.2 Reducibilna reprezentacija.....	6
2.2.3 Vibracijski modovi.....	12
2.2.4 Aktivnost spektra.....	18
2.3 Heksan (C ₆ H ₁₄).....	19
2.3.1 Točkasta grupa.....	19
2.3.2 Reducibilna reprezentacija.....	22
2.3.3 Vibracijski modovi.....	24
2.3.4 Aktivnost spektra.....	29
2.4 Ciklopentan (C ₅ H ₁₀).....	30
2.4.1 Točkasta grupa.....	30
2.4.2 Reducibilna reprezentacija.....	32
2.4.3 Vibracijski modovi.....	33
2.4.4 Aktivnost spektra.....	39
2.5 Cikloheksan (C ₆ H ₁₂).....	40
2.5.1 Točkasta grupa.....	40
2.5.2 Reducibilna reprezentacija.....	46
2.5.3 Vibracijski modovi.....	48
2.5.4 Aktivnost spektra.....	56
2.6 Sažetak teorije grupa.....	57
3 Simulacije molekularne dinamike.....	61
3.1 Sažeto o molekularnoj dinamici.....	61
3.2 Simulacijski protokol.....	62

3.3 Termodinamički MD rezultati i termodinamičke fluktoacije.....	63
3.3.1 Gustoća.....	63
3.3.2 Entalpija vaporizacije.....	64
3.3.3 Specifični toplinski kapacitet C_p	65
3.3.4 Izotermalna kompresibilnost.....	66
3.4 Radijalna distribucijska funkcija.....	67
3.5 Difuzijski koeficijent.....	71
3.6 Vibracijski spektri.....	72
3.7 Rotacijska dinamika.....	79
4 Zaključak.....	84
5 Literatura.....	87

1 Uvod

Alkani su organske molekule u potpunosti građeni od atoma ugljika i vodika, s dalekosežnom industrijskom i komercijalnom primjenom. Primjerice, najznačajnija primjena očituje se u farmaceutskoj industriji [1,2], ali i u proizvodnji ulja [3,4] te voska [5]. Važno je naglasiti da od sredine pedesetih godina dvadesetog stoljeća, naglom ekspanzijom industrije te povećanim interesom za kemijske spojeve, raste interes za proučavanje alkana. Upravo u tom razdoblju mnogi su alkani, kao i njihove mješavine, proučavani NMR [6,7,8,9,10,11,12], Ramanovom i infracrvenom spektroskopijom [13,14,15,16,17,18,19,20,21]. Zanimljivo svojstvo uočava se promotrene li se alkani u tekućoj fazi. Naime, uočava se da je kod takvih spojeva alkana, na velikim udaljenostima, anizotropna elektrostatska interakcija gotovo nevidljiva, što se može protumačiti kao direktna posljedica njihove elektronske strukture [22]. Zbog tih svojstava alkani su prozvani „magičnim otapalima”. S obzirom na to da su alkani još uvijek interesantni za proučavanje te uzevši u obzir da su dinamička svojstva malih alkana (pentan, heksan, ciklopentan i cikloheksan) još uvijek nedovoljno proučena, upravo je to predmet opservacije ovog diplomskog rada. Sam rad zasniva se na promatranju dinamičkih svojstava pentana, heksana, ciklopentana i cikloheksana. Spomenuti alkani promatrani su u „united-atom” modelu [23] te je rad podijeljen na dva dijela. Prvi dio vezan je za teoriju grupa te se odnosi na svrstavanje promatranih alkana u cikličku grupu, određivanje ireducibilnih reprezentacija kojima se opisuju gibanja tih alkana te u konačnici predviđanja vibracijskih modova. Predviđanja koja teorija grupa daje za vibracijske modove iskorištena su kao pomoć u klasifikaciji modova koje daje simulacija molekularne dinamike. Drugi dio rada odrađen je u programskom paketu Gromacs (verzija 2018.1) te se bazira na obradi rezultata računalno simuliranih dinamičkih svojstava promatranih alkana u dvama poljima sila, OPLS [24,25] i TraPPE[26,27]. Iz simulacija su računalno određene termodinamičke veličine (gustoća i entalpija vaporizacije, specifični toplinski kapacitet, izotermalna kompresibilnost), čijim se slaganjem s eksperimentom pokazuje ispravnost simulacijskog modela, radijalna distribucijska funkcija, difuzijski koeficijent, vibracijski spektar te u konačnici rotacijska korelacijska funkcija za svaki promatrani alkan. Usporedbom simuliranih rezultata s predikcijama teorije grupa i eksperimentalnim rezultatima doneseni su zaključci o kvaliteti simulacijskog modela, te je u konačnici napravljen generalni pregled izračunatih svojstava malih molekula alkana.

2 Teorija grupa

2.1 Uvod

Zbog određenih simetrija koje se javljaju u molekulama, teorija grupa klasičan je alat koji se koristi u klasifikaciji istih. S obzirom na već razrađene protokole klasifikacije i određivanja grupnih svojstava, samo svrstavanje pojedine molekule u određenu točkastu grupu je iznimno jednostavno. Za velik broj točkastih grupa postoje tablice ireducibilnih reprezentacija čijom se primjenom može odrediti vibracijske, rotacijske i translacijske modove molekule te grupe.

2.1.1 Mullikenovi simboli

Oznaka	Svojstvo
A	Simetrična na n -rotaciju
B	Antisimetrična na n -rotaciju
E	Dvodimenzionalna ireducibilna reprezentacija
T	Trodimenzionalna ireducibilna reprezentacija

Tablica 2.1.1. Oznaka ireducibilne reprezentacije

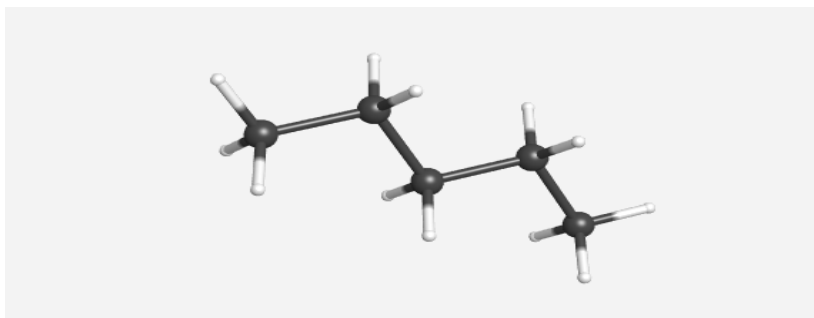
Indeks	Pozicija	Svojstvo
1	indeks	Simetrično na σ_v ili $C_2 \perp C_n$
2	indeks	Antisimetrično na σ_v ili $C_2 \perp C_n$
g	indeks	Simetrično na infleksiju i
u	indeks	Antisimetrično na infleksiju i
'	eksponent	Simetrično na σ_h ukoliko ne postoji i
"	eksponent	Antisimetrično na σ_h ukoliko ne postoji i
+	eksponent	Simetrično na σ_v u D_h
-	eksponent	Antisimetrično na σ_v u D_h

Tablica 2.1.2. Indeksi i eksponenti oznaka ireducibilnih reprezentacija

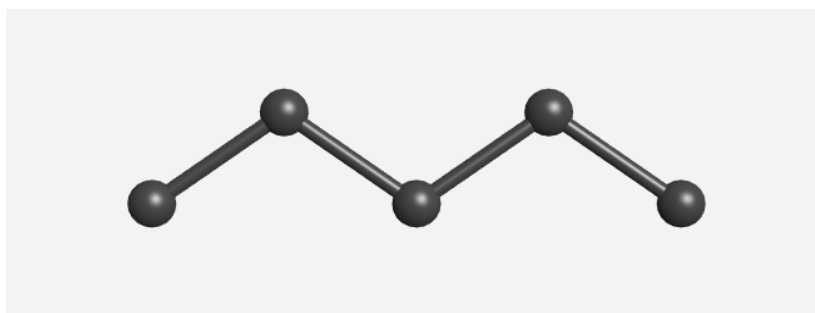
2.2 Pentan (C_5H_{12})

2.2.1 Točkasta grupa

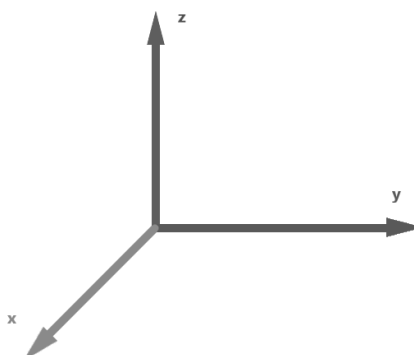
U UA (eng. united atoms) modelu CH_2 i CH_3 skupine promatraju se kao cjelina te je promatrana molekula pentana sa slike 2.2.1. aproksimirana molekulom na slici 2.2.2.



Slika 2.2.1. Molekula pentana u AA modelu (eng all atoms)

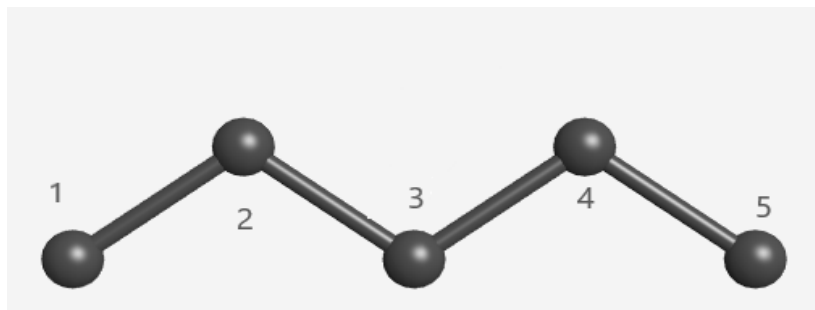


Slika 2.2. 2. Molekula pentana u UA (eng. all atoms) modelu



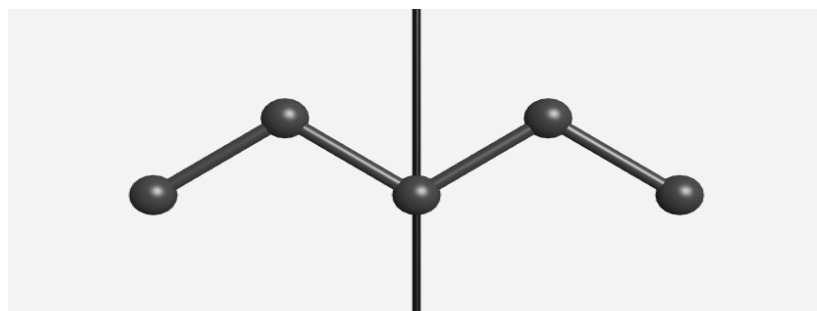
Slika 2.2.3. Koordinatni sustav u kojem se promatra zadana molekula

Potrebno je odrediti operacije simetrije koje molekula dozvoljava te skicirati elemente pojedine operacije. Prva operacija koju dozvoljava svaka molekula, jest identiteta u oznaci E . Zadaća operacije identitete jest da ostavi molekulu apsolutno nepromijenjenu.



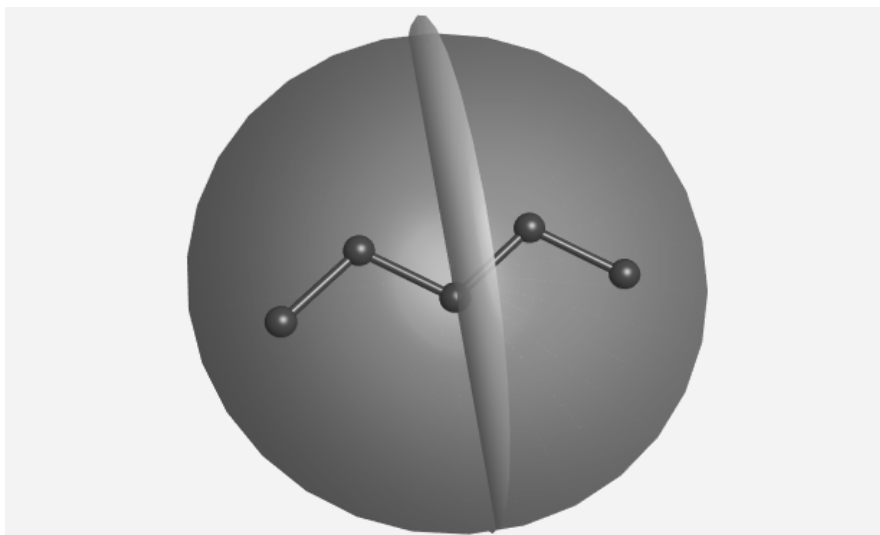
Slika 2.2.4. Djelovanje operacije identitete molekulu ostavlja nepromijenjenu.

Nadalje se zaključuje da molekula dozvoljava jednu operaciju rotacije. Rotacija je definirana s obzirom na vertikalni pravac koji prolazi kroz središnji atom ugljika u molekuli i polovište spojnice dvaju „gornjih atoma” te je paralelan s osi z koordinatnog sustava. Ta operacije je rotacija molekule za 180° , odnosno operacija simetrije C_2 .



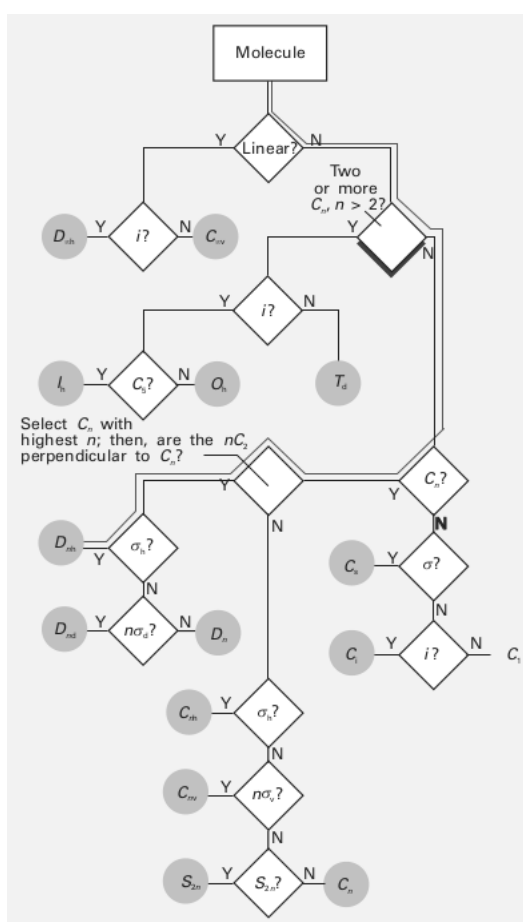
Slika 2.2.5. Os rotacije operacije rotacije C_2

Nadalje, uočava se da promatrana molekula sadrži dvije ravnine refleksije. Ravnina (element operacije simetrije) koja prolazi kroz centralni atom ugljika te leži u zx ravnini koordinatnog sustava naziva se σ_v . Potpuno analogno definira se ravnina koja prolazi svim atomima promatrane molekule. Ta ravnina, u oznaci σ'_v paralelna je s yz ravninom koordinatnog sustava. Obje promatrane ravnine sadrže promatranu os rotacije te se po konvenciji promatraju kao vertikalne ravnine.



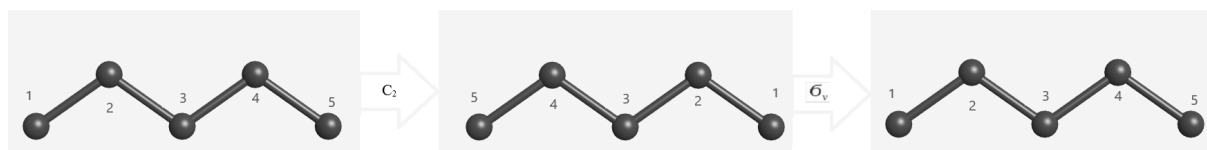
Slika 2.2.6. Dvije vertikalne ravnine simetrije prikazane na molekuli pentana

Nakon određivanja operacija simetrije na promatranoj molekuli trivijalno je, promatrajući hodogram, odrediti pripadnost molekule točkastoj grupi. Korištenjem hodograma dobije se da promatrana molekula pentana pripada C_{2v} grupi simetrije.



Slika 2.2.7. Hodogram određivanja točkaste grupe molekule (preuzeto s [28])

Zbog ilustracije je na jednom primjeru pokazano kako se kreira tablica množenja.



Slika 2.2.8. Djelovanje rotacije zakreće molekulu kako je prikazano na slici. Djelovanjem operacije refleksije σ_v na zakrenutu molekulu rezultat je jednak djelovanju operacije refleksije σ'_v na prvotno promatranu molekulu

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Tablica 2.2.1. Tablica množenja točkaste grupe C_{2v}

U nastavku se tablice množenja, zbog malenog značaja na interesne sfere rada, više neće spominjati te je na primjeru pentana ilustrativno prikazano kreiranje tablice množenja određene točkaste grupe molekule. Tablice množenja ostalih grupa kreiraju se analogno.

2.2.2 Reducibilna reprezentacija

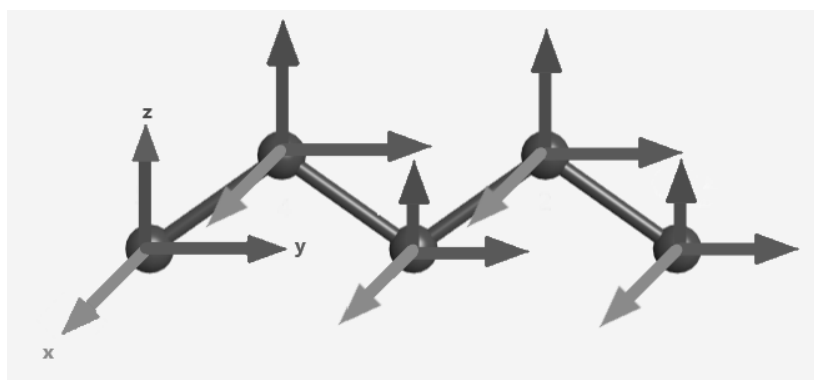
Za određivanje reducibilne reprezentacije promatrane grupe potrebno je odrediti tablicu karaktera iste. S obzirom na to da točkasta grupa C_{2v} ima četiri klase operacija simetrije, po teoriji grupa, slijedi da je broj karaktera reprezentacije promatrane grupe jednak četiri te je broj ireducibilnih reprezentacija promatrane grupe jednak broju klasa. Dakle, za promatranu grupu postoje četiri ireducibilne reprezentacije na koje se reducibilna reprezentacija može reducirati. S obzirom na to da je tablica karaktera preuzeta iz [29] zbog jednostavnosti su pojašnjene oznake koje se u njoj koriste (Mullekenovi simboli iz uvoda). Po konvenciji vrijednost karaktera 1 označava nepromijenjenost, simetričnost, ireducibilne reprezentacije s obzirom na tu operaciju, dok karakter vrijednosti -1 označava prelazak ireducibilne reprezentacije u suprotnu, odnosno, asimetričnost s obzirom na promatranu operaciju. Ova konvencija korisna je za uvođenje standardiziranih oznaka. Naime, oznaka A koristi se za

reprezentaciju kojoj je karakter operacije rotacije jednak 1, a oznaka B za reprezentaciju u kojoj je karakter rotacije jednak -1. Nadalje, ovisno o tome je li karakter operacije refleksije s obzirom na „glavnu”os jednak 1 ili -1 oznaka reprezentacije dobiva indeks 1 ili 2.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
μ_r	$a=?$	$b=?$	$c=?$	$d=?$

Tablica 2.2.2. Tablica karaktera grupe C_{2v}

Reducibilna reprezentacija promatrane grupe određuje se iz tablice karaktera. Za određivanje se u pravilu koristi metoda internih koordinata ili metoda kartezijskih koordinata. S obzirom na to da metoda internih koordinata koristi veze i kutove u molekuli kao koordinate na kojima se promatra djelovanje operacija simetrije grupe, zbog velikog broja elemenata svake od dviju klasa koordinata ova metoda je dosta složena. Naime, uključuje 5x5 i 6x6 matrice, što dosta komplicira račun. Dakle, zbog jednostavnosti računa za određivanje reducibilne reprezentacije korištena je metoda kartezijskih koordinata. Metoda u načelu u svaki atom molekule postavlja njegov interni kartezijski koordinatni sustav, koji je jednako orijentiran kao sustav na slici 2.2.3. te se djelovanjem operacija simetrije na molekulu razmatra ponašanje atoma globalno, ali i ponašanje svakog od koordinatnih sustava.



Slika 2.2.9. Interni kartezijski koordinatni sustav za svaki atom promatrane molekule

S obzirom na to da se molekula sastoji od pet atoma, od kojih će svaki imati sebi pridružene tri koordinate (svoj trodimenzionalni sustav), za kreiranje matrice reducibilne reprezentacije svake od četiri operacije grupe, potrebno je kreirati 15x15 matrice te izračunati trag svake. Dodatno, promatranjem svake od matrica uočava se da matrice reprezentacije svake operacije imaju blok dijagonalnu formu, što je veoma korisno za simplifikaciju promatrane metode. S obzirom na to da je svaki od pet atoma molekule okarakteriziran s tri koordinate zbog jednostavnosti se matrica 15x15 promatra kao blok matrica 5x5, pri čemu je svaki element smanjene matrice (A_{ij}) zapravo 3x3 matrica čija pozicija u matrici (2.2.1.) označava djelovanje operacije R na globalnu poziciju pojedinog atoma. Dakle, spomenuta lokacija matrice 3x3 označava poziciju, u molekuli, na kojoj se promatrani atom nalazi nakon djelovanja odgovarajuće operacije simetrije. Struktura i izgled matrice (A_{ij}) označavaju djelovanje operacije, čiju reprezentaciju se promatra, na koordinate, odnosno na interne koordinatne sustave, pojedinog elementa.

$$D(R) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & A_{35} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} & A_{45} \\ A_{51} & A_{52} & A_{53} & A_{54} & A_{55} \end{bmatrix} \quad (2.2.1.)$$

Za početak je potrebno promotriti matricnu reprezentaciju identitete (E). S obzirom na to da identiteta svojim djelovanjem na molekulu ne mijenja pozicije atoma (globalno) vrijedi da su jedino dijagonalni elementi gore prikazane matrice različiti od nule. Redoslijed označenih dijagonalnih elemenata označava globalnu strukturu $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5$ redom, gdje su indeksi atoma molekule jednaki indeksima sa slike 2.2.4.

$$D(E) = \begin{bmatrix} A_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{55} \end{bmatrix} \quad (2.2.2.)$$

Svaki od elemenata gornje marice je također identiteta jer djelovanje identitete ne utječe na interne koordinatne sustave postavljene u svaki od elemenata molekule.

$$A_{ii} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.3.)$$

Po definiciji je karakter operacije identitete u reducibilnoj reprezentaciji jednak tragu matrične reprezentacije iste. Dakle, jednak je zbroju dijagonalnih elemenata matrice 15×15 . S obzirom na to da su svi dijagonalni elementi jednake strukture, vrijedi da je traženi karakter $\chi(R)$ jednak umnošku karaktera jedne 3×3 matrice (jednog elementa matrice 2.2.2.) s brojem elemenata na glavnoj dijagonali. Primjerice, vrijedi da je $a = [\text{Broj globalno nepomaknutih atoma uslijede djelovanja identitete}] \cdot \chi(E)$. Broj elemenata na glavnoj dijagonali jednak je broju elemenata koji uslijed djelovanja promatrane operacije ne mijenjaju svoju globalnu poziciju, a označava se s Br . Dakle, broj atoma koji ne mijenjaju svoju poziciju jednak je 5 jer niti jedan atom uslijed djelovanja operacije identitete nije promijenio svoju poziciju u molekuli pa slijedi:

C_{2v}	E
Br	5
$\chi(R)$	3
μ_r	15

Tablica 2.2.3. Karakter operacije identitete u reducibilnoj reprezentaciji

Sljedeća je promatrana reprezentacija operacije rotacije C_2 . Po definiciji ove operacije globalno se u molekuli događa promjena pozicija atoma opisana na sljedeći način:

$$M = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_5 \\ C'_2 = C_4 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_2 \\ C'_5 = C_1 \end{bmatrix} = M' \quad (2.2.4.)$$

pa je matrična reprezentacija promatrane operacije dana s:

$$D(C_2) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & A_{15} \\ 0 & 0 & 0 & A_{24} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 & 0 \\ 0 & A_{42} & 0 & 0 & 0 \\ A_{51} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2.5.)$$

te vrijedi:

$$M' = D(C_2)M \quad (2.2.6.)$$

Svaka od podmatrica 3x3 je matična reprezentacija operacije rotacije pa je oblika:

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} \cos \Theta & -\sin \Theta & 0 \\ \sin \Theta & \cos \Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.7.)$$

gdje je Θ po definiciji $360^\circ/n$. Dakle $\Theta=180^\circ$ te vrijedi:

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.8.)$$

Kako je prije objašnjeno, jedine matrice koje ulaze u vrijednost karaktera su one dijagonale te je broj nepomaknutih elemenata jednak jedan. Stoga analogno operaciji identitete slijedi donja tablica:

C_{2v}	E	C_2
Br	5	1
$\chi(R)$	3	-1
μ_r	15	-1

Tablica 2.2.4. Karakteri operacija identitete i rotacije u reducibilnoj reprezentaciji

Nadalje, matične reprezentacije operacija refleksije σ_v i σ'_v izvode se analogno. Po definiciji operacija σ_v vrši globalnu zamjenu pozicija prvog i petog te drugog i četvrtog atoma ugljika (slika 2.2.4.). Vrijedi:

$$M = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_5 \\ C'_2 = C_4 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_2 \\ C'_5 = C_1 \end{bmatrix} = M' \quad (2.2.9.)$$

Dakle, matična reprezentacija spomenute operacije je oblika:

$$D(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & A_{15} \\ 0 & 0 & 0 & A_{24} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 & 0 \\ 0 & A_{42} & 0 & 0 & 0 \\ A_{51} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2.10.)$$

S obzirom na to da je promatrana operacija definirana s obzirom na xz ravninu prostora, njen utjecaj na interne koordinatne sustave (slika 2.2.9.) definiran je sljedećom matricom:

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.11.)$$

Dakle, svaka od A_{ij} matrica iz (2.2.10.) je prethodnog oblika pa slijedi (analogno 2.2.8.):

C_{2v}	E	C_2	σ_v
$\chi(R)$	5	1	1
μ_r	15	-1	1

Tablica 2.2.5. Karakteri operacija identitete, rotacije i jedne od refleksija

Nadalje, operacija σ'_v je operacija definirana s obzorom na ravninu simetrije paralelnu prostornoj ravnini yz . Dakle, spomenuta operacija globalno molekulu ostavlja nepromijenjenom pa je njena reprezentacija oblika:

$$D(\sigma'_v) = \begin{bmatrix} A_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{55} \end{bmatrix} \quad (2.2.12.)$$

Analogno (2.1.1.) elementi matrice reprezentacije operacije definirane s obzirom na yz ravninu dani su kao matrice:

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.13.)$$

Dakle, svaka od A_{ij} matrica iz (2.2.13.) je prethodnog oblika, broj elemenata na glavnoj dijagonali jednak je pet te u konačnici slijedi da je tablica karaktera oblika:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
μ_r	15	-1	1	5

Tablica 2.2.6. Tablica karaktera grupe C_{2v} za molekulu pentana promatranu u UA modelu

2.2.3 Vibracijski modovi

Svaka molekula može se promatrati kao čvrsti objekt čije se gibanje sastoji od rotacijskog, translacijskog i vibracijskog dijela. Dakle, reducibilna reprezentacija za promatranu molekulu može se zapisati kao direktna suma triju reprezentacija od kojih svaka predstavlja jedan od spomenutih modova gibanja:

$$\mu_r = \mu_{trans} \oplus \mu_{rot} \oplus \mu_{vib} \quad (2.2.14.)$$

Dodatno, svaki pojedini atom molekule postoje 3 moda gibanja. Dakle, za N molekula postoji $3N$ modova od kojih su 3 rotacijska i 3 translacijska. Stoga je broj vibracijskih modova jednak razlici ukupnog broja modova s brojem rotacijskih i translacijskih $3N-(3+3)$, odnosno, broj vibracijskih modova molekule jednak je $3N-6$. Reprezentacije rotacijskih, vibracijskih i translacijskih modova prikazane su također, kao i reducibilna reprezentacija, kao direktna suma ireducibilnih reprezentacija te se vibracijski modovi promatrane molekule određuju posredno kako je opisano u daljnjem postupku. S obzirom na to da je izvod reducibilne reprezentacije translacijskih i rotacijskih modova sličan izvodu općenite reducibilne reprezentacije molekule dovoljno je iz literature izvući gotovu tablicu karaktera s pridruženim ireducibilnim reprezentacijama za translacijskih i rotacijskih deformacije po pojedinim osima.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$
A_1	1	1	1	1	zz^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x
μ_r	15	-1	1	5	

Tablica 2.2.7. Tablica karaktera s označenim ireducibilnim reprezentacijama transformacija veze

Iz tablice karaktera lako je odrediti rastav reducibilne reprezentacije na ireducibilne komponente. Za svaku reducibilnu reprezentaciju vrijedi rastav oblika:

$$\mu_r = a_1 A_1 \oplus a_2 A_2 \oplus a_3 B_1 \oplus a_4 B_2 \quad (2.2.15.)$$

Koeficijenti u rastavu određuju se iz formule redukcije:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi'_R(c) \chi'(c) \quad (2.2.16.)$$

gdje su $g(c), \chi'_R(c), \chi'(c)$ broj operacija u pojedinoj klasi, karakter operacije u reducibilnoj reprezentaciji i karakter operacije u pojedinoj ireducibilnoj reprezentaciji, redom. Primjenom jednakosti 2.2.16. za izračun koeficijenta uz prvu ireducibilnu reprezentaciju u rastavu, slijedi:

$$a_1 = \frac{1}{4} [g(E) \chi_{A_1}(E) \chi_R(E) + \dots + g(\sigma'_v) \chi_{A_1}(\sigma'_v) \chi_R(\sigma'_v)] \quad (2.2.17.)$$

$$a_1 = \frac{1}{4} [1*1*15 + 1*(-1)*1 + 1*3*1 + 1*3*1] = \frac{1}{4} [15 - 1 + 6] = 5 \quad (2.2.18.)$$

Analogno se odredi ostali koeficijenti.

$$a_2 = 2 \quad (2.2.19.)$$

$$a_3 = 3 \quad (2.2.20.)$$

$$a_4 = 5 \quad (2.2.21.)$$

Slijedi da je reducibilna reprezentacija reducirana na ireducibilne u obliku:

$$\mu_r = 5 A_1 \oplus 2 A_2 \oplus 3 B_1 \oplus 5 B_2 \quad (2.2.24.)$$

Ovakav zapis reprezentacije dan je u blok dijagonalnoj formi. Sve ireducibilne reprezentacije su jednodimenzionalne pa je zbroj koeficijenata u rastavu reducibilne reprezentacije jednak umnošku broja atoma s dimenzijom prostora ($5 \cdot 3 = 15$).

S obzirom na to da je broj atoma u promatranoj molekuli, u UA modelu, 5, očekivano je postojanje $3 \cdot 5 - 6 = 9$ vibracijskih modova. Reprezentacije rotacijskih i translacijskih modova dane su redom, preko ireducibilnih reprezentacija pripadajućih deformacija, kao:

$$\mu_{rot} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad (2.2.25.)$$

$$\mu_{trans} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad (2.2.26.)$$

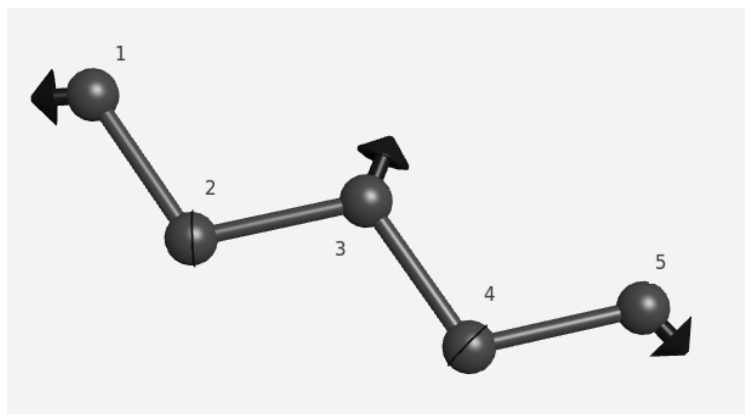
Nadalje, reprezentacija vibracijskih (normalnih) modova dobije se ako se od ukupne reducibilne reprezentacije molekule oduzmu reprezentacije rotacije i translacije, što daje:

$$\mu_{vib} = 4 A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 3 B_2 \quad (2.2.28.)$$

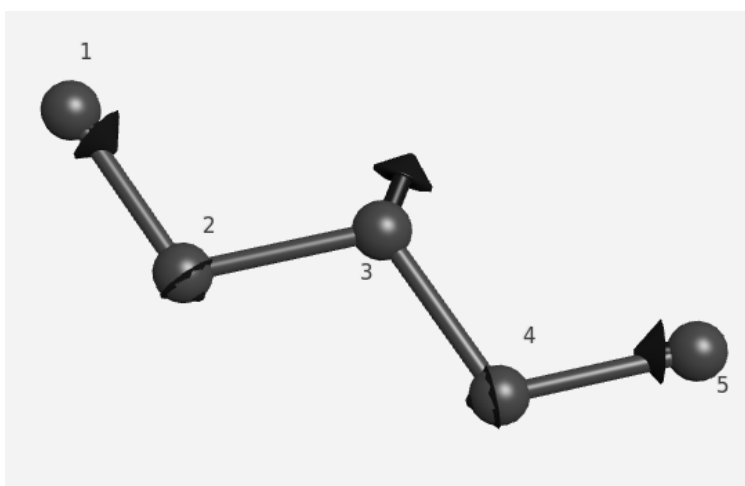
Kako su sve ireducibilne reprezentacije jednodimenzionalne to pojedine transformacije veze koje reprezentiraju nemaju degeneracije, dakle, svaka vibracija može se realizirati samo u jednom obliku, što u konačnici dovodi do toga da je dimenzija reprezentacije vibracijskih modova jednaka 9, što odgovara očekivanom broju vibracijskih (normalnih) modova.

Reprezentacija A_1 ima četiri različite realizacije u vibracijskom spektru od kojih se svaka realizira samo na jedan način. Iščitavajući tumačenje Mullikenovih simbola iz tablice 2.1.1. i tablice 2.1.2. slijedi da je reprezentacija A_1 , zbog oznake A , simetrična na rotaciju, te zbog oznake 1 , simetrična na refleksiju s obzirom na glavnu os, što znači da nakon promjene kutova i duljine veza, djelovanjem rotacije i refleksije, molekula mora ostati nepromijenjena. Zbog jednostavnosti će se vibracijski modovi označavati standardiziranim oznakama ν . Dakle, promatranjem molekule zaključuje se da su realizacije vibracija u A_1 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ redom.

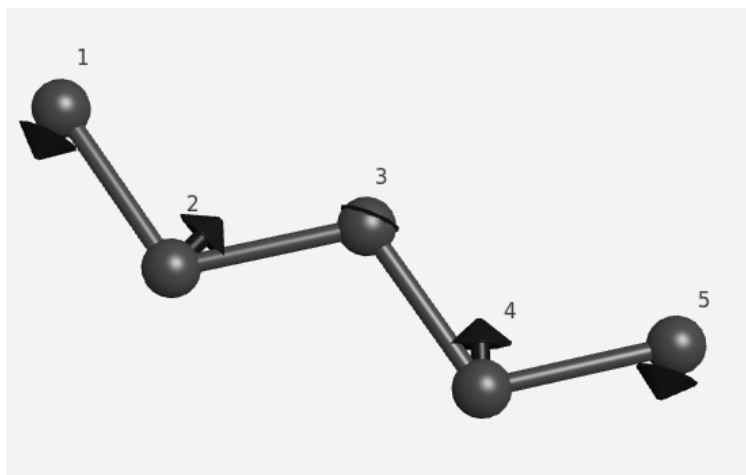
Na svim slikama koje slijede strelicom je označen smjer gibanja atoma kojem je strelica pridružena. Primjerice, na slici 2.2.10. atom s oznakom jedan pomiče se lijevo, atom s oznakom pet desno, a atom s oznakom tri prema gore.



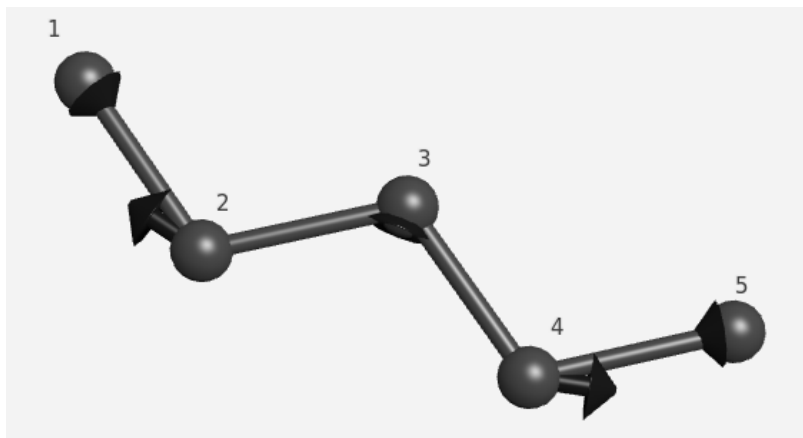
Slika 2.2.10. Simetrično sabijanje veze drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma zajedno sa simetričnom deformacijom kuta između prvog i trećeg te trećeg i petog atoma (v_1).



Slika 2.2.11. Simetrična deformacija kuta između prvog i trećeg, drugog i četvrtog te trećeg i petog atoma (v_2)

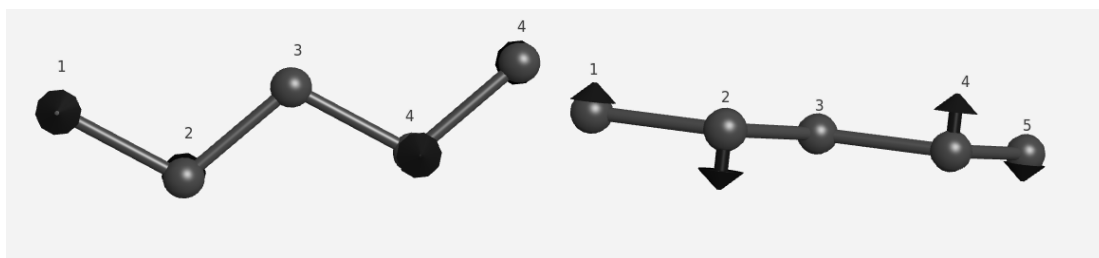


Slika 2.2.12. Simetrična deformacija kuta između prvog i trećeg te trećeg i petog atoma uz simetrično sabijanje veza drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma (v_3)



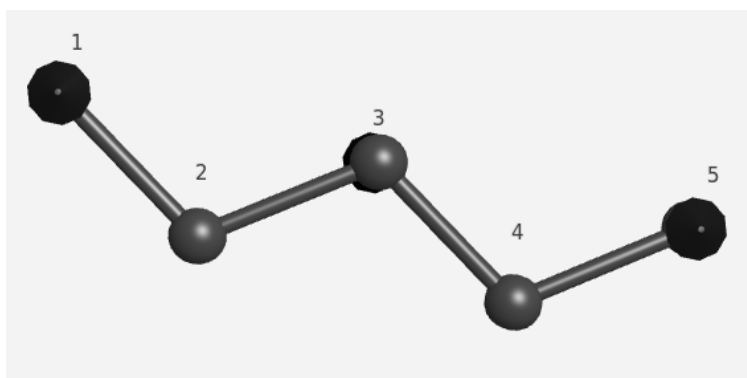
Slika 2.2.13. „Scissoring” koji se odnosi na vibracijsko ponašanje drugog i četvrtog atoma uz simetrično istezanje veze prvog i drugog te četvrtog i petog atoma (ν_4)

Ireducibilna reprezentacija A_2 je prema Mullikenovim simbolima simetrična na rotaciju te je antisimetrična na operaciju refleksije s obzirom na vertikalnu ravninu. Realizacija vibracija u A_2 je ν_5 . Zbog jednostavnosti je molekula prikazana u projekciji na xy ravninu prostora te se primjećuje takozvano „uvrtanje” molekule. Naime, za molekulu postavljenu u yz ravnini atomi jedan i četiri pomiču se u pozitivnom, dok se atomi dva i pet pomiču u negativnom smjeru x osi, što u konačnici dovodi do svojevrsnog uvrtnja molekule („twisting”).



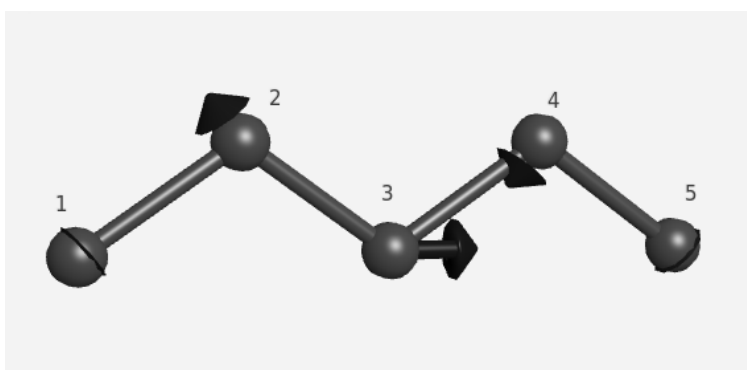
Slika 2.2.14. Molekula prikazana u projekciji na xy ravninu prostora zajedno s molekulom u originalnom položaju „Twisting” (ν_5)

Ireducibilna reprezentacija B_1 je prema Mullikenovim simbolima antisimetrična na rotaciju te je simetrična na operaciju refleksije s obzirom na vertikalnu ravninu. Realizacija vibracije u B_1 je ν_6 .

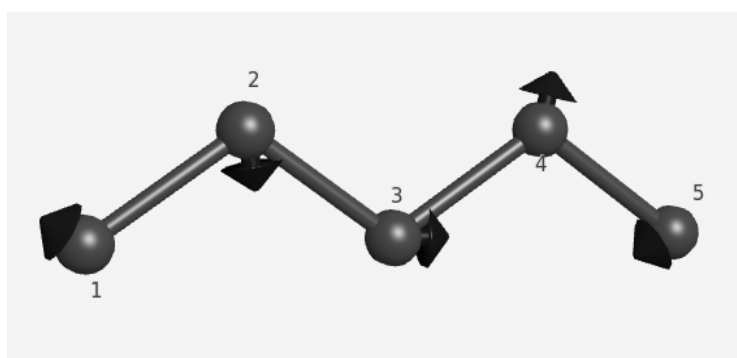


Slika 2.2.15. *Simultano pomicanje prvog i petog atoma u pozitivnom x smjeru s pomicanjem trećeg atoma u negativnom x smjeru. Ovakvo gibanje nekad se naziva „wagging”. (ν_6)*

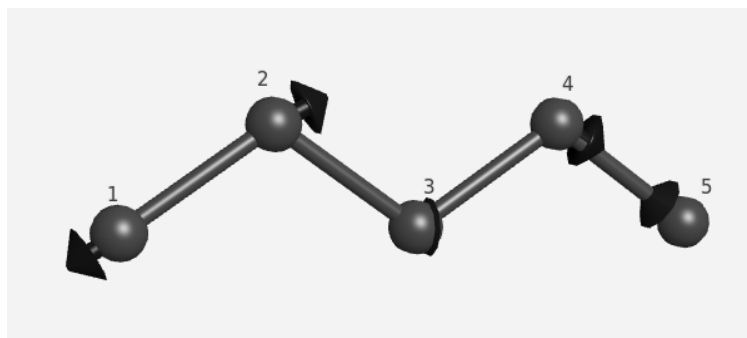
Ireducibilna reprezentacija B_2 je prema Mullikenovim simbolima antisimetrična na rotaciju te je antisimetrična na operaciju refleksije s obzirom na vertikalnu ravninu. Realizacije vibracija u B_2 su ν_7 , ν_8 , ν_9 .



Slika 2.2.16. *Antisimetrična deformacija veze drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma (ν_7)*



Slika 2.2.17. *Antisimetrična deformacija kuta između prvog i trećeg te petog i trećeg atoma (ν_8)*



Slika 2.2.18. Antisimetrična deformacija veze između prvog i drugog te četvrtog i petog atoma. Gibanje koje ta deformacija uzrokuje kod drugog i četvrtog atoma može se identificirati kao „rocking” (ν_9)

2.2.4 Aktivnost spektra

Razmatranjem konačne tablice karaktera, preuzete iz literature, može se pretpostaviti IR, odnosno Raman, aktivnost molekule te samim time odrediti očekivani broj vibracijskih maksimuma koji daje pojedina spektroskopska metoda. Poznato je da mješoviti članovi transformacija veza ukazuju na Raman aktivnost, dok pojedinačni članovi transformacija veza (z,x,y) ukazuju na IR aktivnost. Iz donje tablice vrijedi da svi modovi pokazuju Raman aktivnost, dok normalni mod reprezentiran s A_2 jedini nije IR aktivan. Dakle, zbog rastava reprezentacije normalnih modova na ireducibilne reprezentacije u IR spektru očekuje se ukupno 8 maksimuma, od čega 4 pripadaju modovima reprezentiranim s A_1 , jedan modovima ireducibilne reprezentacije B_1 te tri za B_2 . Koristeći software „Webmo” simuliranjem se potvrdi da je pretpostavka dobivena primjenom teorije grupa točna.

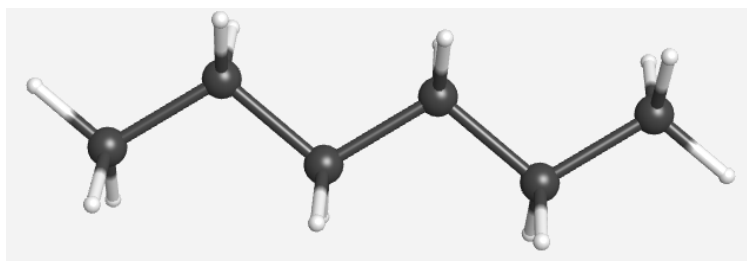
C_{2v}	$h=4$	IR	Raman
A_1	zz^2, x^2, y^2	+	+
A_2	xy	-	+
B_1	x, xz	+	+
B_2	y, yz	+	+

Tablica 2.2.8. Pretpostavka IR / Raman aktivnosti molekule. Informacije o odgovarajućim transformacijama veza za pojedinu ireducibilnu reprezentaciju preuzete su s [29]

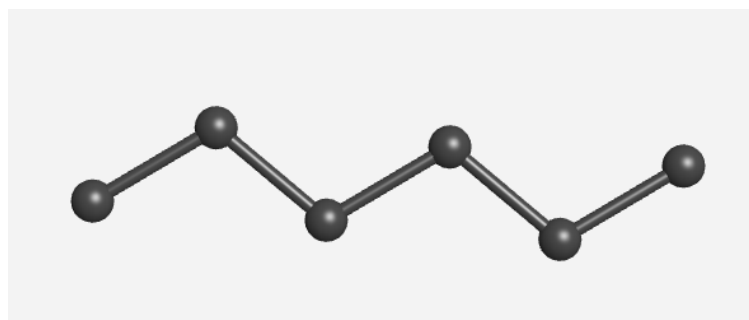
2.3 Heksan (C_6H_{14})

2.3.1 Točkasta grupa

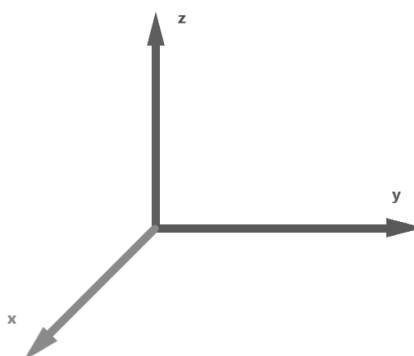
Klasifikacija u točkastu grupu i objašnjavanje vibracija molekule heksana odrađeni su na isti način kako je to objašnjeno za molekulu pentana u poglavlju 2.2.



Slika 2.3.1. Molekula heksana u AA (eng. all atoms) modelu

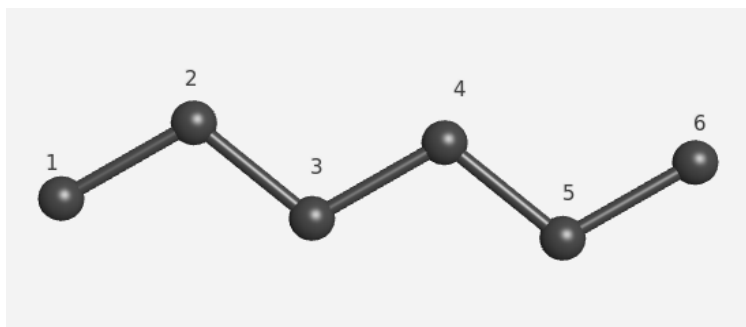


Slika 2.3. 2. Molekula heksana u UA (eng. united atoms) modelu



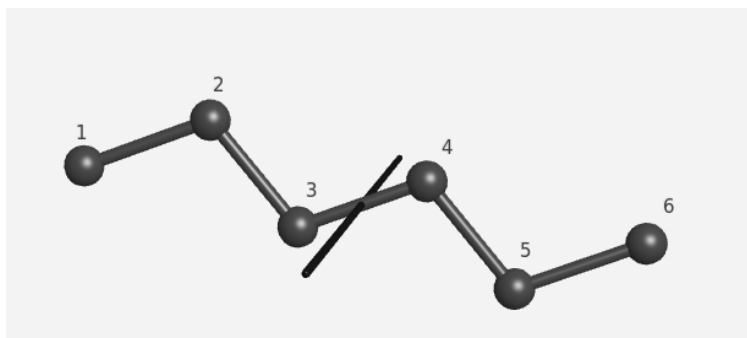
Slika 2.3.3. Koordinatni sustav u kojem se promatra zadana molekula

Operacije simetrije za molekulu heksana određuju se na isti način kako su određene za molekulu pentana u poglavlju 2.2.2. Prva operacija koju dozvoljava svaka molekula, jest identiteta u oznaci E . Zadaća operacije identitete jest da ostavi molekulu apsolutno nepromijenjenu.



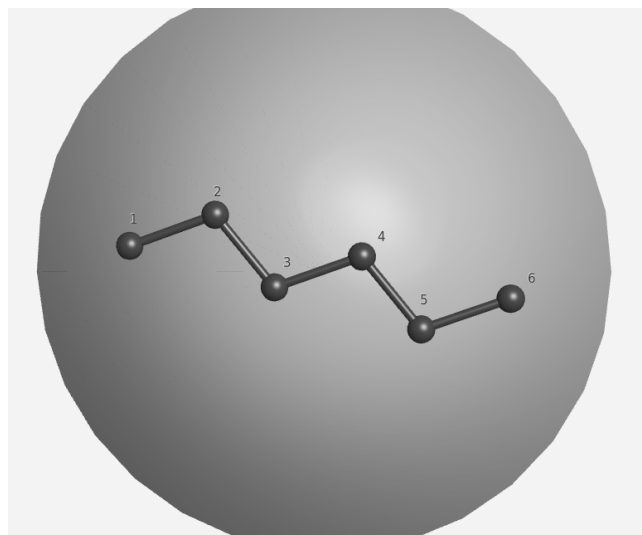
Slika 2.3.4. Djelovanje operacije identitete molekulu ostavlja nepromijenjenu.

Nadalje se zaključuje da molekula dozvoljava jednu operaciju rotacije. Rotacija je definirana s obzirom na pravac koji prolazi kroz polovište spojnice trećeg i četvrtog atoma ugljika u molekuli i okomit je na yz ravninu, odnosno paralelan je s x osi koordinatnog sustava. Ta operacije je rotacija molekule za 180° , odnosno operacija simetrije C_2 .



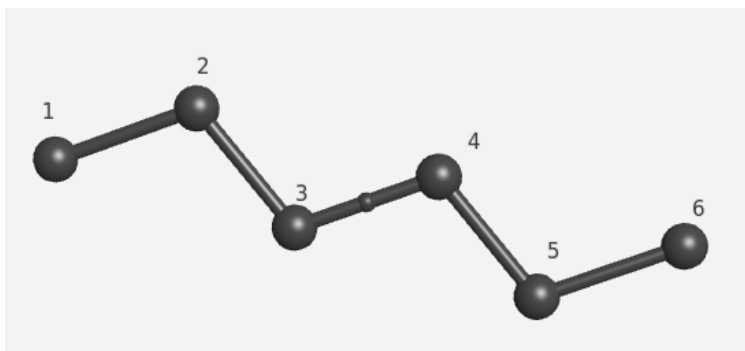
Slika 2.3.5. Grafički prikaz operacije rotacije C_2 , s naznačenom osi rotacije

Jedina ravnina refleksije, promatrane molekule, okomita je na os rotacije te prolazi kroz sve atome molekule. Zbog okomitosti na os rotacije ravnina se po konvenciji definira kao horizontalna ravnina refleksije u oznaci σ_h . Očigledno je da zbog specifične prostorne orijentiranosti promatrana operacija globalno raspored atoma ugljika u heksanu ostavlja jednakim neovisno o djelovanju.



Slika 2.3.6. Horizontalna ravnina refleksije molekule heksana

Za razliku od prethodno promatrane molekule (pentana) molekula heksana podliježe dodatnoj operaciji simetrije, infleksiji, u oznaci i . Operacija infleksije definira se s obzirom na polovište spojnice trećeg i četvrtog atoma ugljika molekule heksana. Djelovanjem operacije dolazi do zamjene prvog i šestog, trećeg i četvrtog te drugog i petog atoma ugljika u molekuli.



Slika 2.3.7. Točka infleksije molekule heksana prikazana je na polovici spojnice atoma tri i četiri

Za sljedeće potpoglavlje bitno je da lokalno, djelovanjem na interne koordinatne sustave, operacija infleksije mijenja orijentaciju svakog od jediničnih vektora kartezijevog sustava te je njena matična reprezentacija oblika:

$$i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.3.6.)$$

Nakon određivanja operacija simetrije na promatranoj molekuli trivijalno je, promatrajući hodogram, odrediti pripadnost molekule točkastoj grupi. Korištenjem hodograma sa slike 2.2.7. dobije se da promatrana molekula pentana pripada C_{2h} grupi simetrije.

2.3.2 Reducibilna reprezentacija

S obzirom na to da točkasta grupa C_{2h} ima četiri klase operacija simetrije, reducibilna reprezentacija grupe određuje se analognim postupkom iz poglavlja 2.2.2. No, za razliku grupe C_{2v} točkasta grupa promatrana u ovom poglavlju za oznaku ireducibilnih reprezentacija koristi druge indekse. Po tablici 2.1.2. slijedi da su reprezentacije s indeksom g simetrične, dok su reprezentacije s oznakom u antisimetrične na infleksiju.

C_{2v}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_g	1	-1	1	-1
B_u	1	-1	-1	1
μ_r	?	?	?	?

Tablica 2.3.1. Tablica karaktera grupe C_{2v}

Jednako kao u poglavlju 2.2.2. za određivanje reducibilne reprezentacije se, zbog jednostavnosti, koristi metoda kartezijanskih koordinata. Potpuno analognim postupkom zaključuje se da je za svaku od operacija simetrije matrična reprezentacija dana s:

$$D(R) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} & A_{16} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} & A_{26} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & A_{35} & A_{36} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} & A_{45} & A_{46} \\ A_{51} & A_{52} & A_{53} & A_{54} & A_{55} & A_{56} \\ A_{61} & A_{62} & A_{63} & A_{64} & A_{65} & A_{66} \end{bmatrix} \quad (2.3.1.)$$

Sljedeće matrice korisne su u određivanju broja globalno nepomaknutih atoma ugljika uslijed djelovanja pojedine operacije. U tablici 2.3.2. karakteri za operaciju infleksije i rotacije jednaki su nuli jer globalno, prema (2.3.3.) i (2.3.5.), svi atomi promatrane molekule mijenjanju svoje položaje u molekuli.

Dakle, za operacije u promatranoj grupi vrijede sljedeće globalne zamjene atoma (gdje je slovo u indeksu matrice M oznaka reprezentacije čije djelovanje daje matricu M):

$$M_E = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_1 \\ C'_2 = C_2 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_4 \\ C'_5 = C_5 \\ C'_6 = C_6 \end{bmatrix} = M'_E \quad (2.3.2.)$$

$$M_{C_2} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_6 \\ C'_2 = C_5 \\ C'_3 = C_4 \\ C'_4 = C_3 \\ C'_5 = C_2 \\ C'_6 = C_1 \end{bmatrix} = M'_{C_2} \quad (2.3.3.)$$

$$M_{\sigma_h} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_1 \\ C'_2 = C_2 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_4 \\ C'_5 = C_5 \\ C'_6 = C_6 \end{bmatrix} = M'_{\sigma_h} \quad (2.3.4.)$$

$$M_i = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_6 \\ C'_2 = C_5 \\ C'_3 = C_4 \\ C'_4 = C_3 \\ C'_5 = C_2 \\ C'_6 = C_1 \end{bmatrix} = M'_i \quad (2.3.5.)$$

C_{2v}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
A_u	1	1	-1	1
B_g	1	-1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1
μ_r	18	0	0	6

Tablica 2.3.2. Tablica karaktera grupe C_{2h} za molekulu heksana promatranu u UA (eng. *united atoms*) modelu

2.3.3 Vibracijski modovi

Detaljniji uvod u određivanje reducibilne reprezentacije dan je u poglavlju 2.2.3. te se u ovom poglavlju primjenjuje jednaka ideja.

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	$h=4$	
A_g	1	1	1	1	xy, z^2, x^2, y^2	R_z
A_u	1	1	-1	-1	z, z^3, xyz, x^2z, y^2z	
B_g	1	-1	1	-1	xz, yz	R_x, R_y
B_u	1	-1	-1	1	$x, y, xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$	
μ_r	18	0	0	6		

Tablica 2.3.3. Tablica karaktera s označenim ireducibilnim reprezentacijama transformacija veze preuzeta iz literature

Iz tablice karaktera lako je odrediti rastav reducibilne reprezentacije na ireducibilne komponente. Za svaku reducibilnu reprezentaciju promatrane grupe vrijedi rastav oblika:

$$\mu_r = a_1 A_g \oplus a_2 A_u \oplus a_3 B_g \oplus a_4 B_u \quad (2.3.6.)$$

Primjenom (2.1.6.) slijedi:

$$a_1 = 6 \quad (2.3.7.)$$

$$a_2 = 3 \quad (2.3.8.)$$

$$a_3 = 3 \quad (2.3.9.)$$

$$a_4 = 6 \quad (2.3.10.)$$

Slijedi da je reducibilna reprezentacija reducirana na ireducibilne u obliku:

$$\mu_r = 6 A_g \oplus 3 A_u \oplus 3 B_g \oplus 6 B_u \quad (2.3.11.)$$

Gdje su sve ireducibilne reprezentacije u direktnoj sumi jednodimenzionalne. S obzirom na to da je broj atoma u promatranoj molekuli, u UA (eng. united atoms) modelu, 6, očekivano je postojanje $3 \cdot 6 - 6 = 12$ vibracijskih modova. Reprezentacije rotacijskih i translacijskih modova dane su redom, u direktnoj sumi ireducibilnih reprezentacija, kao:

$$\mu_{rot} = A_g \oplus 2 B_g \quad (2.3.12.)$$

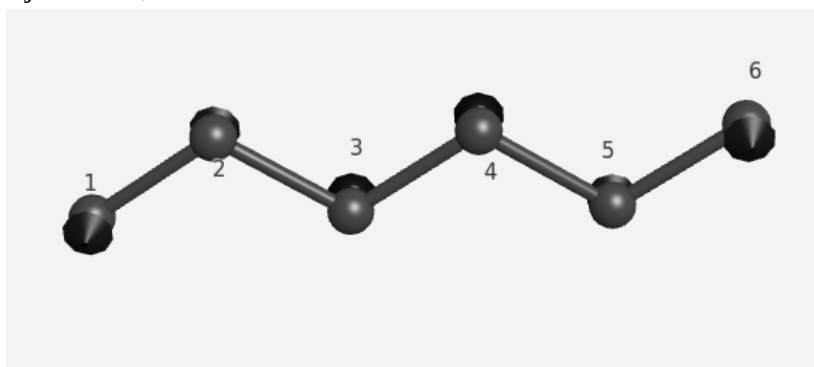
$$\mu_{trans} = A_u \oplus 2 B_u \quad (2.3.13.)$$

Analogno (2.2.28.) dobije se:

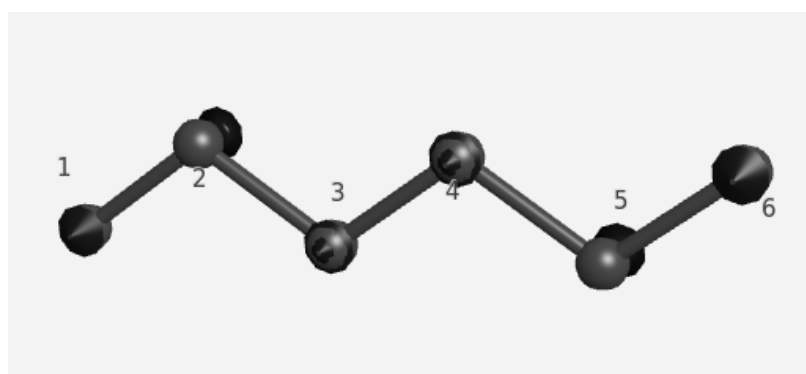
$$\mu_{vib} = 5 A_g \oplus 2 A_u \oplus B_g \oplus 4 B_u \quad (2.3.14.)$$

Kako su sve ireducibilne reprezentacije jednodimenzionalne to pojedine transformacije veze koje reprezentiraju nemaju degeneracije, dakle, svaka vibracija može se realizirati samo u jednom obliku, što u konačnici dovodi do toga da je dimenzija reprezentacije vibracijskih modova jednaka 12, što odgovara očekivanom broju vibracijskih (normalnih) modova.

Reprezentacija A_u ima dvije različite realizacije u vibracijskom spektru od kojih se svaka realizira samo na jedan način. Iščitavajući tumačenje Mullikenovih simbola iz tablice 2.1.1. i tablice 2.1.2. slijedi da je reprezentacija A_u , zbog oznake A , simetrična na rotaciju, te zbog oznake u , antisimetrična na infleksiju. Dakle, promatranjem molekule zaključuje se da su realizacije vibracija u A_u ν_1 , i ν_2 .

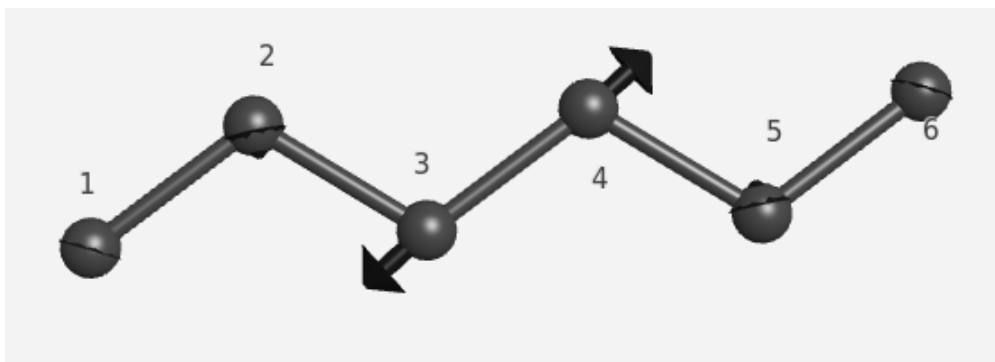


Slika 2.3.8. Za molekulu postavljenu u yz ravnini atomi jedan i šest pomiču se u pozitivnom, atomi dva i pet ne pomiču se (fiksirani su), a atomi četiri i tri pomiču se u negativnom smjeru x osi, što u konačnici dovodi do svojevrsnog uvrtnja molekule („twisting“) (ν_1).

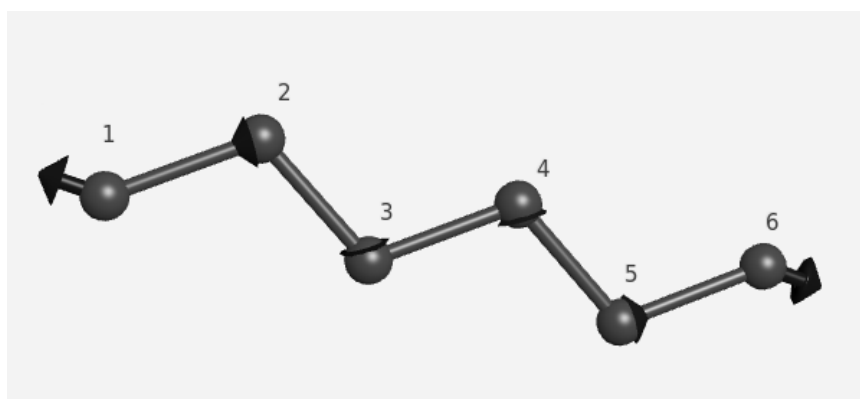


Slika 2.3.9. Za molekulu postavljenu u yz ravnini atomi jedan, šest, tri i četiri fiksirani su u ravnini, dok se atomi dva i pet pomiču u negativnom x smjeru („twisting“) (ν_2).

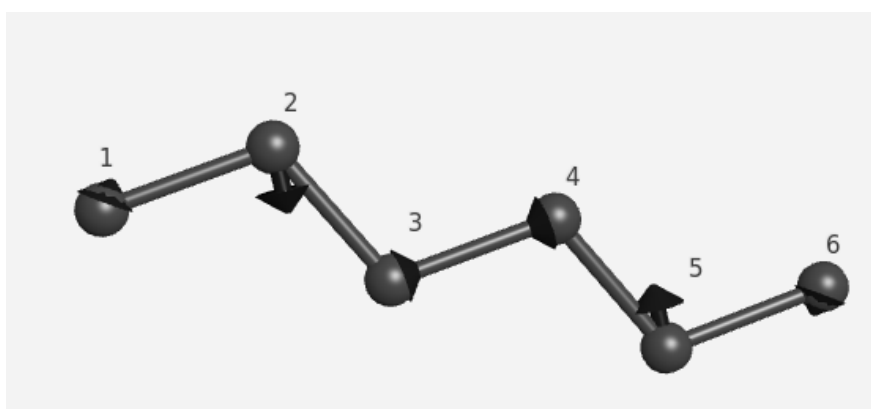
Ireducibilna reprezentacija A_g je prema Mullikenovim simbolima simetrična na rotaciju te je simetrična na operaciju infleksije. Realizacija vibracija u A_g su $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7$.



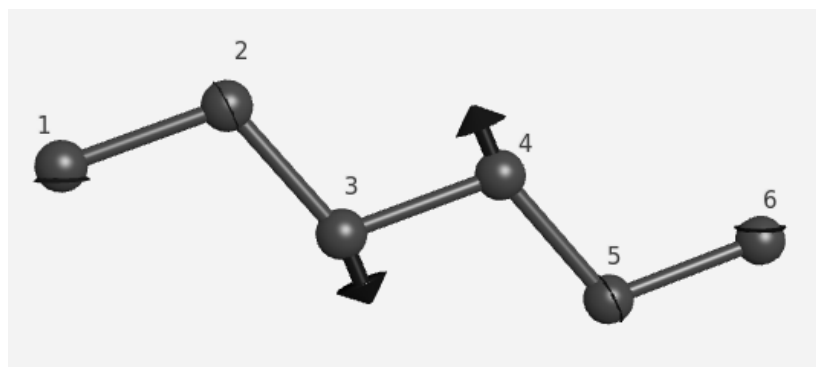
Slika 2.3.10. Deformacija veze trećeg i četvrtog atoma. Polovište veze ovih dvaju atoma je točka infleksije molekule te je, zbog simetričnosti reprezentacije kojoj mod pripada s obzirom na infleksiju, očekivano svrstavanje ovog moda (ν_3)



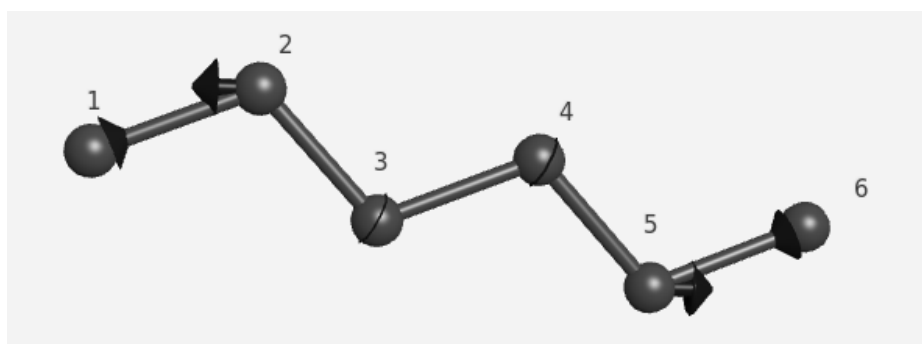
Slika 2.3.11. Simetrična deformacija kuta između prvog i trećeg te četvrtog i šestog atoma (ν_4)



Slika 2.3.12. Simetrična deformacija svih kutova promatrane molekule (kutovi između prvog i trećeg, drugog i četvrtog, četvrtog i šestog te trećeg i petog atoma) uz simetrično sabijanje veza između drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma (ν_5)

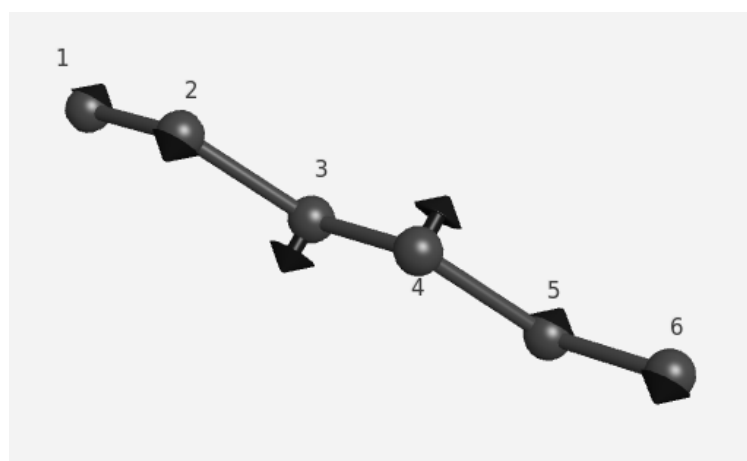


Slika 2.3.13. Simetrično istežanje veze drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma uz simetričnu deformaciju kuta između drugog i četvrtog te trećeg i petog atoma (ν_6)



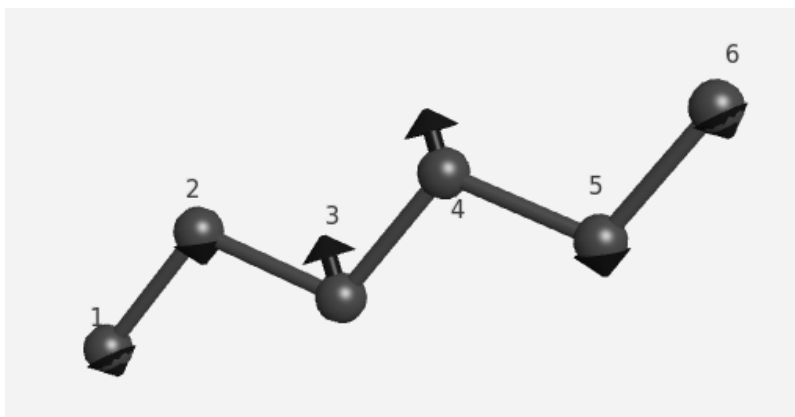
Slika 2.3.14. Simetrično istežanje veze između prvog i drugog te petog i šestog atoma (ν_7)

Ireducibilna reprezentacija B_g je prema Mullikenovim simbolima antisimetrična na rotaciju te je simetrična na operaciju infleksije. Realizacija vibracije u B_g je ν_8 .

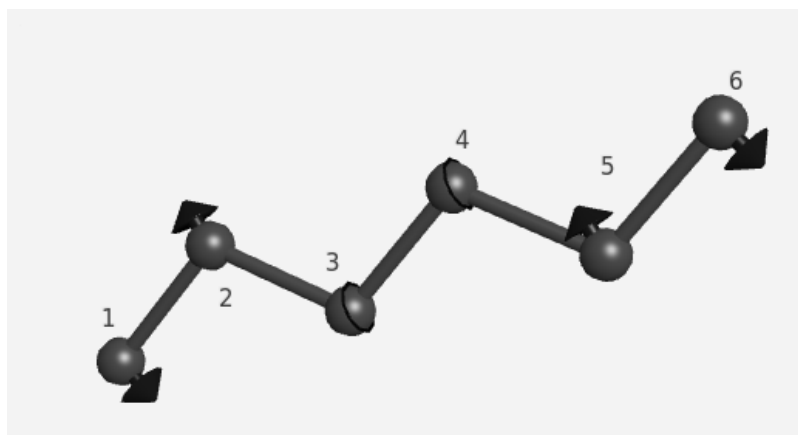


Slika 2.3.15. Za molekulu postavljenu u yz ravnini atomi jedan i šest pomiču se u pozitivnom odnosno negativnom x smjeru redom naizmjenice, atomi dva i pet također se naizmjenice pomiču u pozitivnom i negativnom x smjeru redom te se analogno gibanje odvija za atome četiri i tri („waging”) (ν_8).

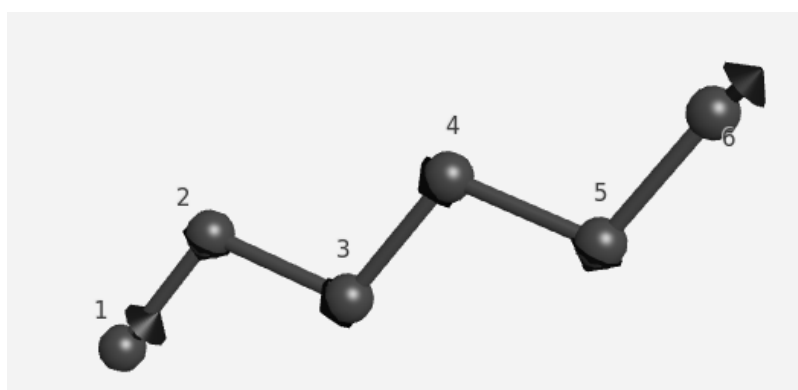
Ireducibilna reprezentacija B_u je prema Mullikenovim simbolima antisimetrična na rotaciju te je antisimetrična na infleksiju. Realizacije vibracija u B_2 su ν_9 , ν_{10} , ν_{11} , ν_{12} .



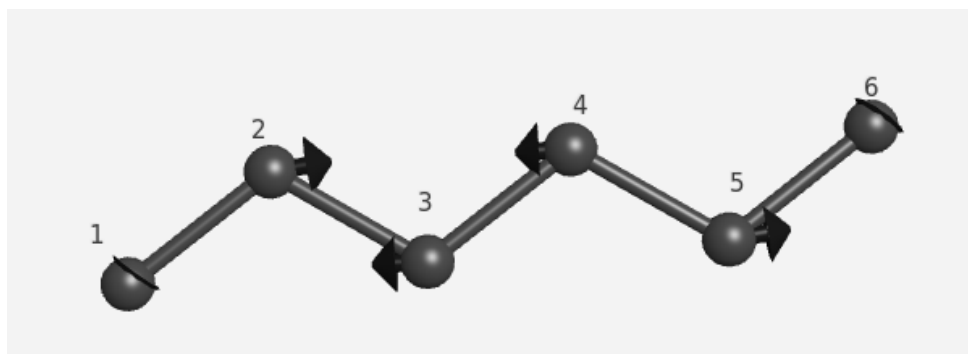
Slika 2.3.16. Antisimetrična deformacija veze. Istezanje veze drugog i trećeg atoma popraćeno je sabijanjem veze četvrtog i petog te obratno (ν_9)



Slika 2.3.17. Antisimetrična deformacija kuta. Povećanje kuta između prvog i trećeg atoma popraćeno je smanjenjem kuta između četvrtog i šestog atoma i obratno (ν_{10})



Slika 2.3.18. Antisimetrična deformacija. Istezanje veze između prvog i drugog atoma popraćeno je sabijanjem veze između petog i šestog atoma i obratno (ν_{11})



Slika 2.3.19. Antisimetrična deformacija veze između svih atoma. Sve veze sabijaju se i produžuju potpuno neusklađeno (ν_{12})

2.3.4 Aktivnost spektra

Potpuno analognim postupkom u poglavlju 2.2.4. zaključuje se sljedeće. Iz donje tablice vrijedi da svi modovi pokazuju Raman aktivnost, dok normalni modovi reprezentirani s: A_g i B_g nisu IR aktivan. Dakle, zbog rastava reprezentacije normalnih modova na ireducibilne reprezentacije u IR spektru očekuje se ukupno 6 maksimuma, od čega 4 pripadaju modovima reprezentiranim s A_u te dva modovima reprezentacije B_u .

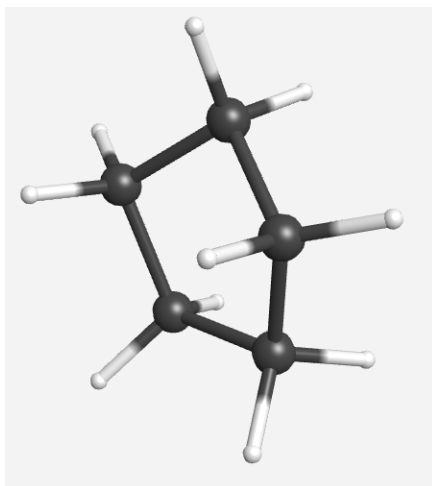
C_{2h}	$h=4$	IR	Raman
A_g	xy, z^2, x^2, y^2	-	+
A_u	z, z^3, xyz, x^2z, y^2z	+	+
B_g	xz, yz	-	+
B_u	$x, y, xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$	+	+

Tablica 2.3.4. Pretpostavka IR / Raman aktivnosti molekule. Informacije o odgovarajućim transformacijama veza za pojedinu ireducibilnu reprezentacije preuzete su s [29]

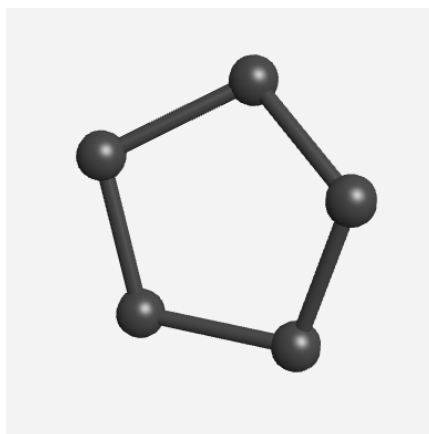
2.4 Ciklopentan (C_5H_{10})

2.4.1 Točkasta grupa

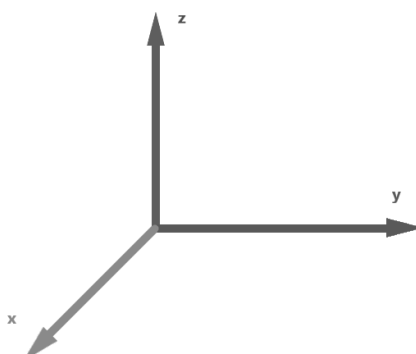
Klasifikacija u točkastu grupu i objašnjavanje vibracija molekule ciklopentana odrađeni su na isti način kako je to objašnjeno za molekulu pentana u poglavlju 2.2.



Slika 2.4.1. Molekula ciklopentana AA (eng. all atoms) modelu

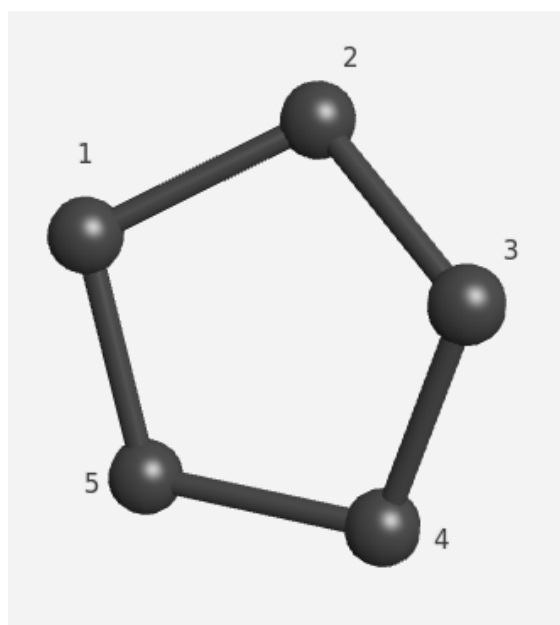


Slika 2.4.2. Molekula ciklopentana u UA (eng. united atoms) modelu

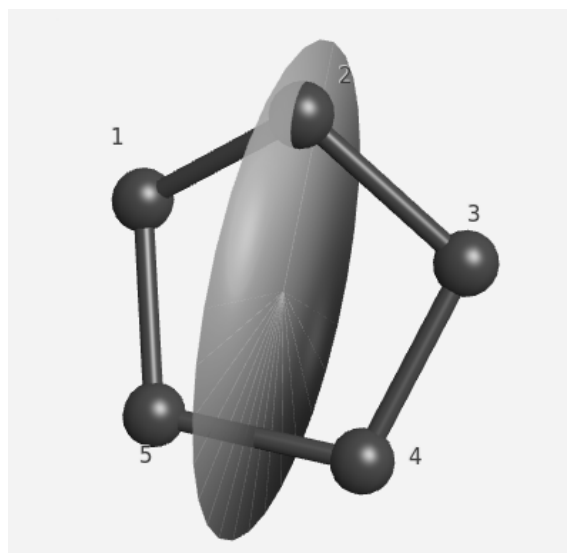


Slika 2.4.3. Koordinatni sustav u kojem se promatra zadana molekula

Operacije simetrije za molekulu ciklopentana određuju se na isti način kako su određene za molekulu pentana u poglavlju 2.2.2.. Zbog specifičnog, sedlastog, izgleda molekule jedine dvije operacije simetrije koje je moguće izvršiti su operacija identitete E te operacija refleksije s obzirom na ravninu koja prolazi atomom broj dva i polovištem spojnice atoma pet i četiri. S obzirom na to da ne postoji os rotacije ravnina refleksije se po konvenciji uzima kao horizontalna (σ_h)



Slika 2.4.4. Djelovanje operacije identitete molekulu ostavlja nepromijenjenu.



Slika 2.4.5. Djelovanje operacije refleksije globalno mijenja prvi i treći te peti i četvrti atom molekule.

Nakon određivanja operacija simetrije na promatranoj molekuli trivijalno je, promatrajući hodogram, odrediti pripadnost molekule točkastoj grupi. Korištenjem hodograma sa slike 2.2.7. dobije se da promatrana molekula pentana pripada C_s grupi simetrije.

2.4.2 Reducibilna reprezentacija

Reducibilna reprezentacija grupe određuje se analognim postupkom iz poglavlja 2.2.2. Za oznaku ireducibilnih reprezentacija koristi druge indekse, odnosno u ovom slučaju, eksponenti. Po tablici 2.1.2. slijedi da su reprezentacije s eksponentom ' simetrične, dok su reprezentacije s oznakom '' antisimetrične s obzirom na operaciju refleksije definiranu s obzirom na horizontalnu ravninu.

C_s	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1
μ_r	?	?

Tablica 2.4.1. Tablica karaktera grupe C_s

Jednako kao u poglavlju 2.2.2. za određivanje reducibilne reprezentacije se, zbog jednostavnosti, koristi metoda kartezijanskih koordinata. Potpuno analognim postupkom zaključuje se da je za svaku od operacija simetrije matična reprezentacija dana s:

$$D(R) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & A_{35} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} & A_{45} \\ A_{51} & A_{52} & A_{53} & A_{54} & A_{55} \end{bmatrix} \quad (2.4.1.)$$

Za operacije u promatranoj grupi vrijede sljedeće globalne zamjene atoma (gdje je slovo u indeksu matrice M oznaka reprezentacije čije djelovanje daje matricu M):

$$M_E = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_1 \\ C'_2 = C_2 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_4 \\ C'_5 = C_5 \end{bmatrix} = M'_E \quad (2.4.2.)$$

$$M_{\sigma_h} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_3 \\ C'_2 = C_2 \\ C'_3 = C_1 \\ C'_4 = C_5 \\ C'_5 = C_4 \end{bmatrix} = M'_{\sigma_h} \quad (2.4.3.)$$

Prethodne matrice korisne su u određivanju broja globalno nepomaknutih atoma ugljika uslijed djelovanja pojedine operacije. Metoda kartezijanskih koordinata na promatranu grupu primjenjuje se potpuno analognim postupkom opisanim izrazima (2.2.1.) do (2.2.13.) te se dobije:

C_s	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1
μ_r	15	1

Tablica 2.4.2. Tablica karaktera grupe C_s za molekulu ciklopentana promatranu u UA (eng. united atoms) modelu

2.4.3 Vibracijski modovi

Detaljniji uvod u određivanje reducibilne reprezentacije dan je u poglavlju 2.2.3. te se u ovom poglavlju primjenjuje jednaka ideja.

C_s	E	σ_h	$h=4$
A'	1	1	$x, y, R_z \quad x^2, y^2, z^2, xy$
A''	1	-1	$z, R_x, R_y \quad yz, xz$
μ_r	15	1	

Tablica 2.4.3. Tablica karaktera s označenim ireducibilnim reprezentacijama transformacija veze preuzeta iz literature

Iz tablice karaktera lako je odrediti rastav reducibilne reprezentacije na ireducibilne komponente. Za svaku reducibilnu reprezentaciju promatrane grupe vrijedi rastav oblika:

$$\mu_r = a_1 A' \oplus a_2 A'' \quad (2.4.4.)$$

Primjenom (2.2.16.) slijedi:

$$a_1 = 8 \quad (2.4.5.)$$

$$a_2 = 7 \quad (2.4.6.)$$

Slijedi da je reducibilna reprezentacija reducirana na ireducibilne u obliku:

$$\mu_r = 8 A' \oplus 7 A'' \quad (2.4.7.)$$

Gdje su sve ireducibilne reprezentacije u direktnoj sumi jednodimenzionalne. S obzirom na to da je broj atoma u promatranoj molekuli, u UA modelu, 5, očekivano je postojanje $3 \cdot 5 - 5 = 9$ vibracijskih modova. Reprezentacije rotacijskih i translacijskih modova dane su redom, preko ireducibilnih reprezentacija pripadajućih deformacija, kao:

$$\mu_{rot} = A' \oplus 2 A'' \quad (2.4.8.)$$

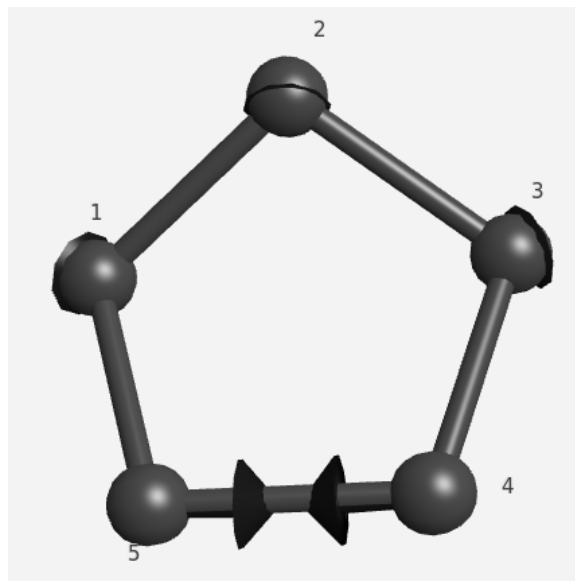
$$\mu_{trans} = 2 A' \oplus A'' \quad (2.4.9.)$$

Analogno (2.2.28.) dobije se:

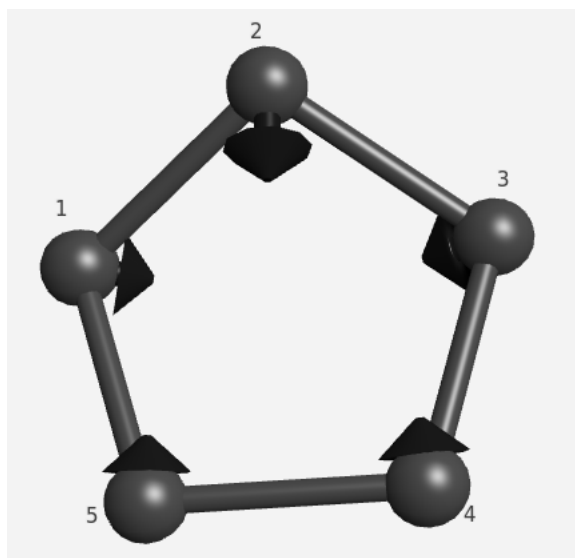
$$\mu_{vib} = 5 A' \oplus 4 A'' \quad (2.4.10.)$$

Kako su sve ireducibilne reprezentacije jednodimenzionalne to pojedine transformacije veze koje reprezentiraju nemaju degeneracije, dakle, svaka vibracija može se realizirati samo u jednom obliku, što u konačnici dovodi do toga da je dimenzija reprezentacije vibracijskih modova jednaka 9, što odgovara očekivanom broju vibracijskih (normalnih) modova.

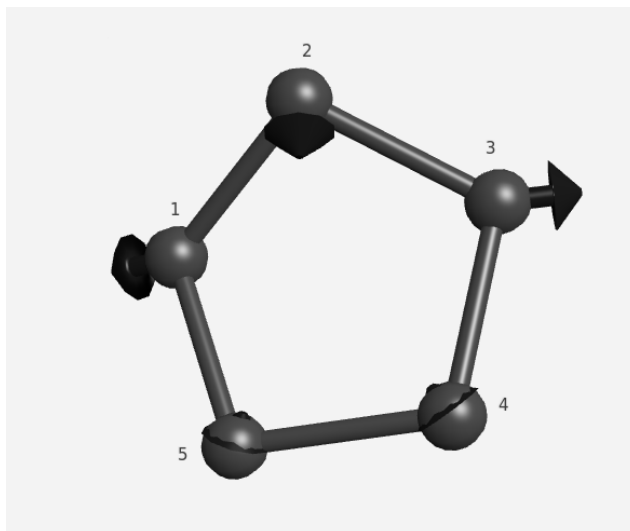
Reprezentacija A' ima pet različitih realizacija u vibracijskom spektru od kojih se svaka realizira samo na jedan način. Iščitavajući tumačenje Mullikenovih simbola iz tablice 2.1.1. i tablice 2.2.1. slijedi da je reprezentacija A' , zbog oznake A , simetrična na rotaciju, koje u ovom slučaju nema, te zbog oznake $'$, simetrična na refleksiju s obzirom na horizontalnu os. Dakle, promatranjem molekule zaključuje se da su realizacije vibracija u A' $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5$.



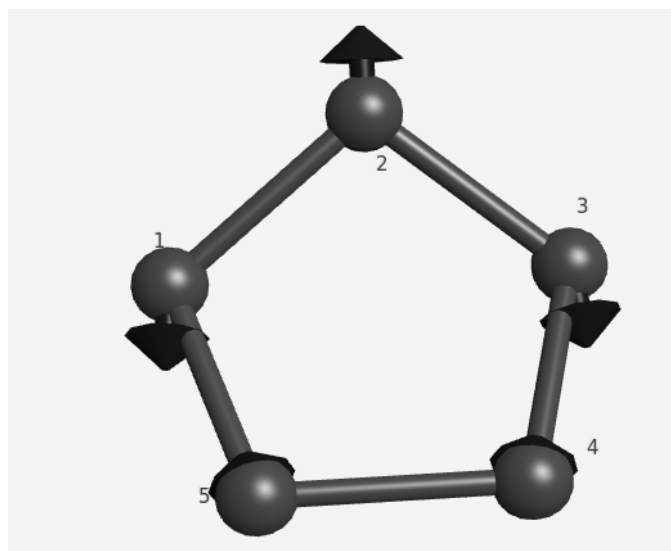
Slika 2.4.6. Deformacija veze petog i četvrtog atoma molekule popraćena simetričnom deformacijom kuta između petog i drugog te drugog i četvrtog atoma (v_1)



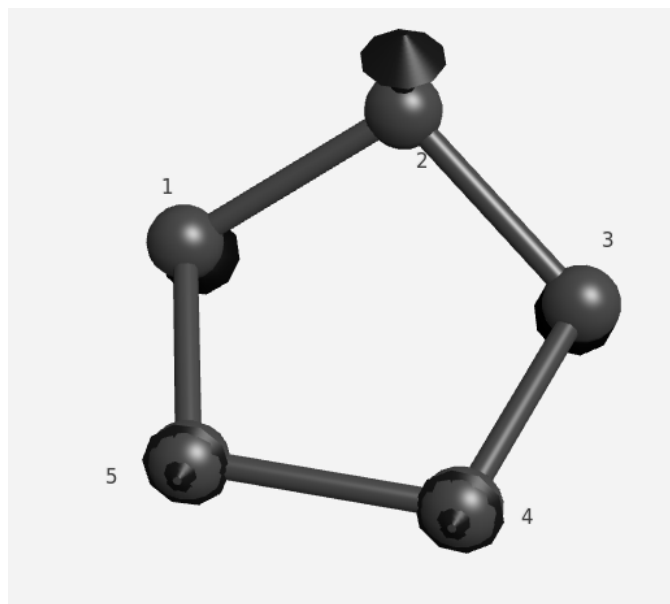
Slika 2.4.7. Simetrična deformacija veze između prvog i petog, prvog i drugog, drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma popraćena simetričnom deformacijom kuta između petog i drugog te drugog i četvrtog atoma. Zbog prostorne orijentiranosti molekule, uslijed promjena veze između prvog i drugog te drugog i trećeg atoma, simultano s promjenama spomenutih kutova dolazi do promjene prostornog kuta (u presjeku xz ravninom) između petog i drugog te drugog i četvrtog atoma) (v_2)



Slika 2.4.8. Simetrična deformacija svih ravninskih kutova (u presjeku yz ravninom) popraćena istovremenom simetričnom deformacijom prostornog kuta između petog i drugog te drugog i četvrtog atoma molekule (v_3)

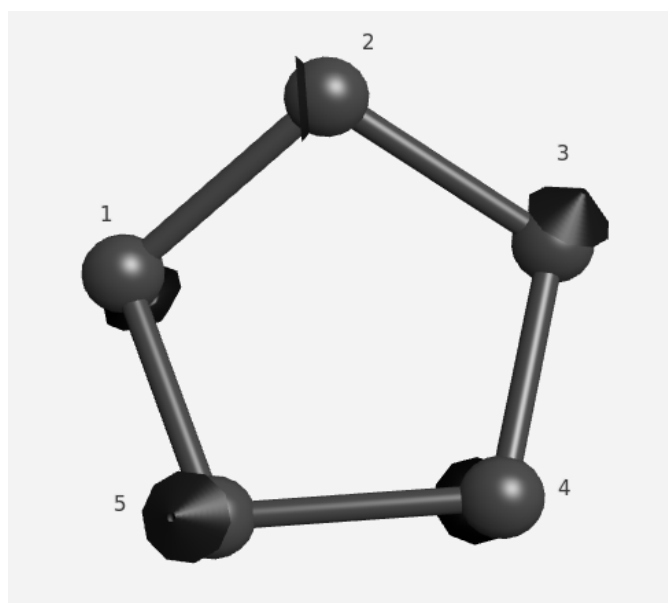


Slika 2.4.9. Simetrično istežanje veze prvog i petog te drugog i četvrtog atoma popraćeno simetričnim sabijanjem veza prvog i drugog te trećeg i drugog atoma uz deformaciju kuta između prvog i trećeg atoma (v_4)

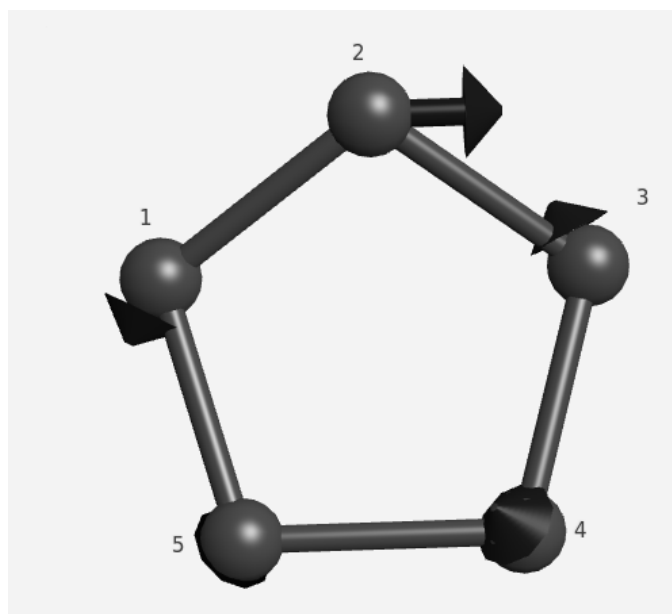


Slika 2.4.10. Simetrično istežanje veza prvog i petog, prvog i drugog, drugog i trećeg te trećeg i četvrtog atoma popraćeno simetričnom deformacijom prostornog kuta između drugog i petog te drugog i četvrtog atoma (ν_5)

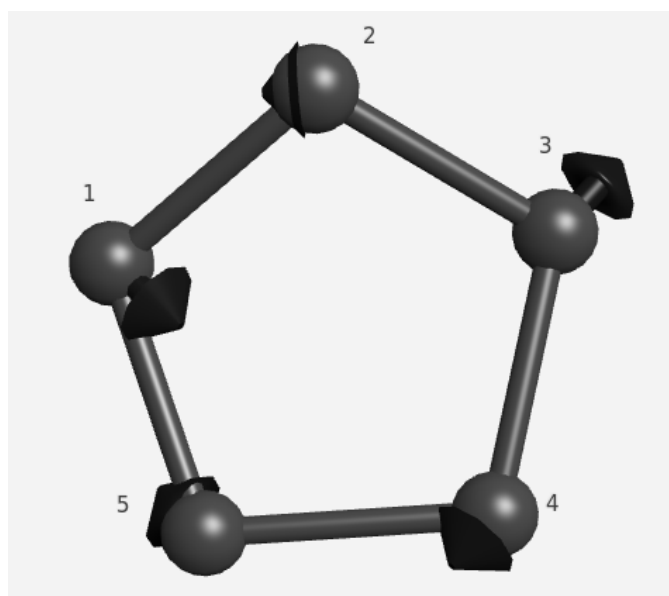
Reprezentacija A'' ima četiri različite realizacije u vibracijskom spektru od kojih se svaka realizira samo na jedan način. Iščitavajući tumačenje Mullikenovih simbola iz tablice 2.1.1. i tablice 2.1.2. slijedi da je reprezentacija A'' , zbog oznake A , simetrična na rotaciju, koje u ovom slučaju nema, te zbog oznake $''$, antisimetrična na refleksiju s obzirom na horizontalnu os. Dakle, promatranjem molekule zaključuje se da su realizacije vibracija u A' $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9$.



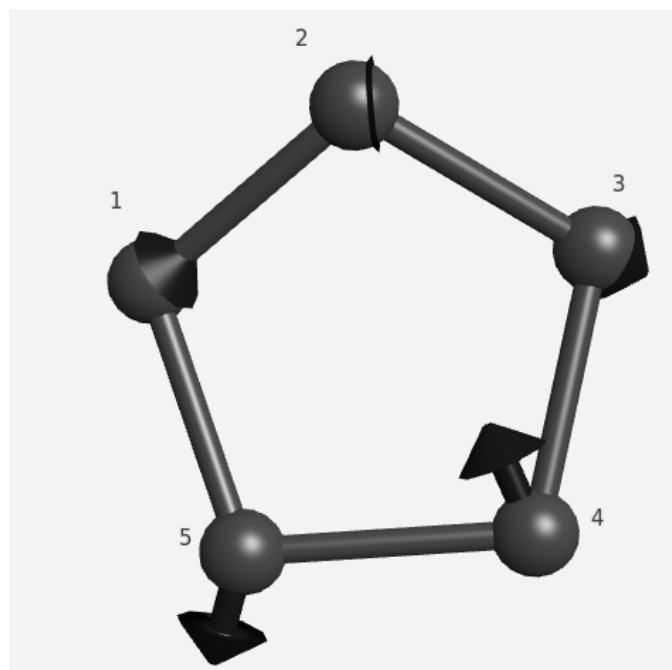
Slika 2.4.11. Antisimetrična deformacija kuta između prvog i četvrtog, petog i trećeg te prostorno između petog i drugog te drugog i četvrtog atoma (ν_6)



Slika 2.4.12. Antisimetrična deformacija veze između prvog i drugog te drugog i trećeg atoma; istežanje jedne veze popraćeno je skraćivanjem druge (ν_7)



Slika 2.4.13. Antisimetrična deformacija veze prvog i petog te trećeg i četvrtog atoma; sabijanje veze između prvog i petog atoma povlači istežanje veze između četvrtog i trećeg atoma i obratno (ν_8).



Slika 2.4.14. Istezanje veze prvog i drugog atoma popraćeno je sabijanjem veze drugog i trećeg atoma i obratno; sabijanje kuta između prvog i četvrtog atoma popraćeno je širenjem kuta između drugog i petog te drugog i četvrtog atoma (ν_9)

2.4.4 Aktivnost spektra

Potpuno analognim postupkom poglavlju 2.2.4. zaključuje se sljedeće iz donje tablice vrijedi da svi modovi pokazuju Raman aktivnost. S obzirom na to da obje ireducibilne reprezentacije predstavljaju pojedinačnu linearnu deformaciju vrijedi da su svi normalni modovi vidljivi u IR spektru.

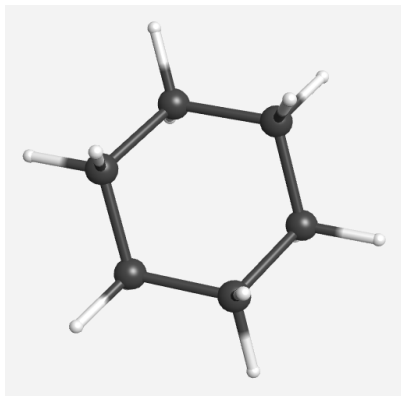
C_s		IR	Raman
A'	x, y, R_z	+	+
A''	z, R_x, R_y	+	+

Tablica 2.4.4. Pretpostavka IR / Raman aktivnosti molekule. Informacije o odgovarajućim transformacijama veza za pojedinu ireducibilnu reprezentacije preuzete su s [29]

2.5 Cikloheksan (C_6H_{12})

2.5.1 Točkasta grupa

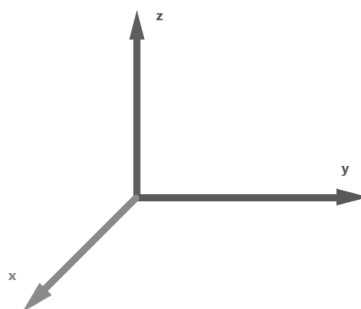
Klasifikacija u točkastu grupu i objašnjavanje vibracija molekule cikloheksana odrađeni su na isti način kako je to objašnjeno za molekulu pentana u poglavlju 2.2.



Slika 2.5.1. Molekula cikloheksana u AA modelu

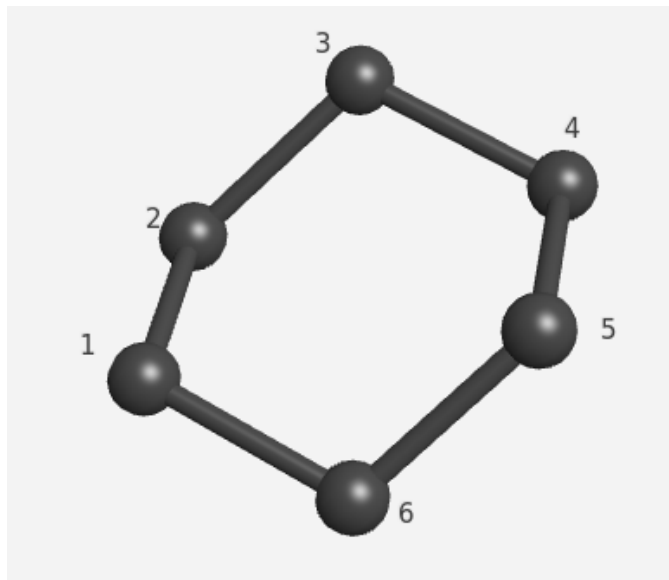


Slika 2.5. 2. Molekula cikloheksana u UA modelu



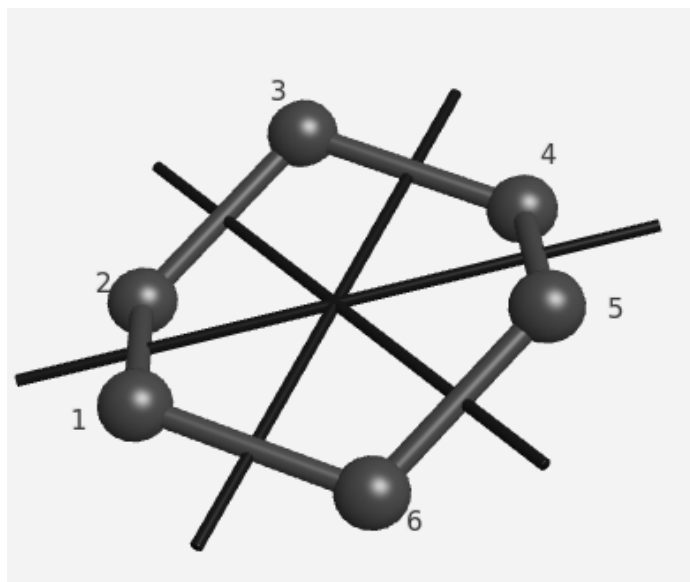
Slika 2.5.3. Koordinatni sustav u kojem se promatra zadana molekula

Operacije simetrije za molekulu cikloheksana određuju se na isti način kako su određene za molekulu pentana u poglavlju 2.2.2.. Prva operacija koju dozvoljava svaka molekula, jest identiteta u oznaci E . Zadaća operacije identitete jest da ostavi molekulu apsolutno nepromijenjenu.



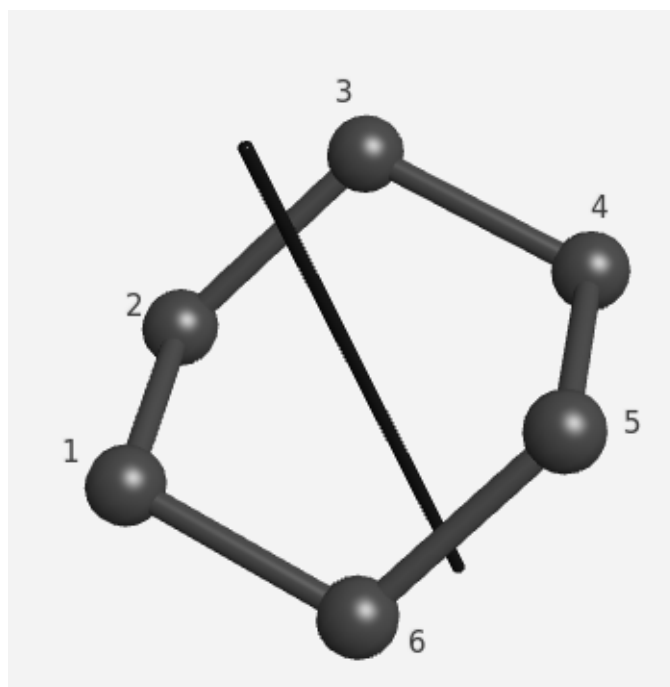
Slika 2.5.4. Djelovanje operacije identitete molekulu ostavlja nepromijenjenu.

Nadalje se zaključuje da molekula dozvoljava tri operacije rotacije za 180° .



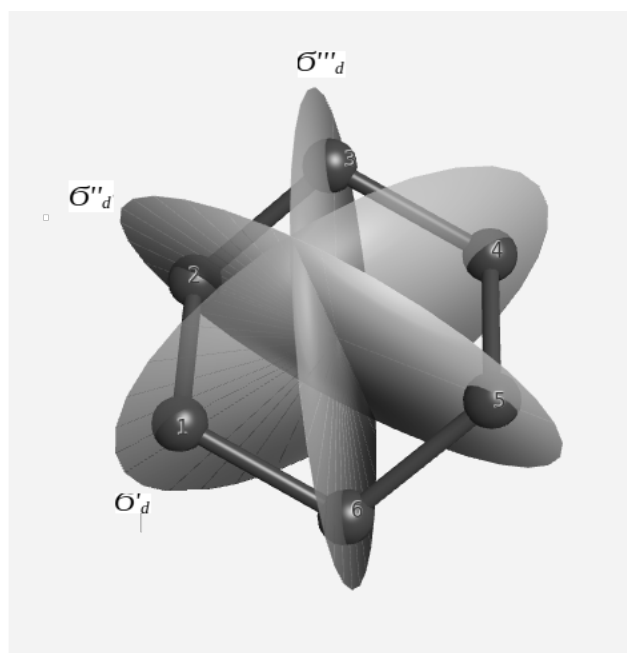
Slika 2.5.5. Operacije rotacije C_2 s plavom bojom naznačenim svim osima rotacije za odgovarajuću operaciju

Zbog takozvane „chair” konformacije sustava u molekuli je prisutna i os rotacije za 120° (operacija rotacije zvana C_3). S obzirom na to da je ta os rotacije os s najvećim indeksom, one ravnine refleksije na koje je okomita definirane su kao horizontalne, dok su one koje ju sadrže vertikalne. Vrijedi da se operacija rotacije C_3 može definirati (vršiti) u smjeru kazaljke na satu, ali i i obratno od smjera kazaljke na satu pa stoga, za promatranu molekulu u toj klasi postoje dvije operacije rotacije. Naime, djelovanjem spomenute operacije rotacije postiže se efekt koji međusobno mijenja tri „prostorno niže” atome molekule; primjerice (u smjeru kazaljke na satu) drugi i četvrti, četvrti i šesti te šesti i drugi te analognu zamjenu vrši za tri „prostorno viša” atoma.



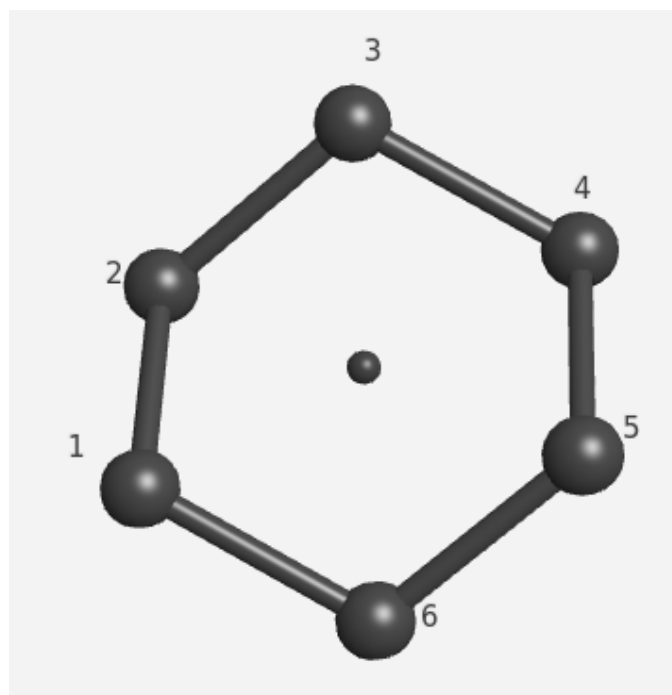
Slika 2.5.6. Operacija rotacije C_3 s plavom bojom naznačenom osi rotacije za odgovarajuću operaciju

Postoje tri ravnine refleksije, promatrane molekule. Niti jedna od triju ravnina simetrije nije okomita na os rotacije C_3 no vrijedi da sve definirane ravnine raspolavljaju kuteve koje zatvaraju osi rotacije C_2 pa su stoga sve tri ravnine refleksije, po konvenciji, definirane kao dihedralne. Zbog jednostavnosti se redom uvode oznake σ'_d za ravninu koja prolazi prvim i četvrtim atomom, σ''_d za ravninu koja prolazi drugim i petim atomom te σ'''_d za ravninu koja prolazi trećim i šestim atomom.



Slika 2.5.7. Vertikalne ravnine refleksije molekule cikloheksana

Operacija infleksije definira je u točki sjecišta spojnica nasuprotnih atoma, odnosno u točki presjeka vertikalnih ravnina refleksije. Zadaća operacije infleksije na promatranoj molekuli zamjena nasuprotnih atoma (primjerice treći tom ide na poziciju šestog, šesti atom na poziciju trećeg etc.).



Slika 2.5.8. Točka infleksije molekule cikloheksana prikazana je na slici

Korištenjem hodograma trivijalno je svrstati promatranu molekulu u točkastu grupu D_{3d} . Poznato je da, osim prikazanih operacija, za dobivenu grupu postoji još jedna, za vizualnu detekciju ne tako trivijalne, operacije, takozvane nepravne rotacije S_n . Naime, nepravna rotacija definira se kao kompozicija rotacije najvećeg stupnja sa operacijom refleksije. S obzirom na to da u promatranoj molekuli postoje dvije operacije rotacije C_3 te se one komponiraju s tri dihedralne operacije refleksije slijedi da je nepravna rotacija promatrane grupe ranga 6, u oznaci, S_6 . Operacija nepravne refleksije definirana je kao operacija koja redom vrši rotaciju, oko osi rotacije najvećeg reda, za kut $360^\circ/n$ te potom izvrši refleksiju s obzirom na ravninu okomitu na tu os rotacije.



Slika 2.5.9. Ravnina i os nepravne rotacije

Primjerice, primjenom operacije na promatranu molekulu dogodi se zamjena prvog i drugog atoma rotacijom te se zbog usklađivanja oblika molekule napravi refleksija s obzirom na prikazanu ravninu. Za sljedeće potpoglavlje bitno je da lokalno, djelovanjem na interne koordinatne sustave, operacija nepravne rotacije mijenja orijentaciju svakog od jediničnih vektora kartezijskog sustava te je njena matična reprezentacija dana s:

$$S_n = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.5.1.)$$

gdje je $\theta = 360^\circ/n$, odnosno $\theta = 60^\circ$. S obzirom na to da, zbog rotacije u pozitivnom i negativnom smjeru, postoje „dvije” osi rotacije reda tri, analogno u klasi operacija nepravih

rotacija postoje, također zbog različitog smjera rotacije, dvije operacije reda šest. Dakle, promatrana operacija nepravne rotacije u ovoj grupi dana je matičnim elementom:

$$S_6 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.5.2.)$$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	1	1	-1
E_u	2	-1	0	-2	1	0
μ_r	?	?	?	?	?	?

Tablica 2.5.1. Tablica karaktera grupe D_{3d}

2.5.2 Reducibilna reprezentacija

S obzirom na to da točkasta grupa D_{3d} ima šest klasa operacija simetrije, reducibilna reprezentacija grupe, koja će se razlagati na direktnu sumu šest ireducibilnih reprezentacija, određuje se analognim postupkom iz poglavlja 2.1.2. No u ovom poglavlju za oznaku ireducibilnih reprezentacija koriste se drugi indeksi. Po tablici 2.1.2. slijedi da su reprezentacije s indeksom g simetrične, dok su reprezentacije s oznakom u antisimetrične na infleksiju, dok su reprezentacije s indeksom 1 simetrične na $C_2 \perp C_n$, a reprezentacije s indeksom 2 antisimetrične na $C_2 \perp C_n$. Nadalje, ireducibilne reprezentacije u oznaci E predstavljaju dvodimenzionalnu reprezentaciju. Jednako kao u poglavlju 2.1.2. za određivanje reducibilne reprezentacije se, zbog jednostavnosti, koristi metoda kartezijanskih koordinata. Potpuno analognim postupkom zaključuje se da je za svaku od operacija simetrije matrična reprezentacija dana s:

$$D(R) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} & A_{16} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} & A_{26} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} & A_{35} & A_{36} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} & A_{45} & A_{46} \\ A_{51} & A_{52} & A_{53} & A_{54} & A_{55} & A_{56} \\ A_{61} & A_{62} & A_{63} & A_{64} & A_{65} & A_{66} \end{bmatrix} \quad (2.5.3.)$$

Za operacije u promatranoj grupi vrijede sljedeće globalne zamjene atoma (gdje je slovo u indeksu matrice M oznaka reprezentacije čije djelovanje daje matricu M):

$$M_E = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_1 \\ C'_2 = C_2 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_4 \\ C'_5 = C_5 \\ C'_6 = C_6 \end{bmatrix} = M'_E \quad (2.5.4.)$$

$$M_{C_3} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_3 \\ C'_2 = C_4 \\ C'_3 = C_5 \\ C'_4 = C_6 \\ C'_5 = C_1 \\ C'_6 = C_2 \end{bmatrix} = M'_{C_3} \quad (2.5.5.)$$

Za rotacije C_3 postoji rotacija u pozitivnom i negativnom smjeru, dok za rotacije drugog reda postoje tri različite osi, no neovisno o odabranoj orijentaciji ili osi rotacije traga matrice dat će istu vrijednost pa je zbog jednostavnosti uzet jedan primjer.

$$M_{C_2} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_6 \\ C'_2 = C_5 \\ C'_3 = C_4 \\ C'_4 = C_3 \\ C'_5 = C_2 \\ C'_6 = C_1 \end{bmatrix} = M'_{C_2} \quad (2.5.6.)$$

Jednako kao za različite osi rotacije različite ravnine refleksije spadaju u istu klasu operacija te je njihov trag matrice reprezentacije jednak pa je stoga ilustrativno uzeta jedna od ravnina.

$$M_{\sigma_d} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_5 \\ C'_2 = C_4 \\ C'_3 = C_3 \\ C'_4 = C_2 \\ C'_5 = C_1 \\ C'_6 = C_6 \end{bmatrix} = M'_{\sigma_d} \quad (2.5.7.)$$

$$M_i = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_4 \\ C'_2 = C_5 \\ C'_3 = C_6 \\ C'_4 = C_1 \\ C'_5 = C_2 \\ C'_6 = C_3 \end{bmatrix} = M'_i \quad (2.5.8.)$$

Također, ilustrativno je prikazano djelovanje jedne nepravne rotacije iz klase.

$$M_{S_6} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} C'_1 = C_2 \\ C'_2 = C_3 \\ C'_3 = C_4 \\ C'_4 = C_5 \\ C'_5 = C_6 \\ C'_6 = C_1 \end{bmatrix} = M'_{S_6} \quad (2.5.9.)$$

Prethodne matrice korisne su u određivanju broja globalno nepomaknutih atoma ugljika uslijed djelovanja pojedine operacije. Metoda kartezijanskih koordinata na promatranu grupu primjenjuje se potpuno analognim postupkom opisanim izrazima (2.2.1.) do (2.2.13.) te se dobije:

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	1	1	-1
E_u	2	-1	0	-2	1	0
μ_r	18	0	0	0	0	2

Tablica 2.5.2. Tablica karaktera grupe D_{3d} za molekulu cikloheksana promatranu u UA (eng. united atoms) modelu

2.5.3 Vibracijski modovi

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h=12$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	R_x, R_y ($x^2 - y^2, xy$) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	1	1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	x, y
μ_r	18	0	0	0	0	2	

Tablica 2.5.3. Tablica karaktera. s označenim ireducibilnim reprezentacijama transformacija veze preuzeta iz literature. Detaljniji uvod u određivanje reducibilne reprezentacije dan je u poglavlju 2.2.3. te se u ovom poglavlju primjenjuje jednaka ideja

Iz tablice karaktera lako je odrediti rastav reducibilne reprezentacije na ireducibilne komponente. Za svaku reducibilnu reprezentaciju promatrane grupe vrijedi rastav oblika:

$$\mu_r = a_1 A_{1g} \oplus a_2 A_{2g} \oplus a_3 E_g \oplus a_4 A_{1u} \oplus a_5 A_{2u} \oplus a_6 E_u \quad (2.5.10.)$$

Primjenom (2.2.16.) slijedi:

$$a_1 = 2 \quad (2.5.11.)$$

$$a_2 = 1 \quad (2.5.12.)$$

$$a_3 = 3 \quad (2.5.13.)$$

$$a_4 = 1 \quad (2.5.14.)$$

$$a_5 = 2 \quad (2.5.15.)$$

$$a_6 = 3 \quad (2.5.16.)$$

Slijedi da je reducibilna reprezentacija reducirana na ireducibilne u obliku:

$$\mu_r = 2 A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 3 E_g \oplus A_{1u} \oplus 2 A_{2u} \oplus 3 E_u \quad (2.5.17.)$$

Gdje su ireducibilne reprezentacije, u oznaci E dvodimenzionalne, dok su ostale ireducibilne reprezentacije jednodimenzionalne. S obzirom na to da je broj atoma u promatranoj molekuli, u UA modelu, 6, očekivano je postojanje $3 \cdot 6 - 6 = 12$ vibracijskih modova. Reprezentacije rotacijskih i translacijskih modova dane su redom, preko ireducibilnih reprezentacija pripadajućih deformacija, kao:

$$\mu_{rot} = A_{2g} \oplus E_g \quad (2.5.18.)$$

$$\mu_{trans} = A_{2u} \oplus E_u \quad (2.5.19.)$$

S obzirom na to da su reprezentacije E_g i E_u dvodimenzionalne, njihove transformacije dane su kao uređeni parovi pa se stoga u reprezentacijama rotacije i translacije pojavljuju jednom.

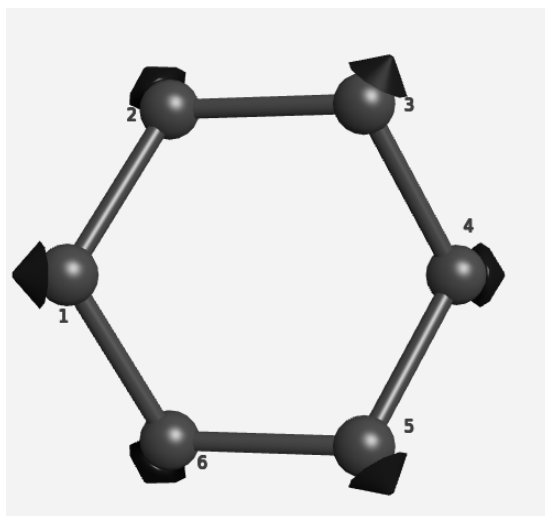
Analogno (2.2.28.) dobije se:

$$\mu_{vib} = 2 A_{1g} \oplus 2 E_g \oplus A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2 E_u \quad (2.5.20.)$$

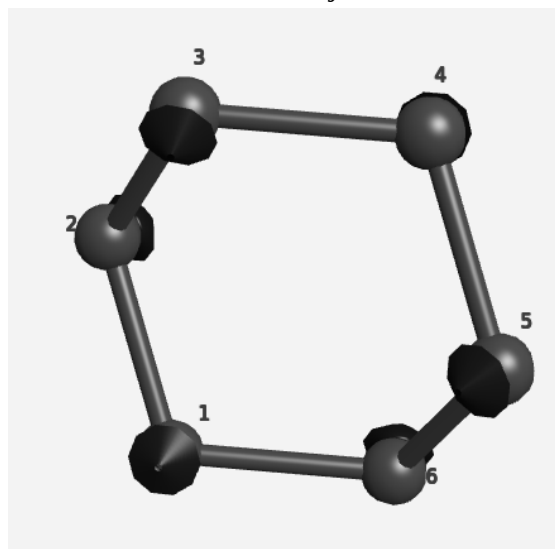
Ireducibilne reprezentacije E_g i E_u su dvodimenzionalne, kod realizacija istih je prisutna degeneracija (svaka od vibracija može se realizirati na dva načina) pa je njihov broj realizacija u spektru dvostruko veći od koeficijenta koji se za njih veže u raspisu reducibilne reprezentacije vibracijskih modova. Dakle, za svaku dvodimenzionalnu reprezentaciju u vibracijskom spektru očekuje se četiri realizacije. Kako su sve ostale ireducibilne

reprezentacije jednodimenzionalne to pojedine transformacije veze koje reprezentiraju nemaju degeneracije, dakle, svaka vibracija može se realizirati samo u jednom obliku, što u konačnici dovodi do toga da je dimenzija reprezentacije vibracijskih modova jednaka 12, što odgovara očekivanom broju vibracijskih (normalnih) modova.

Reprezentacija A_{1g} ima dvije različite realizacije u vibracijskom spektru od kojih se svaka realizira samo na jedan način. Iščitavajući tumačenje Mullikenovih simbola iz tablice 2.1.1. i tablice 2.1.2. slijedi da je reprezentacija A_{1g} , zbog oznake A , simetrična na rotaciju reda tri, te zbog oznake $1g$, simetrične na $C_2 \perp C_3$ i simetrične na infleksiju. Dakle, promatranjem molekule zaključuje se da su realizacije vibracija u A_{1g} ν_1 , i ν_2 .

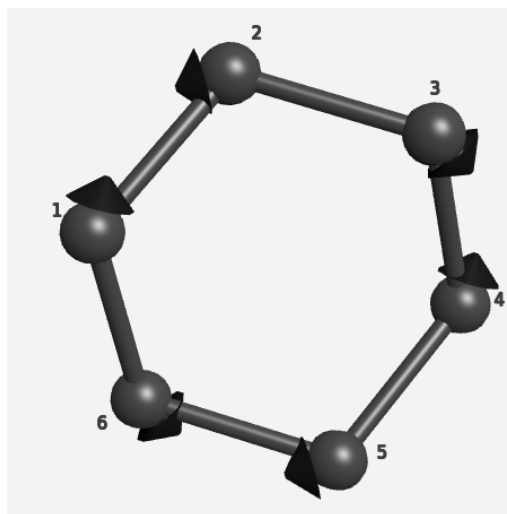


Slika 2.5.10. Simetrično istezanje veza svih atoma (ν_1).



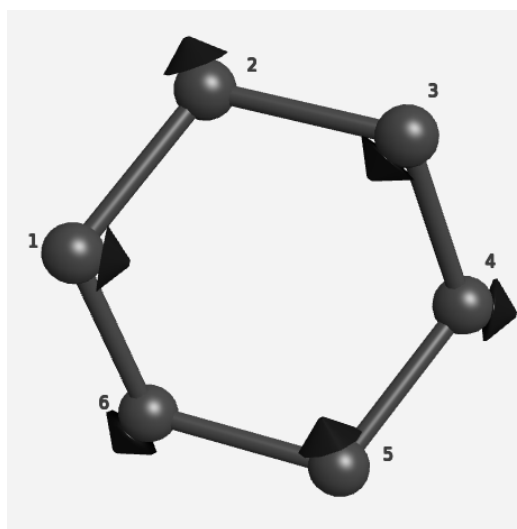
Slika 2.5.11. Simetrična deformacija (prostornih) kuteva između prvog i trećeg te drugog i petog atoma uz simetričnu deformaciju (prostornih) kuteva između drugog i šestog te šestog i četvrtog atoma (ν_2).

Ireducibilna reprezentacija A_{1u} je prema Mullikenovim simbolima simetrična na rotaciju reda tri, simetrično na $C_2 \perp C_3$ te antisimetrična na operaciju infleksije. Realizacija vibracija u A_{1u} je ν_3 .



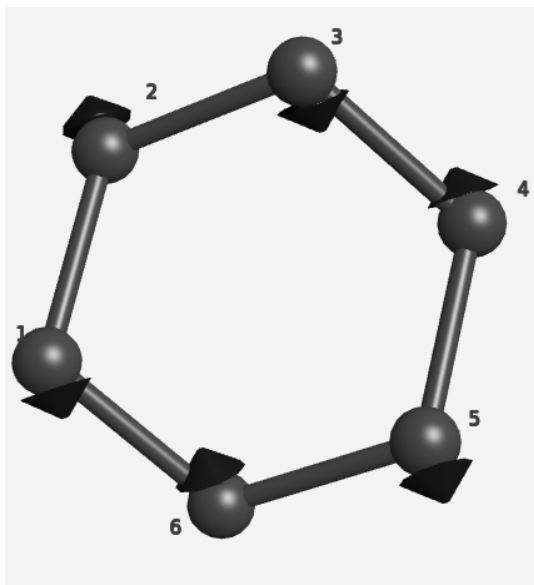
Slika 2.5.12. Istezanje veze između prvog i drugog, trećeg i četvrtog te petog i šestog atoma popraćeno je sabijanjem veze između šestog i prvog, drugog i trećeg te četvrtog i petog atoma; antisimetrična deformacija veze (ν_3)

Ireducibilna reprezentacija A_{2u} je prema Mullikenovim simbolima simetrična na rotaciju reda tri, antisimetrično na $C_2 \perp C_3$ te antisimetrična na operaciju infleksije. Realizacija vibracija u A_{1u} je ν_4 .

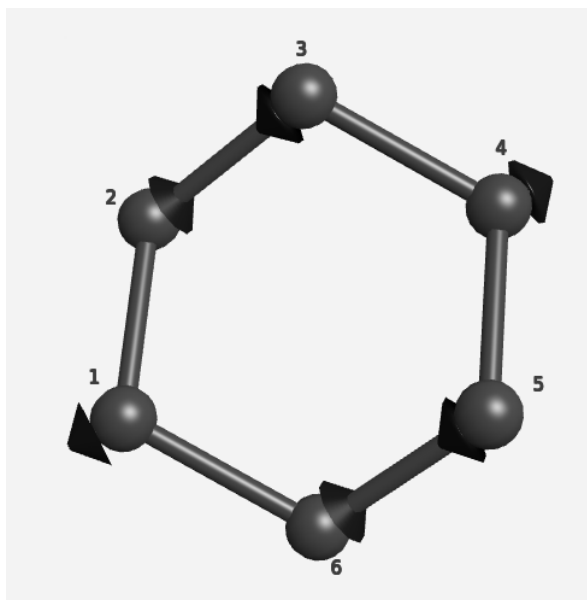


Slika 2.5.13. Širenje kuta između prvog i trećeg, prvog i petog te trećeg i petog atoma popraćeno je sabijanjem kuta između drugog i šestog, drugog i četvrtog te šestog i četvrtog atoma (i obratno). Nadalje, sabijanje prostornog kuta između prvog i drugog te drugog i trećeg atoma popraćeno je širenjem prostornog kuta između šestog i petog te petog i četvrtog atoma (i obratno); antisimetrična deformacije kutova (ν_4)

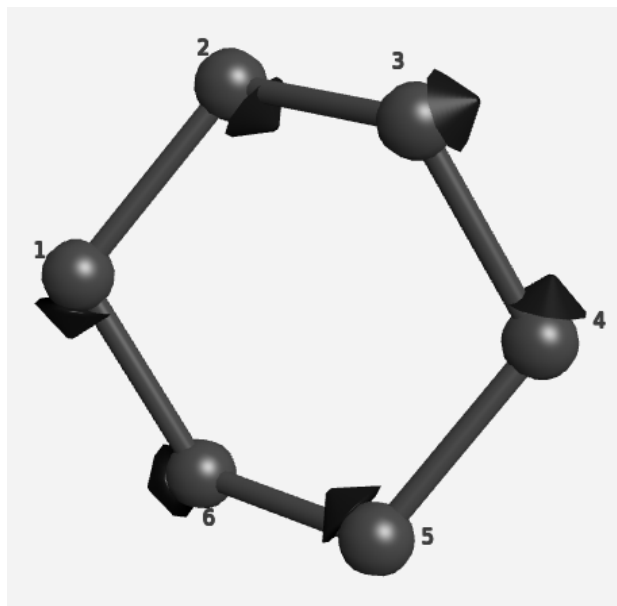
Ireducibilna reprezentacija E_g je prema Mullikenovim simbolima dvodimenzionalna pa se svaki njen vibracijski mod može realizirati na dva načina te je simetrična na operaciju infleskije. Realizacija vibracija u E_g su ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 .



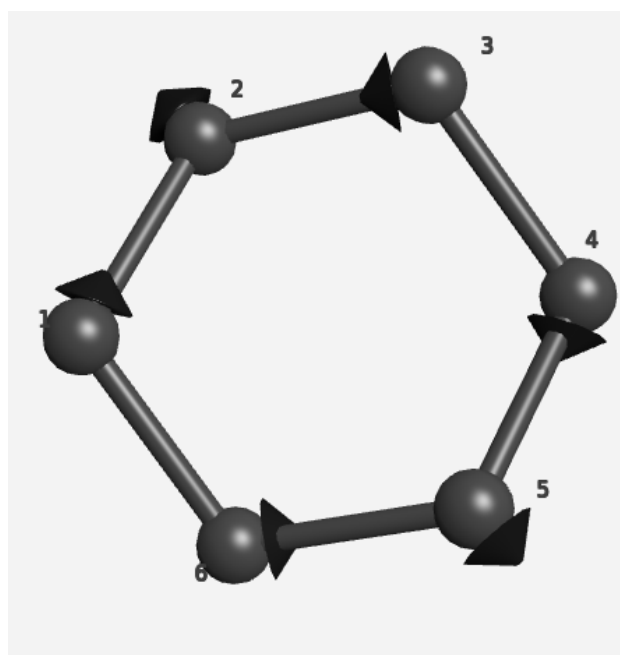
Slika 2.5.14. Simetrično sabijanje (istezanje) veze prvog i drugog te petog i četvrtog atoma popraćeno je simetričnim (simultanim) deformacijama prostornih kutova između drugog i trećeg, trećeg i četvrtog te prvog i šestog te petog i šestog atoma (ν_5)



Slika 2.5.15. Sabijanje (istezanje) veze između drugog i trećeg te petog i šestog atoma popraćeno je simultanim širenjem (sabijanjem) kutova između drugog i šestog te trećeg i petog atoma (druga realizacija vibracijskog moda ν_5) (ν_6)

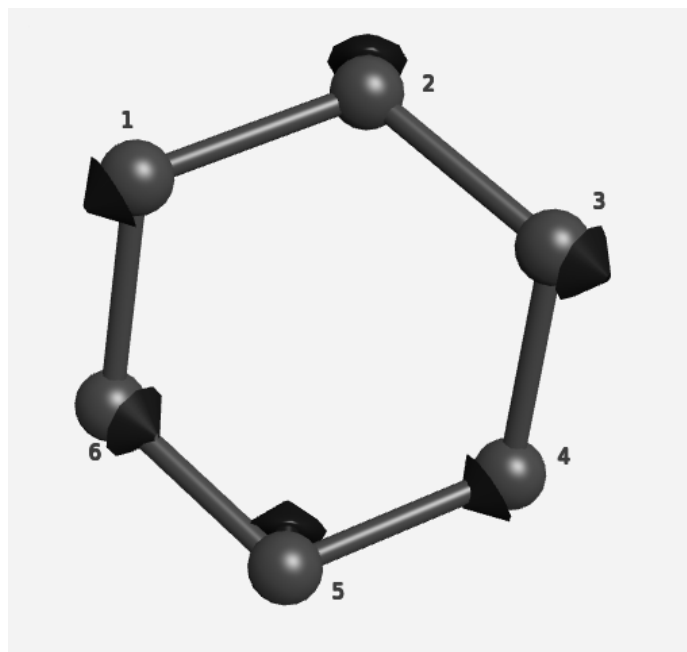


Slika 2.5.16. Širenje kutova između prvog i trećeg, četvrtog i šestog te drugog i četvrtog, prvog i petog atoma popraćeno sabijanjem kutova između drugog i šestog te trećeg i petog atoma (ν_7)

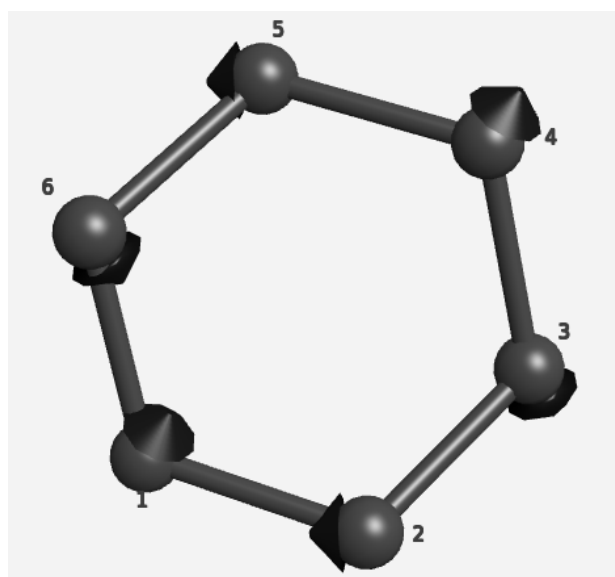


Slika 2.5.17. Druga realizacija vibracijskog moda ν_7 ; potpuno jednaka po frekvenciji, ali različita u parovima kutova koji se deformiraju (ν_8).

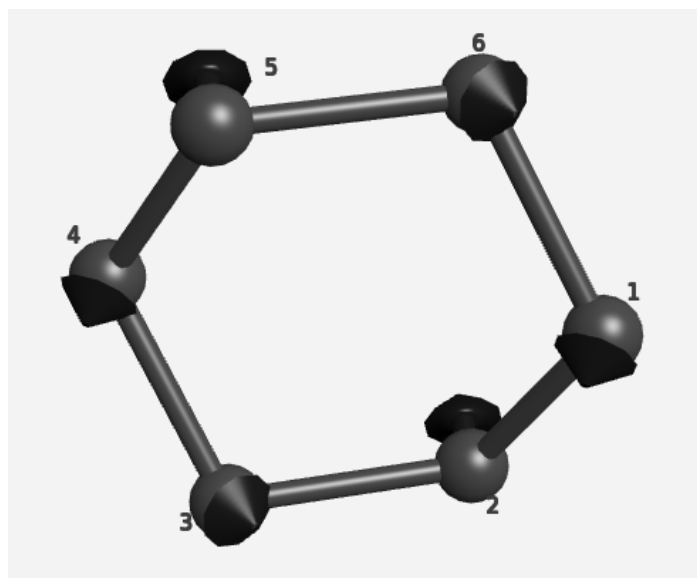
Ireducibilna reprezentacija E_u je prema Mullikenovim simbolima dvodimenzionalna (svaka njena vibracija u spektru se realizira na dva načina) te je antisimetrična na infleksiju. Realizacije vibracija u B_2 su $\nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$.



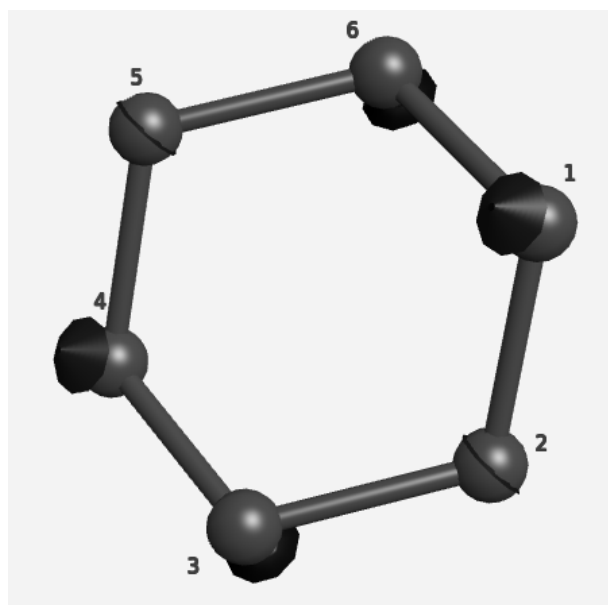
Slika 2.5.18. Sabijanje (istezanja) veze između prvog i drugog te drugog i trećeg atoma popraćeno istežanjem (sabijanjem) veze između četvrtog i petog te šestog i petog atoma (ν_9)



Slika 2.5.19. Druga realizacija vibracijskog moda ν_9 ; potpuno jednaka po frekvenciji, ali različita u parovima veza koje se deformiraju. Sabijanje (istezanja) veze između petog i četvrtog te četvrtog i trećeg atom atoma popraćeno istežanjem (sabijanjem) veze između drugog i prvog te šestog i prvog (ν_{10})



Slika 2.5.20. Sabijanje (širenje) prostornog kuta između četvrtog i petog te petog i šestog popraćeno širenjem (sabijanjem) prostornog kuta između trećeg i drugog te prvog i drugog atoma (ν_{11})



Slika 2.5.20. Druga realizacija vibracijskog moda ν_{11} ; potpuno jednaka po frekvenciji, ali različita u parovima kutova koji se deformiraju. Sabijanje (širenje) prostornog kuta između šestog i petog te prvog i šestog popraćeno širenjem (sabijanjem) prostornog kuta između trećeg i drugog te četvrtog i drugog atoma (ν_{12})

2.5.4 Aktivnost spektra

Potpuno analognim postupkom poglavlju 2.1.4. zaključuje se sljedeće. Iz donje tablice vrijedi da A_{2u} i E_u modovi pokazuju Raman aktivnost, dok normalni modovi reprezentirani s A_{1g} i E_g nisu IR aktivni. Nadalje, ireducibilna reprezentacija A_{2g} nije dio vibracijskog spektra pa se ne realizira ni u IR ni u Raman spektru, dok je realizacija vibracijskog moda reprezentacije A_{1u} neuočljiva. Dakle, zbog rastava reprezentacije normalnih modova na ireducibilne reprezentacije u IR spektru očekuje se ukupno 5 maksimuma, od čega 4 pripadaju modovima reprezentiranim s E_u , gdje su po dva para frekvencijski jednakih različitih realizacija modova, te jedan mod reprezentacije A_{2u} .

D_{3d}		IR	$Raman$
A_{1g}	$x^2 + y^2, z^2$	-	+
A_{2g}	R_z	-	-
E_g	R_x, R_y $(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$	-	+
A_{1u}		-	-
A_{2u}	z	+	-
E_u	x, y	+	-

Tablica 2.5.4. Pretpostavka IR / Raman aktivnosti molekule. Informacije o odgovarajućim transformacijama veza za pojedinu ireducibilnu reprezentaciju preuzete su s [29]

2.6 Sažetak teorije grupa

Zbog simplifikacije uvida u podatke dobivene primjenom teorije grupa za svaku molekulu priložena je tablica s vibracijskim modovima i kratkim opisom.

<i>Pentan</i>	<i>Mod</i>	<i>IR (Raman)</i>	<i>Opis</i>
<i>A₁</i>	<i>ν₁</i>	+ (+)	<i>Simetrično sabijanje (istezanje) para veza + simetrična deformacija para kuteva</i>
	<i>ν₂</i>	+ (+)	<i>Simetrična deformacija triju kutova</i>
	<i>ν₃</i>	+ (+)	<i>Simetrična deformacija para kutova + simetrično sabijanje (istezanje) para veza</i>
	<i>ν₄</i>	+ (+)	<i>„Scissoring” + simetrično istezanje para veza</i>
<i>A₂</i>	<i>ν₅</i>	- (+)	<i>„Twisting ”; par atoma pomiče se prema +x smjeru, a par atoma (simultano) prema -x smjeru, dok je jedan atom fiksiran</i>
<i>B₁</i>	<i>ν₆</i>	+ (+)	<i>Par atoma pomiče se u +x smjeru, par atoma je fiksiran, a treći atom u -x smjeru ; „wagging”</i>
<i>B₂</i>	<i>ν₇</i>	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para veza</i>
	<i>ν₈</i>	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para kutova</i>
	<i>ν₉</i>	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para veza uz fiksiran centralni atom; „rocking”</i>

Tablica 2.6.1. Vibracijski modovi pentana s kratkim opisom

Heksan	Mod	IR (Raman)	Opis
A_u	<u>v</u>₁	+ (+)	<i>Par atoma fiksiran, par atoma pomiče se u +x, a par atoma u -x smjeru („twisting”)</i>
	<u>v</u>₂	+ (+)	<i>Dva para atoma (početni i krajnji te dva centralna) fiksirana, par atoma (između fiksiranih) pomiče se u -x smjeru („twisting”)</i>
A_g	<u>v</u>₃	- (+)	<i>Deformacija veze čije je polovište točka infleksije uz fiksiranost ostalih veza</i>
	<u>v</u>₄	- (+)	<i>Simetrična deformacija para kutova</i>
	<u>v</u>₅	- (+)	<i>Simetrična deformacija svih kutova molekule + simetrično sabijanje para veza</i>
	<u>v</u>₆	- (+)	<i>Simetrično istežanje para veze + simetričnu deformaciju para kutova</i>
B_g	<u>v</u>₇	- (+)	<i>Simetrično istežanje para veza</i>
	<u>v</u>₈	- (+)	<i>Tri para atoma s naizmjeničnim internim gibanjem članova u +x i -x smjeru („waging”)</i>
B_u	<u>v</u>₉	- (+)	<i>Antisimetrična deformacija veze</i>
	<u>v</u>₁₀	- (+)	<i>Antisimetrična deformacija kuta</i>
	<u>v</u>₁₁	- (+)	<i>Antisimetrična deformacija veze</i>
	<u>v</u>₁₂	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija veze; sve veze sabijaju se i produžuju potpuno nesinkronizirano</i>

Tablica 2.6.2. Vibracijski modovi heksana s kratkim opisom

Ciklopentan	Mod	IR (Raman)	Opis
A'	\underline{u}_1	+ (+)	<i>Sabijanje (istezanje) jedne veze + simetrična deformacija para kuteva</i>
	\underline{u}_2	+ (+)	<i>Simetrična deformacija dvaju parova veza + simetrična deformacija para kutova + simetrična deformacija para prostornih kutova</i>
	\underline{u}_3	+ (+)	<i>Simetrična deformacija svih ravninskih kutova + simetrična deformacija para prostornih kutova</i>
	\underline{u}_4	+ (+)	<i>Simetrična deformacija dva para veza + deformacija jednog kuta</i>
	\underline{u}_5	+ (+)	<i>Simetrična deformacija dva para veza + simetrična deformacija para prostornih kutova</i>
A''	\underline{u}_6	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para ravninskih kutova + antisimetrična deformacija para prostornih kutova</i>
	\underline{u}_7	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para veza</i>
	\underline{u}_8	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para veza</i>
	\underline{u}_9	+ (+)	<i>Antisimetrična deformacija para veza + antisimetrična deformacija triju kutova</i>

Tablica 2.6.3. Vibracijski modovi ciklopentana s kratkim opisom

Cikloheksan	Mod	IR (Raman)	Opis
A_{1g}	$\underline{\nu}_1$	- (+)	<i>Simetrično istežanje veza svih atoma</i>
	$\underline{\nu}_2$	- (+)	<i>Simetrična deformacija dva para (prostornih) kutova</i>
A_{1u}	$\underline{\nu}_3$	- (-)	<i>Antisimetrična deformacija veze</i>
A_{2u}	$\underline{\nu}_4$	+(-)	<i>Antisimetrična deformacije kutova</i>
E_g	$\underline{\nu}_5$	- (+)	<i>Simetrična deformacija para veza + simetrična deformacijama dva para prostornih kutova</i>
	$\underline{\nu}_6$	- (+)	<i>Druga (frekvencijski jednaka) realizacija vibracijskog moda ν_5</i>
	$\underline{\nu}_7$	- (+)	<i>Antisimetrična deformacija kutova</i>
E_u	$\underline{\nu}_8$	- (+)	<i>Druga (frekvencijski jednaka) realizacija vibracijskog moda ν_7</i>
	$\underline{\nu}_9$	+(-)	<i>Antisimetrična deformacija parova veza</i>
	$\underline{\nu}_{10}$	+(-)	<i>Druga (frekvencijski jednaka) realizacija vibracijskog moda ν_9</i>
	$\underline{\nu}_{11}$	+(-)	<i>Antisimetrična deformacija parova prostornih kutova</i>
	$\underline{\nu}_{12}$	+(-)	<i>Druga (frekvencijski jednaka) realizacija vibracijskog moda ν_{11}</i>

Tablica 2.6.4. Vibracijski modovi cikloheksana s kratkim opisom

3 Simulacije molekularne dinamike

3.1 Sažeto o molekularnoj dinamici

U simulacijama molekularne dinamike, zbog zanimanja za vremensku evoluciju sustava, kao relevantna veličina koristi se „intermolekularna potencijalna energija“. Vrijednost spomenute veličine, uz pretpostavku parne aditivnosti, definira se kao zbroj potencijalnih energija po svim parovima čestica:

$$\phi = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{ij} \quad (3.1.1.)$$

Dakle, ukoliko je čestica k fiksirana, tada je potencijalna energija koju ta čestica detektira uslijed djelovanja ostalih čestica dana izrazom:

$$U_k = \sum_{j=k} U_{kj} \quad (3.1.2)$$

Pa je ukupna sila, kao posljedica promatranog polja, na fiksiranu česticu:

$$\vec{F}_k = -\nabla U_k \quad (3.1.3.)$$

Jedan od najčešćih primjera potencijala jest Lennard-Jones potencijal. Zbog jednostavnosti neka je potencijal zadan na jednom paru čestica A i B (trivijalno je poopćenje potencijala na k parova) te neka je jedina ovisnost potencijala o udaljenosti dviju čestica. Tada je promatrani potencijal oblika:

$$U_{AB} = 4 \varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^6 \right) \quad (3.1.4.)$$

Gdje je R_{AB} oznaka za udaljenost para čestica, a σ oznaka za udaljenost na kojoj promatrani potencijal iščezava. Primjenom (3.1.3.) slijedi da je sila na atom A , uzrokovana L-J potencijalom, oblika:

$$\vec{F}_A = 24 \varepsilon \left(2 \left(\frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^6 \right) \frac{\vec{R}_{AB}}{R_{AB}^2} \quad (3.1.5.)$$

Newtonov drugi zakon, za fiksiranu česticu k mase m_k i akceleracije a_k , dan je u obliku:

$$\vec{F}_k = m_k \frac{d^2 \vec{R}_k}{dt^2} = m_k \vec{a}_k \quad (3.1.6.)$$

Zbog simplifikacije problema diferencijalna jednačba drugog reda (izraz 3.1.6.) može se zapisati kao dvije diferencijalne jednačbe prvog reda:

$$\vec{F}_k = m_k \frac{d\vec{v}_k}{dt} \quad (3.1.7.)$$

$$\vec{v}_k = \frac{d\vec{R}_k}{dt} \quad (3.1.8.)$$

Za numeričko rješavanje gore spomenutih diferencijalnih jednačbi razvijeni su posebni algoritmi; Leapfrog i Verlet algoritam [30].

Klasična molekularna dinamika uobičajeno provodi simulacije u mikro kanonskom ansamblu, odnosno, u strukturi u kojoj su broj čestica N , volumen V i energija E konstantne veličine. S obzirom na navedene veličine, zbog jednostavnije kontrole i promjene sustava u simulaciji se, umjesto energije, posebno kreiranim algoritmima, vrši promjena (kontrola) temperature, gdje je kinetička energija sustava linearno ovisna o temperaturi.

$$\langle E_{kin} \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{|(p_i)|^2}{m_i} = \frac{3}{2} N k_b T_{md} \quad (3.1.9.)$$

Algoritmi koji, kontrolom temperature sustava, kontroliraju postavljenu simulaciju, nazivaju se termostati. Termostati koji se koriste u simulacijama četiriju promatranih molekula su Berendsen termostat te Nose-Hoover termostat. Nadalje, osim kontrole temperature, sustav je moguće kontrolirati i posrednom promjenom tlaka. Najčešće se tlak u sustavu korigira skaliranjem međusobnih udaljenosti čestica, a algoritmi koji kontroliraju simulacijski sustav kontrolom tlaka nazivaju se barostati. Barostati korišteni u simulacijama četiriju promatranih alkana su Berendsen barostat te Parrinello-Rahman barostat [31].

3.2 Simulacijski protokol

Simulacije molekularne dinamike, za sve četiri promatrane molekule, odrađena su programskim paketom Gromacs (verzija 2018.1). Važno je naglasiti da je simulacijski protokol potpuno jednak za sva četiri promatrana sustava te je primjer protokola dan samo za pentan. Kao prvi korak u simulaciji uzima se generiranje nasumičnih položaja 1000 molekula u prostoru (u takozvanoj „kutiji” odabranih dimenzija) te se definiraju polja sile koja se koriste (OPLS-UA te TraPPE-UA). Za definirana polja sile u nastavku opisani postupak je jednak. U sljedećem koraku izvršena je energetska minimizacija s obzirom na energiju 1000 kJ/mol, 500 kJ/mol i u konačnici 200 kJ/mol. Po minimizaciji, kao referentna konfiguracija

uzeta je ona dobivena za energiju 200 kJ/mol te je na toj konfiguraciji izvršena ekvilibracija sustava. Ekvilibracija, u trajanju od 1 ns, je izvršena u ansamblu pri temperaturi od 300 K i tlaku 1 bar, uz korištenje modificiranog Berendsen termostata (termostat skaliranja brzina). Po ekvilibraciji sustava, za pentan, je, pri jednakim uvjetima pri kojim je izvršena ekvilibracija sustava, izvršen prvi produkcijski run u trajanju od 1 ns. S obzirom na to da su rezultati prvog produkcijskog runa statistički nedovoljni za prikupljanje podataka i računanje dinamičkih veličina, prvi produkcijski run iskorišten je kao inicijalno stanje za kreiranje dinamičkog runa u trajanju od 300 ps. U dinamičkom runu, zbog što preciznijeg prikupljanja podataka, bilježen je svaki korak od 2 fs.

3.3 Termodinamički MD rezultati i termodinamičke fluktoacije

Termodinamički rezultati izračunati iz simulacije promatrani su kako bi se odredila kvaliteta i ispravnost same simulacije te kako bi se ustanovila kvaliteta modela. Kao ključni termodinamički rezultati promatranih simulacija molekularne dinamike uzeti su entalpija i gustoća vaporizacije. Dodatno, kako bi se promotriilo kako zadano polja sila opisuje termodinamičke fluktuacije, te kako bi se ustanovilo koje je polje sila kvalitetnije modelira promatrani problem, promatrane su vrijednosti izotermalne kompresibilnosti i specifičnog toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku. Zbog jednostavnosti i preglednosti prikaza su ove veličine prikazane u zasebnim potpoglavljima koja slijede.

3.3.1 Gustoća

ρ [kg/m ³]	Simulacija		Eksp.	Odstupanje	
	OPLS	TraPPE		OPLS	TraPPE
Pentan	627.32 ± 4.07	615.25 ± 4.63	626.2	0.17%	1.75%
Ciklopentan	722.31 ± 3.71	679.70 ± 5.08	745.7	3.1%	8.9%
Heksan	675.48 ± 4.32	662.11 ± 4.22	660.6	2.3%	0.23%
Cikloheksan	779.17 ± 3.51	744.81 ± 4.35	773.9	0.068%	3.7%

Tablica 3.3.1. Za dva različita polja sile simulirana gustoća za pojedini alkan te njena eksperimentalna vrijednost, na 25 °C, s odstupanjem simulacije od istih [32]

Iz tablice 3.3.1. uočava se da je slaganje simulacijskih vrijednosti gustoće s eksperimentalnim vrijednostima značajno za oba polja sile. Odstupanja gustoća linearnih alkana (za oba polja sila) od eksperimentalnih vrijednosti su unutar 3%, dok su odstupanja cikličkih alkana raznolikija. Naime, za ciklopentan je odstupanje u TraPPE polju sila tri puta veće od odstupanja u OPLS, dok je za cikloheksan odstupanja u TraPPE još značajnije u odnosu na odstupanje u OPLS. Unatoč razlikama u odstupanju ovisno o promatranom polju sile, s obzirom na to da niti u jednom slučaju odstupanje od eksperimentalnih rezultata nije preveliko, moguće je konstatirati da su rezultati gustoće u oba promatrana polja sila zadovoljavajući.

3.3.2 Entalpija vaporizacije

Entalpija vaporizacije ΔH_{vap} definirana je kao [33]:

$$\Delta H_{vap} = E_{intra}(g) - (E_{inter}(l) + E_{intra}(l)) + RT \quad (3.3.1.)$$

gdje je $RT=2.5$ kJ, E_{intra} unutarmolekularna, a E_{inter} međumolekularna energija. Uz pretpostavku $E_{intra}(l) \approx E_{intra}(g)$ iz (3.3.1.), gdje se oznaka l odnosi na tekućinu, a g na idealni plin. Slijedi da je entalpija vaporizacije jednaka:

$$\Delta H_{vap} = -E_{inter}(l) + RT \quad (3.3.2.)$$

gdje je $E_{inter}(l)$ zbroj svih kratkodosežnih i dugodosežnih doprinosa uključenih potencijala. S obzirom na to da se atomi u strukturi aproksimiraju nenabijenim kuglicama, doprinos neće uključivati Coulombov potencijal. Nadalje, za provedenu simulaciju molekularne dinamike vrijedi:

$$E_{inter}(l) = E_{potential} - E_{RB} - E_{Angle} \quad (3.3.3.)$$

Gdje je $E_{potential}$ ukupan doprinos intermolekularnih i intramolekularnih energija, dok su E_{RB} i E_{angle} intramolekularni doprinosi za dihedralne kutove i kutove unutar jedne molekule. Slijedi :

$$\Delta H_{vap} = E_{RB} + E_{Angle} - E_{potential} + RT \quad (3.3.4.)$$

S obzirom na definiciju intermolekularne energije slijedi da je pogreška entalpije vaporizacije određena kao pogreška izvedene veličine:

$$err_{H_{vap}} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial H_{vap}}{\partial E_i} err_i \right)^2} \quad (3.3.5.)$$

Gdje su E_i energije u izrazu za intermolekularnu energiju, a err_i njihove pripadajuće pogreške.

ΔH_{vap} [kJ/mol]	Simulacija		Eksp.	Odstupanje	
	OPLS	TraPPE		OPLS	TraPPE
Pentan	27.78 ± 0.19	23.37 ± 0.28	26.43	4.8%	11.6%
Ciklopentan	27.71 ± 0.21	23.16 ± 0.24	28.52	2.9%	18.9%
Heksan	34.57 ± 0.17	28.5 ± 0.33	31.56	8.7%	9.6%
Cikloheksan	34.41 ± 0.38	29.11 ± 0.4	33.01	3.8%	11.8%

Tablica 3.3.2. Simulirana i eksperimentalno određena entalpija vaporizacije za pojedini alkan s odstupanjem simulacije od eksperimentalnih vrijednosti na 25°C, preuzetih iz [32]

Iz tablice 3.3.2. uočava se da je odstupanje simulacijskih rezultata za linearne i cikličke alkane manje u OPLS nego u TraPPE polju. Nadalje, procjena entalpije vaporizacije linearnih alkana bolja je od procjene za cikličke u OPLS polju, dok je za cikličke alkane procjena bolja od procjene za linearne u TraPPE polju sila.

3.3.3 Specifični toplinski kapacitet C_p

Kao dodatna specifikacija termodinamičkih fluktuacija volumena uzima se specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku. Zbog preciznosti proračuna promatrana veličina podijeljena je na doprinos idealnog plina i doprinos koji se dobije iz simulacije te vrijedi da je željena vrijednost dana izrazom [34]:

$$C_p = C_p(l) + C_p(g) - R \quad (3.3.7.)$$

gdje je $C_p(g)$ specifični toplinski kapacitet idealnog plina za svaki od promatranih alkana, $R=8.314 \text{ J/molK}$ univerzalna plinska konstanta, a $C_p(l)$ doprinos toplinskom kapacitetu određen iz simulacije koji je dan izrazom:

$$C_p(l) = \frac{\langle \Delta(E_{\text{inter}} + pV) \rangle^2}{N_A k_b T} = \frac{\langle (E_{\text{inter}} + pV)^2 \rangle - \langle E_{\text{inter}} + pV \rangle^2}{N_A k_b T} \quad (3.3.8.)$$

gdje je $N_A=6.023 \cdot 10^{23}$ Avogardov broj, a $k_b=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ Boltzmanova konstanta. Pripadna pogreška određena je kao pogreška izvedene veličine analogijom s (3.3.5.), gdje su pogreške prosječnih veličina određene kao standardna devijacija.

C_p [J/gK]	$C_p(g)$ [J/gK]	Simulacija		Eksp.	Odstupanje	
		OPLS	TraPPE		OPLS	TraPPE
Pentan	120.07	1.93 ± 0.27	2.05 ± 0.32	2.32	16.8%	11.6%
Ciklopentan	83.39	1.31 ± 0.12	1.47 ± 0.18	1.84	28.8%	20.1%
Heksan	143.8	1.86 ± 0.28	1.95 ± 0.34	2.27	17.2%	14.09%
Cikloheksan	106.11	1.31 ± 0.11	1.42 ± 0.17	1.84	28.8%	22.8%

Tablica 3.3.3 Simulirana i eksperimentalno određen specifični toplinski kapacitet za pojedini alkan s odstupanjem simulacije od eksperimentalne vrijednosti na 25°C, preuzeto iz [32].

$C_p(g)$ je tablična vrijednost preuzeta iz [35]

Iz tablice 3.3.3. uočava se da su odstupanja toplinskog kapaciteta, kao fluktuacijskog svojstva, značajnija od odstupanja entalpije vaporizacije i gustoće. Razlog većih odstupanja leži u činjenici da polja sila nisu prilagođena za reprodukciju fluktuacijskih svojstava. Za OPLS i TraPPE polje uočava se da su svi simulacijski rezultati u nekom postotku manji od eksperimentalnih, pri čemu je u oba polja odstupanje linearnih alkana manje od odstupanja cikličkih.

3.3.4 Izotermalna kompresibilnost

Kao relevantna veličina termodinamičkih fluktuacija volumena uzima se izotermalna kompresibilnost definirana izrazom [36]:

$$\kappa = \frac{\langle \Delta V \rangle^2}{k_b T} = \frac{1}{k_b T} \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle} \quad (3.3.6)$$

pri čemu su pogreške srednjih veličina, kao i sama pogreška kompresibilnosti, određene kao standardna pogreška dana izrazom [36]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.3.7)$$

$\kappa \cdot 10^4 [1/\text{MPa}]$	Simulacija		Eksp.	Odstupanje	
	OPLS	TraPPE		OPLS	TraPPE
Pentan	19.45 ± 2.83	26.69 ± 3.34	21.8	10.7%	22.4%
Ciklopentan	13.95 ± 1.9	23.27 ± 2.93	13.31	4.8%	74.8%
Heksan	15.42 ± 2.65	21.25 ± 3.14	16.69	7.6%	27.3%
Cikloheksan	8.78 ± 1.84	15.47 ± 2.49	11.30	22.3%	36.9%

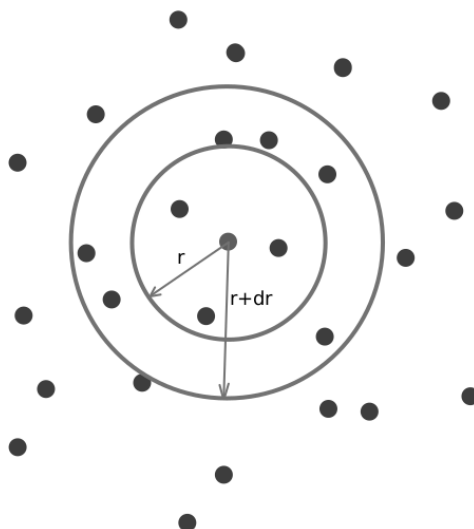
Tablica 3.3.4 Simulirana i eksperimentalno određena izotermalna kompresibilnost za pojedini alkan s odstupanjem simulacije od eksperimentalnih vrijednosti na 25°C, preuzetih iz [32]

Iz tablice 3.3.4. uočava se da su odstupanja izotermalne kompresibilnosti, kao fluktuacijskog svojstva, značajnija od odstupanja entalpije vaporizacije i gustoće. Razlog većih odstupanja leži u činjenici da polja sila nisu prilagođena za reprodukciju fluktuacijskih svojstava. Za TraPPE polje uočava se da su svi simulacijski rezultati u nekom postotku veći od eksperimentalnih, dok su za simulacijski rezultati za OPLS manji za sve alkane izuzev ciklopentana. Nadalje, standardne pogreške u oba polja veće su kod linearnih nego kod cikličkih alkana.

Iz prethodno obrađenih podataka uočava se da za oba promatrana polja sila postoji odstupanje od eksperimentalnih rezultata. S obzirom da odstupanja niti za jedno polje nisu značajno različita od odstupanja modela kreiranog u drugom polju sila te da se ne može uočiti nikakva nepravilnost i nekonzistentnost zaključak je da se modeli koje određuju OPLS i TraPPE kvalitativno jednako ispravni.

3.4 Radijalna distribucijska funkcija

S obzirom na to da, generalno, tekućine ne pokazuju nikakav totalni red, kao što je slučaj kod krutina, ni totalni nered, kao što je slučaj kod plinova, poprilično je teško proniknut u samu strukturu tekućina te se iz tog razloga za određivanje strukture tekućina koristi radijalna distribucijska funkcija. Ideja funkcije je promatranje broja atoma u okolini fiksnog atoma za posebno definiranu regiju prostora, što se u konačnici može okarakterizirati kao vjerojatnost pronalaska j -tog atoma na položaju r_j .



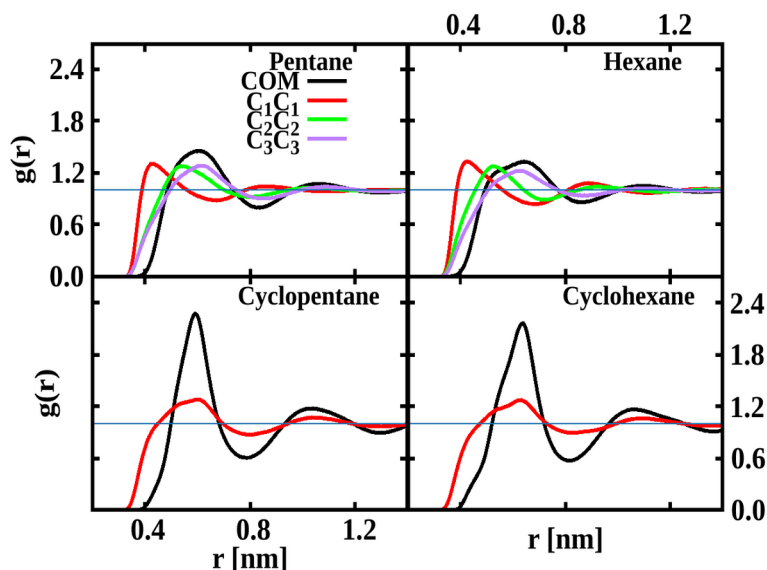
Slika 3.4.1. Skica konstrukcije radijalne distribucijske funkcije

Na slici 3.4.1. vizualizirana je skica konstrukcije RDF. Prvi korak u određivanju RDF-a, kako je prikazano na slici, je kreiranje dviju koncentričnih kružnica čiji se radijusi razlikuju za dr . Po kreiranju kružnica potrebno je izbrojati koliko se atoma nalazi u prstenu koji te kružnice kreiraju. Rezultat koji se dobije, u oznaci $g_i(r)dr$, odgovara vjerojatnosti pronalaska atoma u definiranom prostoru oko i -tog, fiksnog, atoma. Na kraju je potrebno isti proces ponoviti za veliki broj, N , atoma. Dakle, ponavljanjem procesa dobije se radijalna distribucijska funkcija oblika [30]:

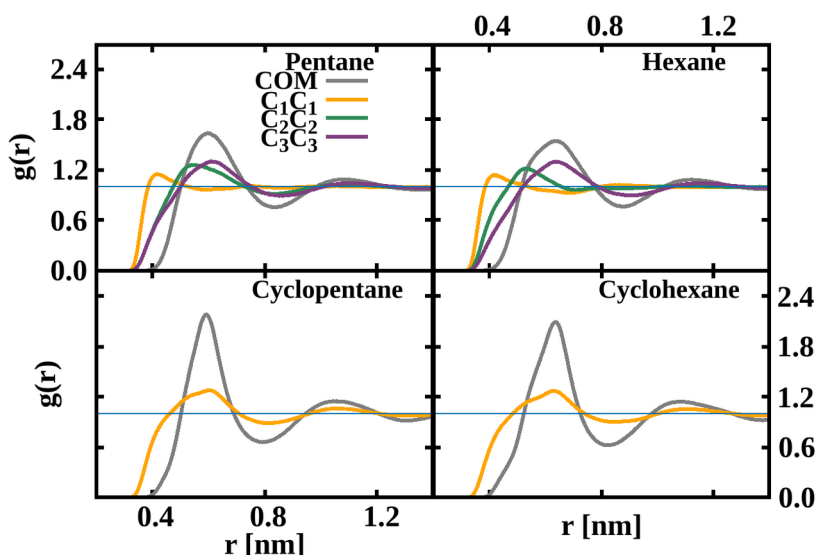
$$g(r)dr = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i(r)dr \quad (3.4.1.)$$

Važno je naglasiti da je u simulaciji radijalna distribucijska funkcija izračunata uzimajući u obzir samo atome u indeksnim skupinama, pa je stoga prije provedbe simulacije potrebno odraditi indeksiranje atoma molekula postavljenih u kutiju; potrebno je atome podijeliti u željene skupine te svakom od njih dodijeliti indeks („redni broj”). Stoga je radijalna distribucijska funkcija za, primjerice, C_1 zapravo radijalna distribucijska funkcija za tu indeksnu skupinu. U simulaciji molekularne dinamike za linearne alkane promatrane su radijalne distribucijske funkcije za C_1 , C_2 , C_3 te za centar mase. Naime, zbog prostorne raspoređenosti linearnih molekula, pentana i heksana, vrijedi ekvivalentnost atoma C_1 i C_5 , C_2 i C_4 za pentan, odnosno C_1 i C_6 , C_2 i C_5 te C_3 i C_6 za heksan pa nije potrebno promatrati radijalne distribucijske funkcije za ekvivalentne atome. Nadalje za cikličke alkane vrijedi međusobna ekvivalentnost svih atoma u molekuli te su u simulacijama izračunate radijalne

distribucijske funkcije za C_1 i centar mase. Simulacijski podatci radijalne distribucijske funkcije određivani su, za jednake setove podataka, u polju OPLS i TraPPE.

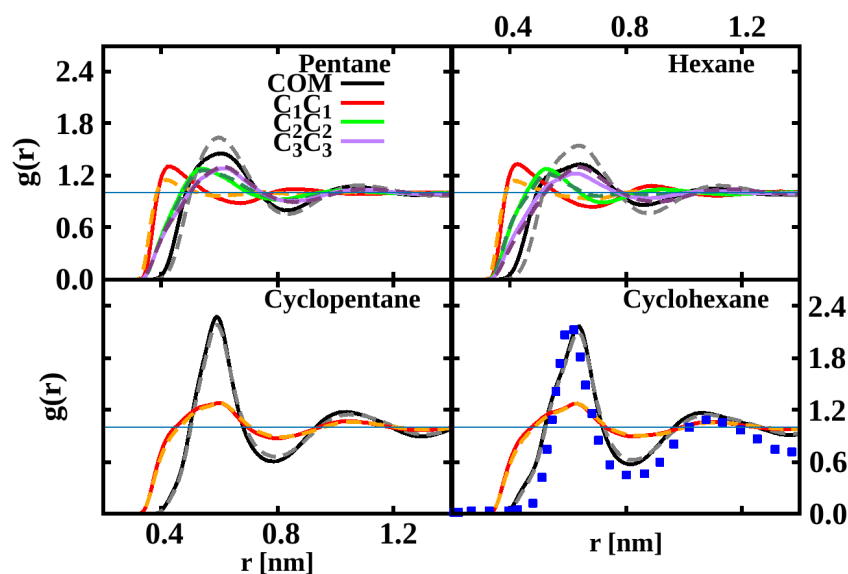


Slika 3.4.2. Radijalna distribucijska funkcija za četiri promatrana alkana u OPLS polju sila



Slika 3.4.3. Radijalna distribucijska funkcija za četiri promatrana alkana u TraPPE polju sila

Iz rezultata slike 3.4.4., ali i slika 3.4.2. i 3.4.3., uočava se da, porastom udaljenosti r , vrijednost radijalne distribucijske funkcije $g(r)$ konvergira u „1”, što je u skladu s očekivanjem. Važno je uočiti da u simuliranim vrijednostima radijalne distribucijske funkcije za dva promatrana polja sila ne postoji značajnije odstupanje te naredno obrazloženje vrijedi za oba slučaja. Dakle, za sve promatrane indeksne parove, u oba promatrana polja sila, dobivene su očekivane, Lenard-Jones obliku slične, krivulje radijalnih distribucijskih funkcija. Za linearne alkane (pentan i heksan) razlika iznosa radijalne distribucijske funkcije, za OPLS i TraPPE, nije značajna.



Slika 3.4.4. Usporedba simuliranih vrijednosti radialnih distribucijskih funkcija za četiri promatrana alkana. Na posljednjem panelu slike, plavim točkama, označeni su eksperimentalni rezultati za cikloheksan preuzeti iz [37]

Nadalje, za linearne molekule (za oba polja sile) vrijedi da je, s obzirom na to da su molekule linearno strukturirane, očekivana vjerojatnost pronalaska atoma u susjedstvu fiksiranog atoma jednaka za svaki fiksirani atom molekule. Dakle, korelacijske funkcije C_1 prve susjede imaju na oko 0.4 nm, dok ga funkcije za C_2 i C_3 imaju nešto prije, odnosno, nakon 0.6 nm, a vrijednosti $g(r)$ za spomenute atome su približno jednake, što je u skladu s prethodno spomenutim očekivanjima. Uočava se da je tek za centar mase vrijednost $g(r)$ malo povišena, što je, s obzirom na geometriju molekule i činjenicu da se radi o centru mase same molekule, očekivano. Za cikličke alkane u slučaju centra mase i u slučaju atoma C_1 , prvi susjedi javljaju se na jednakim položajima, približno 0.6 nm. Nadalje, za cikličke alkane očekivana je razlika iznosa $g(r)$ za centar mase i za atom C_1 , s obzirom na to da, zbog same geometrije molekule, kao prve susjedne atome centar mase „vidi” atome molekule za koju je centar uzet pa ih je samim time više. Dodatno, za cikloheksan je važno naglasiti da postoji slaganje simulacijskih rezultata s eksperimentalnim rezultatima preuzetim iz [37], što ukazuje na dobar trend i ispravnost rezultata simulacije.

3.5 Difuzijski koeficijent

Difuzijski koeficijent računa se iz Einsteinove relacije:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (3.5.1.)$$

gdje je $r(0)$ radij-vektor atoma u nultom trenutku, dok je $r(t)$ radij-vektor atoma u nekom trenutku vremena.

<i>D</i> [10^{-5} cm ² /s]	<i>Simulacija</i>		<i>Eksp.</i>	<i>Odstupanje</i>	
	<i>OPLS</i>	<i>TraPPE</i>		<i>OPLS</i>	<i>TraPPE</i>
<i>Pentan</i>	6.719 ± 0.022	7.864 ± 0.649	5.5	18%	43%
<i>Ciklopentan</i>	4.023 ± 0.072	6.262 ± 0.056	3.4	15%	84%
<i>Heksan</i>	4.967 ± 0.137	5.477 ± 0.218	4.2	15%	30%
<i>Cikloheksan</i>	2.659 ± 0.075	3.962 ± 0.056	1.4	43%	183%

Tablica 3.5.1. Simuliran i eksperimentalno određen difuzijski koeficijent za pojedini alkan s odstupanjem simulacije od eksperimentalnih vrijednosti na 25°C preuzetih iz [38,39]

Rezultati simulacija uspoređeni su s eksperimentalnim rezultatima [38,39] te je uočeno da se isti, za OPLS, razlikuju u malom postotku. Značajnija razlika uočena je samo kod cikloheksana, no s obzirom na to da je praksa pokazala da su simulirane vrijednosti difuzijskih koeficijenata nerijetko nešto viši od eksperimentalno određenih vrijednosti te je, s obzirom na već spomenuto malo odstupanje, moguće konstatirati ispravnost i korektnost simulacije za sve četiri promatrane molekule u OPLS polju sila.

Nadalje, promotri li se TraPPE polje sila, uočava se da rezultati simulacije nisu toliko dobri kao što je to slučaj kod OPLS-a, što ukazuje na ne toliko dobru optimizaciju tog polja s obzirom na difuzijski koeficijent. Nadalje, moguće je uočiti da su vrijednosti linearnih alkana bliže eksperimentalnim vrijednostima od rezultata za cikličke alkane.

3.6 Vibracijski spektri

Vibracijski spektar definiran je kao:

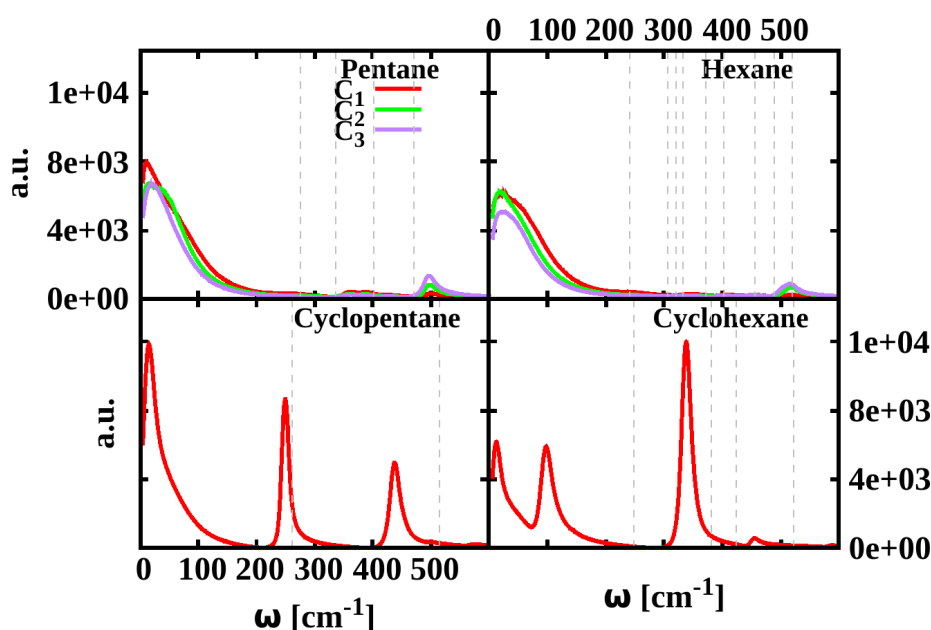
$$C_{PS}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} C(t) dt \quad (3.6.1.)$$

Dakle, vibracijski spektar nije ništa drugo do Fourierov transformat autokorelacijske funkcije brzine [40]:

$$C(t) = \frac{\langle \vec{v}(0) \vec{v}(t) \rangle}{\langle \vec{v}(0) \vec{v}(0) \rangle} \quad (3.6.2.)$$

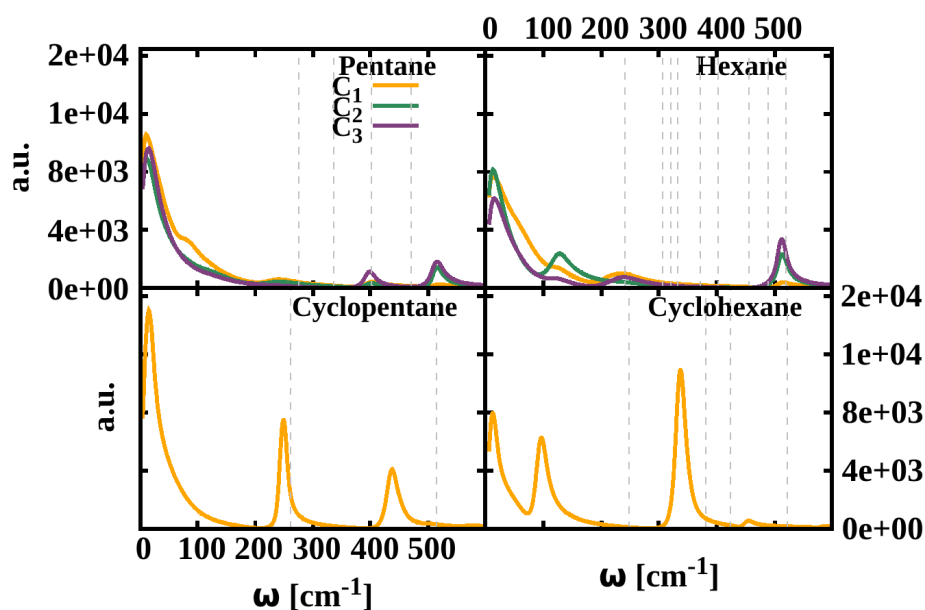
pri čemu je $v(0)$ brzina atoma u trenutku $t=0$, $v(t)$ brzina atoma u nekom trenutku vremena t . S obzirom na to da kod linearnih alkana vrijedi ekvivalentnost atoma C_1 i C_5 , C_2 i C_4 za pentan, te C_1 i C_6 , C_2 i C_5 te C_3 i C_6 za heksan dovoljno je promatrati vibracijski spektar za jedan od dva ekvivalentna atoma. Jednako za cikličke alkane vrijedi međusobna ekvivalentnost svih atoma u molekuli te je u simulaciji izračunat vibracijski spektar atoma C_1 .

U pogledu usporedbe s eksperimentalnim rezultatima naglasak je stavljen na one modove koji su vezani uz deformacije trojki, ili parova, atoma ugljika, dok su modovi vezani za deformacije grupa koje sadrže atome vodika, zbog simulacijskog UA modela, zanemareni. Važno uzeti u obzir činjenicu da su eksperimentalna istraživanja odrađena na AA modelima te je, s obzirom na razliku modela simulacije i eksperimenta, očekivano kvalitativno slaganje.



Slika 3.6.1. Vibracijski spektar sva četiri promatrana alkana u OPLS polju sila s naznačenim odgovarajućim eksperimentalnim vrijednostima

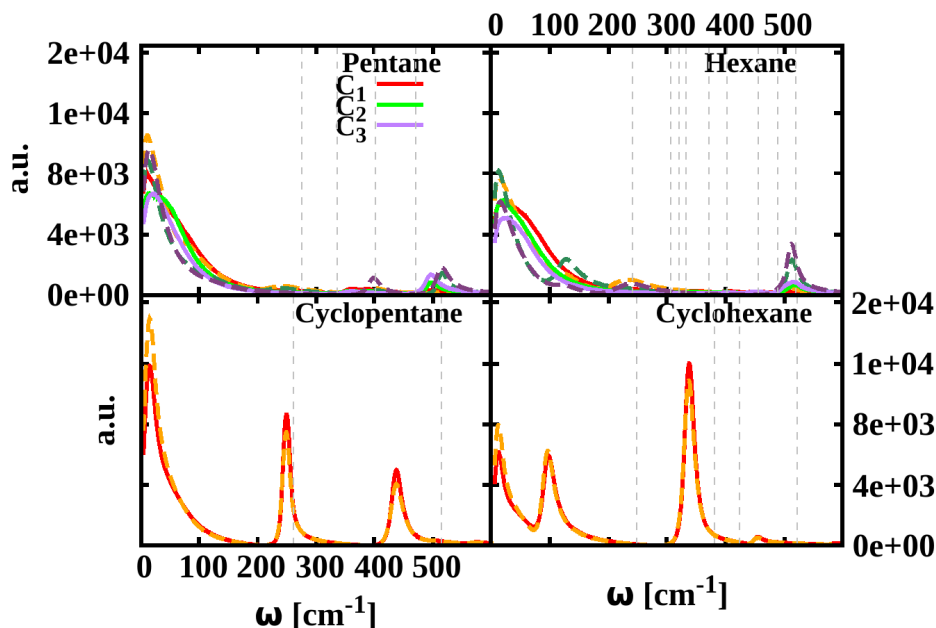
Slika 3.6.1. prikazuje vibracijske spektre linearnih i cikličkih alkana dobivene iz simulacija molekularne dinamike u OPLS polju sila, slika 3.6.2. vizualizacija spektra u TraPPE polju sila, dok je slika 3.6.3. usporedan prikaz podataka dobivenih u dva različita polja. Analogno za oba promatrana polja sila vrijedi da su maksimumi koji se javljaju na frekvencijama čije su vrijednosti manje od 100 cm^{-1} posljedica kolektivnih gibanja te ne predstavljaju prave vibracijske modove promatranih molekula. Stoga je interesno područje na kojem se promatra vibracijski spektar za cikličke alkane reducirano na interval $[100\text{ cm}^{-1}, 500\text{ cm}^{-1}]$, dok je za linearne alkane isto smanjeno na interval $[250\text{ cm}^{-1}, 550\text{ cm}^{-1}]$.



Slika 3.6.2. Vibracijski spektar sva četiri promatrana alkana u TraPPE polju sila s naznačenim odgovarajućim eksperimentalnim vrijednostima

S obzirom na to da se na slikama za cikličke alkane maksimumi dovoljno dobro vide analiza će biti obavljena na njoj, dok će se, zbog jasnoće prikaza, za linearne alkane kreirati nova slika.

Nakon provedbe simulacije uočeno je da se model ciklopentana u simulaciji geometrijskom konfiguracijom razlikuje od modela koji je pretpostavljen u teoriji grupa; naime, model koji je dala simulacija je ravninski model te je očekivano određeno neslaganje. Važno je naglasiti da se maksimum koji se kod cikličkih alkana javlja na frekvenciji približno jednakoj 20 cm^{-1} pripisuje kolektivnim vibracijama molekula te se kao takav ne promatra. Sužavanjem interesnog intervala za ciklopentan, u OPLS polju sila, uočena su dva maksimuma odnosno potencijalna dva vibracijska moda, približnih vrijednosti frekvencija 250 cm^{-1} i 440 cm^{-1} .



Slika 3.6.3. Usporedba spektra u OPLS i TraPPE polju sila. Pune linije predstavljaju OPLS, dok je TraPPE predstavljen isprekidanim linijama

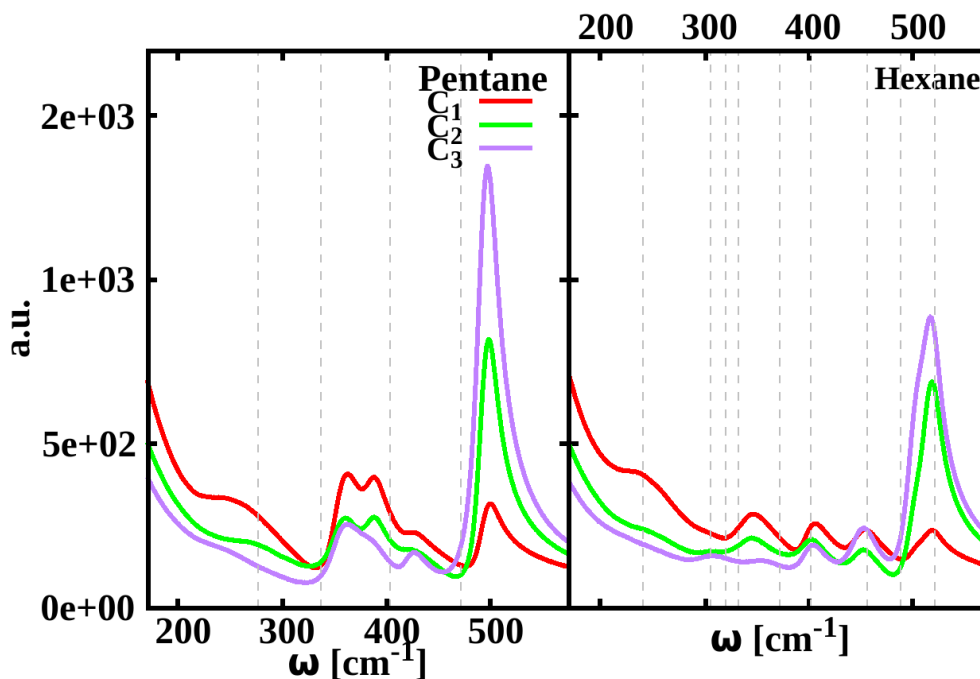
Nadalje, promatranjem rezultata dobivenih u TraPPE polju sila, na jednakom intervalu, uočeni su maksimumi na gotovo jednakim frekvencijskim vrijednostima. Vibracijski modovi ν_3 i ν_6 , koji se dobiju iz teorije grupa, zaista uz deformacije prostornih kutova sadrže simetrične i antisimetrične deformacije ravninskih kutova, što odgovara deformacijama kutova simulacijskog modela. Iz prethodnog razloga je moguće spomenute modove koristiti kao svojevrsnu smjernicu u usporedbi rezultata simulacije s eksperimentalnim podacima, no zbog spomenutog neslaganja simulacije i modela teorije grupa, nije moguće konstatirati stopostotno slaganje. Usporedbom zaključaka dobivenih iz simulacije i teorije grupa s eksperimentalnim podacima, uočava se kvalitativno slaganje koje ukazuje na postojanje dvaju opisanih modova [20].

Redukcijom intervala na interesni, za cikloheksan su, u OPLS polju, uočena tri potencijalna vibracijska moda s približnim vrijednostima 100 cm^{-1} , 350 cm^{-1} , 450 cm^{-1} . U TraPPE polju sila, za jednaki interesni interval, uočena su tri vibracijska moda s gotovo jednakom vrijednostima te je zaključivanje za oba polja sila potpuno analogno. Iako se ni simulacijski model cikloheksana ne slaže potpuno s modelom teorije grupa, zbog učestale izmjene različitih konformacija, određeno slaganje ipak postoji pa je moguće vibracijske modove identificirati ravninskim i prostornim simetričnim i antisimetričnim deformacijama. Dakle, vibracijski modovi sa slike 3.6.3. pripadaju grupama E_u , E_g , A_u , A_g , no kako je već prije

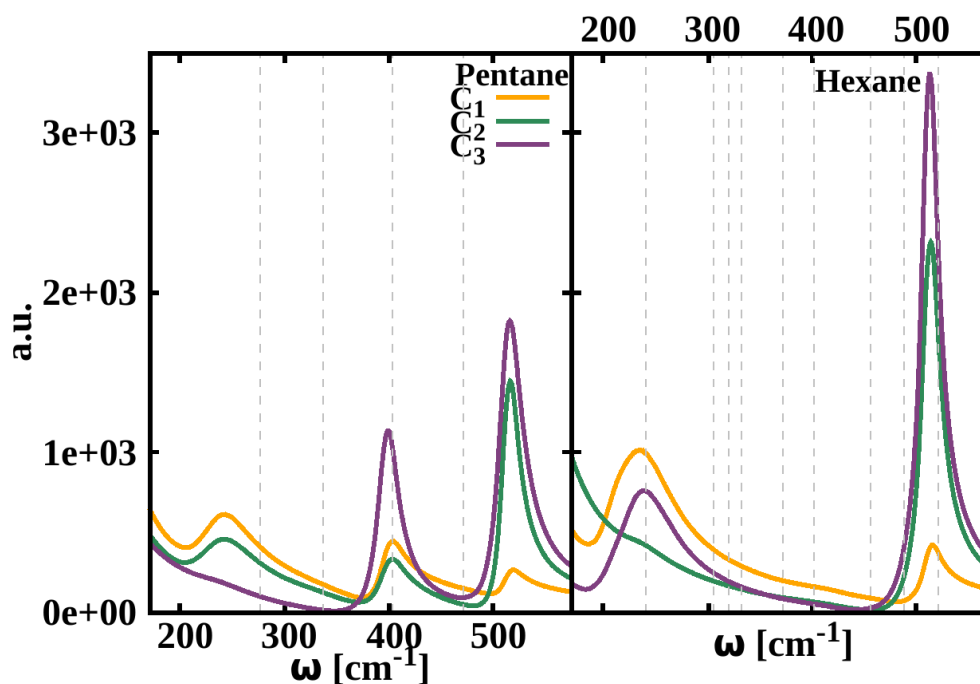
naglašeno, dva modela se u potpunosti ne slažu te je potrebno detektirati koje točno modove daje simulacija. S obzirom na to da eksperimentalni rezultati [13] za trojke ugljika (iz eksperimenta) daju vibracijske modove koji se poklapaju s predviđanjima teorije grupa, kvalitativnom usporedbom sa simulacijom je zaključeno da su modovi koji se javljaju u simulaciji E_u , E_g , A_g . Usporedbom je pretpostavljeno da je mod na frekvenciji 100 cm^{-1} mod koji odgovara antisimetričnoj deformaciji prostornih kutova (grupa E_u), 350 cm^{-1} mod koji odgovara antisimetričnoj deformaciji svih kutova (grupa E_g), a 450 cm^{-1} mod koji odgovara simetričnoj deformaciji prostornih kutova (grupa A_g). S obzirom na to da se u simulacijskom modelu deformacija koja pripada grupi E_g javlja najčešće očekivano je da je najjačeg intenziteta, dok je, zbog veoma rijetkog pojavljivanja deformacija vezana za A_g najnižeg intenziteta u spektru.

Kod linearnih alkana je u simulacijskim modelima za oba promatrana polja uočeno znatno veće neslaganje s pretpostavkama i modelima teorije grupa. Teorija grupa pretpostavlja molekule u konformacijski fiksnom, gotovo idealiziranom modelu, te ne uzima u obzir moguće promjene konformacija do kojih dolazi paralelno s vibracijama i ostalim gibanjima molekula. Kod cikličkih alkana neslaganje simulacija s teorijom grupa, zbog specifičnosti strukture i geometrijske ograničenosti molekule, nije toliko izraženo. S druge strane, linearne molekule su po svojoj geometrijskoj i strukturnoj prirodi dosta slobodnije te ne čudi što su simulacijski modeli poprilično fleksibilni. Za razliku od modela teorije grupa koji se nalaze u fiksnoj konformaciji, simulacijski modeli pentana i heksana skloni su za vrijeme cijele simulacije, uz vibracijska gibanja, zauzimati sve konformacijske oblike, otežavajući na taj način analiziranje samog spektra. S obzirom na to da su rezultati radijalne distribucijske funkcije za cikličke alkane bili gotovo jednaki za oba polja sila, očekivano je da se i rezultati vibracijskih spektara tih molekula, zbog očite sličnosti u strukturi, neće, ili će se jako malo, razlikovati. Nadalje, s obzirom na to da je za linearne alkane u rezultatima radijalne distribucijske funkcije postojala razlika, očekivano je da se vibracijski spektri razlikuju ovisno o odabiru polja sila za koje se simulacija izvršava. Na slici 3.6.6. prikazano je područje na kojem su maksimumi pentana i heksana značajni. Kako je prije navedeno, za oba promatrana polja sila u simulaciji, pentan u cijelom promatranom vremenu mijenja svoju konformaciju te je nemoguće fokus postaviti na jednu i sa sigurnošću ustvrditi koji mod pripada kojem maksimumu. S obzirom na veliku razliku modela, kao velika pomoć u dodjeljivanju modova maksimumima poslužili su eksperimentalni rezultati [16]. S obzirom na to da se rezultati za OPLS i TraPPE polje sila dosta razlikuju potrebno ih je analizirati odvojeno.

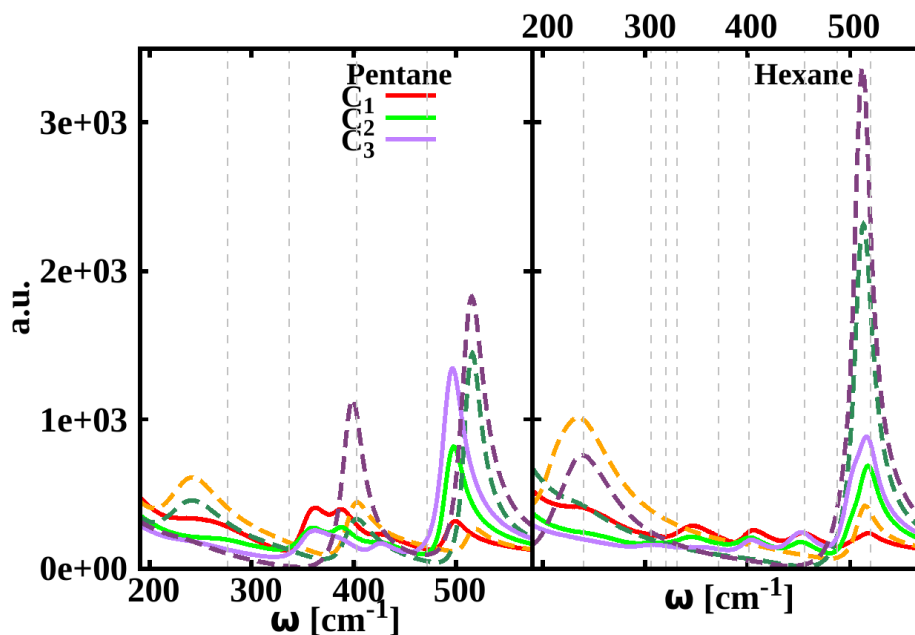
Zbog jednostavnijeg pregleda interesna područja vibracijskog spektra pentana i heksana prikazana su i na zasebnim slikama za OPLS (slika 3.6.4.) i TraPPE (slika 3.6.5.), dok je analiza, zbog lakše usporedbe, odrađena na slici zajedničkog prikaza.



Slika 3.6.4. Interesno područje vibracijskog spektra linearnih alkana u OPLS polju sila



Slika 3.6.5. Interesno područje vibracijskog spektra linearnih alkana u TraPPE polju sila



Slika 3.6.6. Usporedba rezultata simulacija vibracijskog spektra pentana i heksana u OPLS (pune linije) i TraPPE (isprekidane linije) polju sila

U eksperimentu za pentan je uočeno da, jednako kao u simuliranim rezultatima za OPLS, za tekućinu na sobnoj temperaturi postoje četiri maksimuma s frekvencijskim vrijednostima u intervalu $[200 \text{ cm}^{-1}, 550 \text{ cm}^{-1}]$ koja kvalitativno odgovaraju maksimumima koje daje simulacija. Naime, eksperimentalni podatci, za spomenuto frekvencijsko područje, ukazuju na postojanje torzija i deformacija kuteva vezanih za trojke ugljika te je moguće ustvrditi kvalitativnu poveznicu eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih u simulaciji. S obzirom na razliku modela teorije grupa i simulacijskog modela, nemoguće je sa sigurnošću ustvrditi koji maksimum predstavlja koji mod. No ipak, s obzirom na to da je pri modelu s OPLS poljem sila u vibracijskom spektru molekule najzastupljenija antisimetrična deformacija kutova moguće je maksimum najvišeg intenziteta, na frekvenciji približno jednakoj 520 cm^{-1} , identificirati modom ν_8 . Nadalje, mod koji odgovara torziji koja se spominje u eksperimentu moguće je (uvjetno) identificirati modom najmanjeg intenziteta, na frekvenciji približno jednakoj 400 cm^{-1} , ν_6 . Preostali pekovi, zbog neslaganja s teorijom grupa, ne mogu se detaljnije klasificirati, ali, iz eksperimentalnih rezultata, mogu se potvrditi kao posljedica bendinga i torzija trojki ugljika u molekuli. Dakle, broj maksimuma (vibracijskih modova) koji u eksperimentalnim rezultatima odgovaraju deformacijama veza trojki ugljika, jednak je broju vibracijskih modova koji su se dobili u simulaciji pa je moguće, na temelju kvalitativne analize, ustvrditi korektnost provedene simulacije. Nadalje, uočava se da je broj

maksimuma, vibracijskog spektra pentana, u simulaciji za TraPPE manji od broja maksimuma za OPLS. Dva, od ukupno tri, maksimuma u TraPPE, poklapaju se s dvama maksimumima u OPLS polju sila. Riječ je o maksimumima koji su za OPLS polje sila, s teoretske strane, opisana modovima ν_8 i ν_6 . Treći maksimum u simulaciji uz TraPPE polje sila javlja na frekvencij približno jednakoj 250 cm^{-1} , dok se, kod OPLS polja sila, na istoj frekvenciji, javlja rame. S obzirom na to da je i u vibracijskom spektru modela opisanog TraPPE poljem sila najzastupljenija antisimetrična deformacija kutova, korektno je opisati mod najvišeg intenziteta u simulaciji modom ν_8 , kako je sa slike 3.6.6. i očekivano. Nadalje, mod koji je u OPLS polju sila opisan modom ν_6 , zbog slaganja na slici, i u TraPPE polju sila opisan je istim modom. Usporedbom s eksperimentalnim rezultatima, moguće je, treći mod kvalitativno opisati kao posljedicu ispreplitanja savijanja i torzija trojki ugljika u molekuli, duž simulacije. Važno je uočiti da se, za odgovarajuće atome molekule vibracijski maksimumi u polju OPLS i TraPPE odnose, omjerom naspram drugim atomima, jednako. Primjerice ako je pojedini maksimum za C_1 najniže za OPLS tada je njemu odgovarajući maksimum najniži u TraPPE. S obzirom na uočeno slaganje modela polja sila te slaganje istih s eksperimentalnim rezultatima, moguće je potvrditi korektnost provedene simulacije za oba polja.

Kod simulirane molekule heksana, analogno razlozima koji se navode za pentan, postoji veliko neslaganje s pretpostavkom teorije grupa. Molekula heksana za vrijeme cijele simulacije, uz vibracijske modove, mijenja konformacije te je nemoguće sa sigurnošću utvrditi koji vibracijski modovi su prisutni. Smanjivanjem intervala na interesno područje, za OPLS polje sila, uočavaju se četiri maksimuma u intervalu $[350\text{ cm}^{-1}, 550\text{ cm}^{-1}]$. Nadalje, zbog neslaganja simulacije i teorije grupa, kao inspiracija u određivanju modova za pojedinu frekvenciju korišteni su eksperimentalni rezultati iz jednakog članka koji je korišten za pentan. U eksperimentalnim rezultatima je uočeno da se u frekvencijskom intervalu $[240\text{ cm}^{-1}, 520\text{ cm}^{-1}]$ uz različite konformacije promatrane molekule javljaju deformacije trojki ugljika, što, s obzirom na to da molekula kroz cijelu simulaciju zaista prolazi različite konformacije, odgovara simulacijskom modelu. Analogno molekuli pentana, moguće je najizraženiji maksimum na frekvenciji približno jednakoj 550 cm^{-1} , iz potpuno jednakih razloga, identificirati vibracijskim modom ν_8 . Ostale modove, zbog prethodno navedenih razloga, nije moguće pridružiti pojedinim maksimumima, no moguće je uočiti da u području eksperimentalnih rezultata doista postoje maksimumi koji su izračunati u simulaciji. Promotri li se rezultati simulacije realizirani za TraPPE polje sila, uočavaju se dva maksimuma u vibracijskom spektru. maksimum najvišeg intenziteta frekvencijski odgovara maksimumu

najvišeg intenziteta u OPLS polju sila te se, zbog jednakih razloga, može opisati modom ν_8 . Nadalje, uočava se da se u području u kojem se za OPLS polje sila javljaju tri maksimuma, za TraPPE polje sila ne javljaju maksimumi, no za TraPPE je prisutan maksimum na frekvenciji oko 250 cm^{-1} , dok je za OPLS na istoj frekvenciji prisutno rame. Usporedbom simulacije s eksperimentalnim rezultatima moguće je spomenuti mod koji se javlja za TraPPE polje sila kvalitativno opisati kao posljedicu kombinacije bendinga i torzija trojki ugljika duž cijele simulacije. Nadalje, iako se simulacijski rezultati ne slažu u potpunosti s eksperimentalnim rezultatima moguće je, zbog činjenice da se u simulacijskim rezultatima za deformacije kutova trojki ugljika pojavljuje maksimumi koji kvalitativno odgovaraju eksperimentalnim rezultatima moguće je konstatirati kvalitativno slaganje i ispravnost simulacije za oba polja sila.

3.7 Rotacijska dinamika

Rotacijska korelacijska funkcija definirana je izrazom [40]:

$$C_l(t) = \langle P_l(e(t) \cdot e(0)) \rangle \quad (3.7.1.)$$

gdje je P_l Legendreov polinom reda l . Nadalje $e(0)$ je jedinični vektor koji odgovara orijentaciji molekule u početnom (nultom) trenutku vremena, dok je $e(t)$ isti jedinični vektor u nekom trenutku vremena t . U radu su promatrana dva odabira jediničnog vektora. U prvom slučaju uzeto je da je, po definiciji, jedinični vektor okomit na ravninu razapetu trojkom atoma $C_2C_3C_4$, dok je u drugom slučaju jedinični vektor uzet kao veza para atoma C_2C_3 . Za oba promatrana slučaja jediničnog vektora rotacijske korelacijske funkcije izračunati su Legendreovi polinomi oba reda ($l=1$ i $l=2$). Relaksacijska vremena za pojedinu rotacijsku korelacijsku funkciju određena su prilagodbom sljedećih funkcija na podatke dobivene u simulaciji:

$$f(t) = e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} \quad (3.7.2.)$$

$$f(t) = a_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + (1 - a_0) e^{\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)} \quad (3.7.3.)$$

pri čemu je (3.7.2.) funkcija koja se prilagodi na rezultate dobivene za Legendreov polinom prvog reda, dok je (3.7.3.) funkcija koja se prilagodi na rezultate dobivene za polinom drugog reda. Na taj način, iz dobivenih podataka, moguće je odrediti srednju vrijednosti relaksacijskih vremena rotacijskih korelacijskih funkcija. Nadalje, za pojedina vremena (pojedinih polinoma), devijacije su izračunate na način da je trajektorija podijeljena na četiri

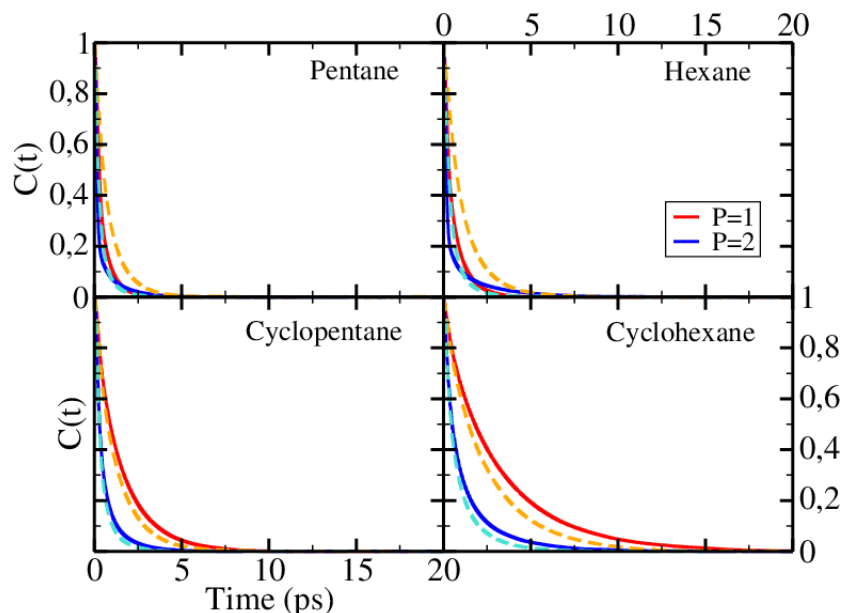
segmenta te je potom za svaki od segmenata određeno odgovarajuće relaksacijsko vrijeme. Na temelju tih podataka, metodom najmanjih kvadrata, određena je pogreška za pojedino relaksacijsko vrijeme, dok je srednja vrijednost relaksacijskog vremena određena kao relaksacijsko vrijeme cjelokupne putanje.

Iz tablice 3.7.1. moguće je uočiti da razlike vrijednosti za OPLS i TraPPE postoje, no, lokalno (u okvirima polja sile u kojem se promatraju), vrijednosti prate iste trendove. Naime, uočava se da za slučaj jediničnog vektora okomitog na ravninu $C_2C_3C_4$, za cikličke alkane, funkcije sporije trnu nego što je to slučaj za linearne alkane. Nadalje, za slučaj jediničnog vektora kao spojnice atoma C_2C_3 , situacija je potpuno obratna; funkcije znatno brže trnu za cikličke nego što je to slučaj za linearne alkane. Razlog takvog ponašanja funkcija u dvama različitim slučajevima krije se u strukturi, koja za posljedicu ima različito ponašanje rotacije, same molekule. Naime, cikličke molekula znatno brže rotiraju u svojoj ravnini (ravnina razapeta trojkom vektora) dok je kod linearnih molekula rotacija brža van ravnine razapete tim vektorima, a sporija u istoj. Kako bi objašnjenje bilo što jasnije rezultati su vizualizirani na slikama 3.7.1. i 3.7.2. te su isti dodatno prokomentirani uz vizualizaciju.

$C_2 C_3 C_4$		P_1	P_2	
	<i>Polje sile</i>	$\tau_1 [ps]$	$\tau_2 [ps]$	$\tau_1 [ps]$
Pentan	OPLS	0.43 ± 0.0016	0.19 ± 0.00025	2.05 ± 0.04
	TraPPE	0.78 ± 0.003	0.29 ± 0.03	1.49 ± 0.07
Ciklopentan	OPLS	1.39 ± 0.014	0.41 ± 0.0027	2.05 ± 0.038
	TraPPE	1.16 ± 0.012	0.41 ± 0.02	3.11 ± 0.26
Heksan	OPLS	0.53 ± 0.0022	0.19 ± 0.00038	2.55 ± 0.041
	TraPPE	1.07 ± 0.0028	0.38 ± 0.02	1.69 ± 0.018
Cikloheksan	OPLS	2.79 ± 0.021	0.48 ± 0.0067	2.17 ± 0.052
	TraPPE	2.19 ± 0.026	0.5 ± 0.003	1.81 ± 0.03

$C_2 C_3$		$\tau_1 [ps]$	$\tau_2 [ps]$	$\tau_1 [ps]$
Pentan	OPLS	1.53 ± 0.01	0.35 ± 0.0005	2.04 ± 0.12
	TraPPE	1.26 ± 0.006	0.45 ± 0.003	1.06 ± 0.18
Ciklopentan	OPLS	0.86 ± 0.003	0.42 ± 0.0007	2.16 ± 0.19
	TraPPE	0.78 ± 0.012	0.37 ± 0.009	2.0 ± 0.04
Heksan	OPLS	3.18 ± 0.008	0.31 ± 0.0018	1.87 ± 0.0024
	TraPPE	2.55 ± 0.022	0.57 ± 0.007	1.72 ± 0.094
Cikloheksan	OPLS	1.23 ± 0.007	0.59 ± 0.0029	1.82 ± 0.0029
	TraPPE	1.11 ± 0.005	0.54 ± 0.002	1.44 ± 0.03

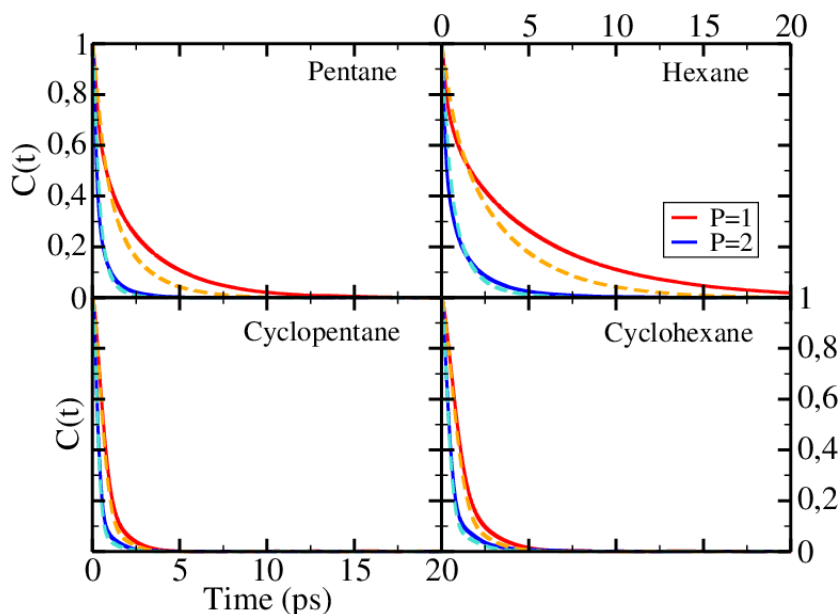
Tablica 3.7.1. Relaksacijska vremena rotacijskih korelacijskih funkcija za opisane slučajeve različitog odabira jediničnih vektora. Treći stupac označava vrijeme vezeno za prilagodbu (3.7.2.), dok su četvrti i peti stupac vezani za prilagodbu (3.7.3.) na simulirane podatke



Slika 3.7.1. Rotacijska korelacijska funkcija za promatrane alkane, u slučaju jediničnog vektora okomitog na ravninu razapetu tripletom $C_2C_3C_4$. Pune linije predstavljaju rezultate za OPLS, dok su isprekidane linije rezultati za TraPPE

Sa slike 3.7.1. uočava se da je, za jedinični vektor okomit na ravninu razapetu tripletom $C_2C_3C_4$, rotacijska dinamika cikličkih alkana sporija od rotacijske dinamike linearnih alkana (oblje krivulje koje sporije konvergiraju u nulu). Nadalje, uočava se da je konvergencija krivulje (za polinome prvog i drugog stupnja) za pentan i ciklopentan očigledno brža od konvergencije krivulje za heksan i cikloheksan, što jasno ukazuje na činjenicu da je za ovaj slučaj za kraći lanac, odnosno prsten, rotacijska dinamika brža. Promotri li se rotacijska dinamika u kontekstu polja sile, uočava se da je za linearne alkane ista brža za OPLS, dok je za cikličke alkane brža za TraPPE. Naime, sa slike je očito da je za linearne alkane funkcija reprezentirana punom linijom (OPLS) brže trne od funkcije reprezentirane isprekidanom linijom (TraPPE), dok je za cikličke alkane situacija obratna.

Promotri li se vizualizacija na slici 3.7.2. uočava se da je situacija suprotna od prethodno opisane. Naime, krivulje za linearne alkane značajno sporije trnu od krivulja za cikličke alkane, što ukazuje na to da, za jedinični vektor definiran kao spojnica atoma C_2C_3 , ciklički alkani imaju bržu, a linearni, sporiju rotacijsku dinamiku. Kako je prije spomenuto, ovi rezultati slažu se s pretpostavkom da ciklički alkani imaju veći afinitet prema rotacijama u ravnini (ravnina razapeta trojkom atoma $C_2C_3C_4$), dok linearni alkani imaju tendenciju brže rotacije izvan te ravnine.



Slika 3.7.2. Rotacijska korelacijska funkcija za promatrane alkane, u slučaju jediničnog vektora uzetog kao spojnica atoma C_2C_3 . Pune linije predstavljaju rezultate za OPLS, dok su isprekidane linije rezultati za TraPPE

Nadalje, promotri li se rotacijska dinamika u ovisnosti o duljini lanca, ili prstena, uočava se da je trend analogan prethodnom slučaju. Naime, za alkane dužeg lanca, odnosno prstena, krivulje sporije trnu te vrijedi da je njihova rotacijska dinamika sporija, odnosno, da je rotacijska dinamika dužih alkana brža. Promotri li se rotacijska dinamika u kontekstu polja sile, uočava se da je za linearne i cikličke alkane ista brža za TraPPE. Naime, sa slike je očito da je za funkcija reprezentirana punom linijom (OPLS) sporije trne od funkcije reprezentirane isprekidanom linijom (TraPPE). Eksperimentalni podatci pronađeni su za relaksacijska vremena ciklopentana [41] te je uočeno da se eksperimentalni rezultati relaksacijskih vremena (1.3 ps i 0.2 ps) kvalitativno slažu sa simulacijskim vrijednostima istih. Nadalje, isti članak pokriva i relaksacijska vremena cikloheksana, no eksperimentalni rezultati (0.92 ps i 0.15 ps) određeni su pri 265K, dok je simulacija odrađena pri 300K. Osim nedostatka eksperimentalnih rezultata za područje rotacijske dinamike prisutan je i nedostatak simulacijskih studija. Kao jedina relativno relevantna studija može se uzeti rad Padille i Toxvaerda [23] koji su simulacijski određivali rotacijska korelacijska vremena različitih modelan n-pentana pri 497.5 K. S obzirom na to da eksperimentalna mjerenja promatranih veličina podosta oskudna, ali i samom činjenicom da je rotacijska dinamika promatranih alkana simulacijski nedovoljno pokrivena, rezultate rotacijske dinamike dobivene u ovom radu nije moguće u potpunosti provjeriti.

4 Zaključak

Diplomski rad bazirao se na proučavanju takozvanih malih alkana; pentan, heksan, ciklopentan i cikloheksan. Konkretnije, u radu je fokus postavljen na tekućine pri 25 °C. Rad je podijeljen u dva dijela. Prvi dio zasniva se na teoriji grupa te se bazira se na klasifikaciju svih promatranih molekula po točkastim grupama. Po teorijskoj klasifikaciji za sve molekule određena su njihove reducibilne reprezentacije te je svaka reducibilna reprezentacija svake molekule, korištenjem jednostavnih pravila definiranih u teoriji grupa, raspisana kao direktna suma ireducibilnih reprezentacija. Na taj način stvoreni su uvjeti za teorijsku predikciju vibracijskog spektra, vibracijskih modova, svake od promatranih molekula. Nakon teorijske pretpostavke vibracijskih modova te klasifikacije modova po ireducibilnim reprezentacijama, svaki od modova je vizualno prikazan na samoj molekuli. Dodatno je za svaku molekulu određena aktivnost pojedinog vibracijskog moda u infracrvenom i Ramanovom spektru.

Drugi dio rada baziran je na računalnoj simulaciji molekularne dinamike za svaku od molekula. Simulacije su odrađene u programskom paketu Gromacs (2018.1.) koristeći pretpostavke „united atoms” modela za dva različita polja sile (OPLS i TraPPE) te su, zbog utvrđivanja ispravnosti modela, promatrane termodinamičke veličine kao što su entalpija vaporizacije i gustoća te veličine relevantne za termodinamičke fluktuacije; specifični toplinski kapacitet i izotermalna kompresibilnost. Po završetku simulacija i određivanju simulacijskih vrijednosti te pripadne pogreške svake od veličina, za gustoću i entalpiju vaporizacije uočeno je manje odstupanje od eksperimentalnih vrijednosti. Nadalje, promotre li se specifični toplinski kapacitet i izotermalna kompresibilnost, veličine vezane za termodinamičke fluktuacije volumena, uočeno je da su odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti značajnija. Taj trend odstupanja pripisuje se slaboj prilagođenosti polja sile za reprodukciju fluktuacijskih svojstava. S obzirom na to da su promatrane molekule tekućina pri 300 K, kako bi se potvrdila struktura simulacijskih modela određena je radijalna distribucijska funkcija svake od molekula u oba polja. Rezultati simulacije su grafički prikazani na slici 3.4.4. te je uočen trend krivulje koji odgovara pretpostavkama simulacijskih modela. Dodatno je za centar mase cikloheksana uočeno slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Kao još jedna veličina koja je određena u simulacijskim modelima javlja se difuzijski koeficijent centra mase. Iako su za oba polja sile odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti prisutna, ipak je značajnije odstupanje prisutno za TraPPE; primjerice, za OPLS polje jedino veće odstupanje javlja se za cikloheksan i iznosi 43%, dok je u TraPPE polju najniže odstupanje difuzijskog

koeficijenta heksana jednako 30%. S obzirom na to da je teorija grupa iskorištena kako bi se predvidjeli vibracijski modovi za svaku od promatranih molekula, kao prirodan nastavak nameće se određivanje vibracijskog spektra simulacijskih modela. Prije početka same simulacije bilo je potrebno sve atome svake molekule posložiti po indeksnim skupinama. S obzirom na to da su za linearne alkane ekvivalentni atomi C_1 i C_5 te C_2 i C_4 u simulaciji je određen vibracijski spektar atoma C_1 , C_2 i C_3 , dok je za cikličke alkane, zbog prostorne ekvivalencije svih atoma, spektar promatran u domeni atoma C_1 . Uzme li se u obzir da je model koji je korišten u teoriji grupa fiksiran te da za pojedini vibracijski mod ne postoji ispreplitanje s drugim modovima, a da je simulacijski model dosta fleksibilan te da za isti prilikom simulacija vibracija dolazi do konstantne izmjene i ispreplitanja pojedinih modova, očekivano je bilo da se dva modela u potpunosti ne slažu. Stoga su vibracijski modovi određeni u teoriji grupa korišteni prvenstveno kao okvirna inspiracija u klasifikaciji modova simulacijskog modela. Nadalje, uzme li se u obzir činjenica da su eksperimentalni rezultati kojima se raspolaže rezultati stvarnih molekula, a da su simulacijske vrijednosti rezultati u UA modelu, očekivano je da se simulirane vrijednosti i eksperiment neće u potpunosti slagati. Nadalje, za OPLS i TraPPE polje sile uočeno je potpuno poklapanje simulacijskih vrijednosti vibracijskih modova kod cikličkih alkana, dok je za linearne alkane uočena manja razlika u broju i položajima pojedinih modova. Unatoč očekivanom i opravdanom neslaganju simulacije i eksperimenta usporedbom simulacijskih vrijednosti i eksperimentalnih rezultata uočeno je da se simulirani rezultati, za oba promatrana polja sile, nalaze u intervalima koje obuhvaćaju eksperimentalne vrijednosti te je, uzevši u obzir prethodna objašnjenja, konstatirano postojanje kvalitativnog slaganja. Kao posljednje zanimljivo svojstvo promatranih molekula, u simulacijskim modelima, određena je rotacijska korelacijska funkcija. Konkretnije, u simulaciji su određene vrijednosti rotacijske korelacijske funkcije u vremenu te su iz određenih podataka, prilagodbom odgovarajućih funkcija koje su opisane izrazima (3.7.2.) i (3.7.3.), određena relaksacijska vremena za svaki od promatranih atoma. Na taj način dobiveni su podatci prema kojima je moguće odrediti rotacijsko ponašanje svake od molekula u OPLS i TraPPE polju sile. S obzirom na to da se rotacijska korelacijska funkcija definira za različite Legendreove polinome te da je u definiciji iste potrebno odrediti jedinični vektor u početnom trenutku rotacije molekule, odlučeno je da se funkcija promotri za polinom prvog i drugog stupnja te da se promotre slučajevi dvaju jediničnih vektora za svaki od promatranih polinoma. Kao prvi slučaj jediničnog vektora, za linearne i cikličke alkane, promatran je vektor okomit na ravninu koju razapinje triplet $C_1C_2C_3$ te je na temelju simuliranih podataka zaključeno da je rotacijska dinamika cikličkih alkana sporija, funkcije

kojima je reprezentirana sporije trnu, od rotacijske dinamike linearnih alkana. Takav trend objašnjava se bržom rotacijom cikličkih molekula u „njihovoj” ravnini. Nadalje, uočava se da je rotacijska dinamika brža za kraće lance, odnosno prstene te da je rotacijska dinamika linearnih alkana brža u OPLS, a sporija u TraPPE polju sile. Drugi slučaj je jedinični vektor uzet kao vektor spojnice atoma C_2C_3 . Za ovaj slučaj je na temelju simuliranih podataka uočeno da ciklički alkani imaju bržu, a linearni alkani sporiju rotacijsku dinamiku te da je, analogno prethodnom slučaju, rotacijska dinamika kraćih alkana brža. Važno je naglasiti da zbog nemogućnosti pronalaska adekvatnih eksperimentalnih rezultata za relaksacijska vremena promatranih alkana simulacijske rezultate nije moguće provjeriti. Međutim, u ovom diplomskom radu postoji puno originalnog znanstvenog doprinosa te je na temelju toga nastao znanstveni rad: Ivan Koljanin, Martina Požar, Bernarda Lovrinčević: *Structure and dynamics of liquid linear and cyclic alkanes: a molecular dynamics study*, poslan na recenziju u časopis *Fluid Phase Equilibria* u lipnju 2021. godine.

5 Literatura

- [1] Rowe R C, Sheskey P J and Quinn M E (eds) 2009 *Handbook of Pharmaceutical Excipients* 6th ed (Pharmaceutical Press)
- [2] van Heugten A J P, Landman J, Petukhov A V and Vromans H 2018 *Int. J. Pharmaceut.* **540** 178-184
- [3] Francis W and Peters M C (eds) 1980 *Fuels and Fuel Technology* 2nd ed (Pergamon Press)
- [4] Hoepfner M P, Vilas Bôas Fávero C, Haji-Akbari N and Fogler H S 2013 *Langmuir* **29** 8799-8808
- [5] R Craig S, P Hastie G, J Roberts K, R Gerson A, N Sherwood J and D Tack R 1998 *J. Mater.Chem.* **8** (4) 859-869
- [6] Rushworth F A and Allen J F 1954 *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **222** 526-541
- [7] Lyerla J R, McIntyre H M and Torchia D A 1974 *Macromolecules* **7** 11-14
- [8] Costas M, Patterson D and Gilson D F R 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 6056-6060
- [9] Mack J W and Torchia D A 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 4207-4213
- [10] Aksnes D W, Førland K and Stöcker M 2005 *Micropor. Mesopor. Mat.* **77** 79-87
- [11] Weber A C J, Burnell E E, Meerts W L, de Lange C A, Dong R Y, Muccioli L, Pizzirusso A and Zannoni C 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 011103
- [12] Burnell E E and Lange C A D 2018 *P. Soc. Photo-opt. Ins.* **45** 1953-1963
- [13] Takahashi H, Shimanouchi T, Fukushima K and Miyazawa T 1964 *J. Mol. Spectrosc.* **13** 43-56
- [14] Durig J R and Wertz D W 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 2118-2121
- [15] Pickett H M and Strauss H L 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 376-388
- [16] Harada I, Takeuchi H, Sakakibara M, Matsuura H and Shimanouchi T 1977 *B. Chem. Soc. Jpn.* **50** 102-110
- [17] Ofenbach J L, Fredin L and Strauss H L 1981 *J. Am. Chem. Soc.* **103** 1001-1006
- [18] Gochin M, Zimmermann H and Pines A 1987 *Chem. Phys. Lett.* **137** 51-56

- [19] MacPhail R A and Variyar J E 1989 *Chem. Phys. Lett.* **161** 239-244
- [20] Ocola E J, Bauman L E and Laane J 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 6531-6542
- [21] Kuznetsov S M, Novikov V S, Sagitova E A, Ustynyuk L Y, Glikin A A, Prokhorov K A, Nikolaeva G Y and Pashinin P P 2019 *P. Soc. Photo-opt. Ins.* **29** 085701
- [22] Burnell E E and de Lange C A 1998 *Chem. Rev.* **98** 2359-2388
- [23] Padilla P and Toxvaerd S 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 509-519
- [24] Jorgensen W L, Madura J D and Swenson C J 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 6638-6646
- [25] Jorgensen W L, Maxwell D S and Tirado-Rives J 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225-11236
- [26] Martin M G and Siepmann J I 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2569-2577
- [27] Keasler S J, Charan S M, Wick C D, Economou I G and Siepmann J I 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 11234-11246 pMID: 22900670
- [28] Atkins P, Paula J, Friedman R 2009: *Quanta ,Matter, and Change* 1st ed (W. H. Freeman and Company)
- [29] <http://symmetry.jacobs-university.de/cgi-bin/group.cgi?group=402&option=4> (pristupljeno 08.06.2021.)
- [30] Allen M P, Tildesley D J 1987: *Computer Simulation of Liquids* 1st ed (Clarendon Press Oxford)
- [31] <http://www.uoxray.uoregon.edu/local/manuals/biosym/discovery/General/Dynamics/PressStress.html> (pristupljeno 08.06.2021.)
- [32] Lide D R (ed) 2010 *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version2010)* (CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL)
- [33] Požar M, Jukić I and Lovrinčević B 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 405101
- [34] Fu C F and Tian S X 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2240-2252 pMID: 26606493
- [35] http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/ICP_C50.php (pristupljeno 08.06.2021.)
- [36] Jorgensen W L 1982 *Chem. Phys. Lett.* **92** 405-410
- [37] Falkowska M, Bowron D T, Manyar H G, Hardacre C and Youngs TGA 2016 *ChemPhysChem* **17** 2043-2055

- [38] Fishman E and Vassillades T 1959 *J. Phys. Chem.* **63** 1217-1218
- [39] McCall D W, Douglass D C and Anderson E W 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1555-1557
- [40] Hansen J P and McDonald I 2006 *Theory of Simple Liquids* 3rd ed (Academic Press, Elsevier, Amsterdam)
- [41] De Graaf L 1969 *Physica* **40** 497-516