



**Tomasz Ratajczyk**

**Obraz dynamiki n-krotnych rotatorów  
molekularnych w widmach NMR: od zasady  
Pauliego do granicy klasycznej**

A-21-6  
K-c-132  
k-g-150

Praca doktorska wykonana w Instytucie Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk  
WARSZAWA 2008



**promotor: prof. dr hab. Sławomir Szymański**

Świat, 2008

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.311/09**



80000000275794



B. Orig. 311/09

## ***Podziękowania***

*Chcę serdecznie i gorąco podziękować:*

*Panu Profesorowi Sławomirowi Szymańskiemu za życzliwość, opiekę, cenne wskazówki oraz niezwykle interesujące dyskusje.*

*Doktorowi Igorowi Czerskiemu oraz doktorowi Piotrowi Bernatowiczowi za pomoc w trakcie wykonywania eksperymentów.*

*Pracownikom zespołu XV za pomoc podczas wykonywania badań.*

*Wszystkim kolegom z zespołów V oraz XXIII, za stworzenie milej atmosfery w pracy.*

*Rodzinie za okazane mi wsparcie.*

# SPIS TREŚCI

I WSTĘP.....	1
II PODSTAWY LITERATUROWE.....	5
<b>II.1 TEORIA TŁUMIONEJ ROTACJI KWANTOWEJ DLA         ROTATORÓW 3-KROTNYCH.....</b>	<b>5</b>
II.1.1 Wprowadzenie.....	5
II.1.2 Zredukowana macierz gęstości w opisie układów oddziałujących z otoczeniem.....	7
II.1.3 Model tłumionej rotacji kwantowej.....	11
II.1.4 Rotator w zewnętrznym polu magnetycznym.....	19
II.1.5 Równanie kształtu linii NMR dla rotatora 3-krotnego.....	25
<b>II.2 EKSPERYMENTALNA WERYFIKACJA TEORII TRK.....</b>	<b>26</b>
II.2.1 Badania w fazie ciekłej.....	26
II.2.2 Badania w ciele stałym.....	30
<b>II.3 TEORIA KSZTAŁTU LINII NMR DLA         ROTATORA N-KROTNEGO.....</b>	<b>31</b>
<b>II.4 GRUPA SILIOWA JAKO ZAHAMOWANY         ROTATOR 3-KROTNY.....</b>	<b>38</b>
III BADANIA WŁASNE.....	40
III.1 CELE PRACY.....	40
<b>III.2 TEORETYCZNE SYMULACJE DYNAMIKI ROTATORÓW         N-KROTNYCH. PROBLEM GRANICY KLASYCZNEJ.....</b>	<b>41</b>
III.2.1 Uogólniony model TRK.....	41
III.2.2 Symulacje parametrów TRK.....	51
III.2.2.1 Program do symulacji parametrów TRK.....	52
III.2.2.2 Symulacje wielkości TRK dla grupy metylowej w wybranych związkach modelowych.....	55
III.2.2.3 Symulacje wielkości TRK dla wybranych rotatorów N-krotnych. Problem granicy klasycznej.....	63
<b>III.3 BADANIA ZAHAMOWANEJ ROTACJI GRUPY SILIOWEJ         W WIDMACH NMR CIECZY.....</b>	<b>87</b>
III.3.1 Synteza związków modelowych.....	88

III.3.2 Badania hamowanej dynamiki grupy sililowej.....	94
III.3.2.1 Ogólna charakterystyka.....	95
III.3.2.2 Analiza widm dynamicznych protonów sililowych.....	99
III.4 NATURA BARIERY ROTACJI W POCHODNYCH 9-SILILOTRYPTYCENU.....	109
IV CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	117
IV.1 EKSPERYMENTY NMR.....	117
IV.1.1 Przygotowanie próbki NMR.....	117
IV.1.2 Spektrometr NMR i warunki pomiaru.....	118
IV.1.3 Metody numerycznej analizy widm.....	119
IV.2 PROCEDURE SYNTEZY I IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW MODELOWYCH.....	120
IV.2.1 Rozpuszczalniki oraz odczynniki.....	120
IV.2.2 Synteza związków modelowych.....	120
V PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	127
VI LITERATURA CYTOWANA.....	130

# I WSTĘP

Jedną z centralnych zasad mechaniki kwantowej jest postulat Pauliego [1]. Stwierdza on, iż całkowita funkcja falowa układu identycznych cząstek musi być symetryczna dla bozonów oraz antysymetryczna dla fermionów ze względu na zamianę współrzędnych przestrzennych oraz spinowych dowolnej pary cząstek układu. Zasada Pauliego koreluje zatem przestrzenne i spinowe stopnie swobody układu złożonego z identycznych cząstek. Współrzędne te nie mogą być całkiem od siebie niezależne, a korelacje między nimi w opisie wielu układów kwantowo-mechanicznych odgrywają kluczową rolę. Z tego też względu w opisie materii molekularnej i atomowej zasada Pauliego musi być stosowana do opisu układów wieloelektronowych [2]. Natomiast dla identycznych jąder atomowych, często traktowanych jako obiekty zlokalizowane i odróżnialne, korelacje spinowych i przestrzennych stopni swobody zwykle się pomija [3]. Jeden z najstarszych i najbardziej znanych wyjątków od tej zasady dotyczy izomerów *orto* i *para* wodoru. Ich właściwości spektroskopowe można wyjaśnić wyłącznie przez odwołanie się do zasady Pauliego [4]. Ostatnio otrzymano również izomery *orto* i *para* wody [5]. Dla układów tych korelacja spinowych i przestrzennych stopni swobody jąder ma wpływ na właściwości fizyczne takie jak na przykład współczynnik adsorpcji, różny dla *orto* i *para* wody, dzięki czemu izomery te udało się rozdzielić.

W magnetycznym rezonansie jądrowym (NMR) opis układu, w którym pomija się postulat Pauliego, stosowany jest powszechnie [6], jednak w niektórych przypadkach jest on niewystarczający, a nieuwzględnienie korelacji między spinowymi i przestrzennymi stopniami swobody jąder może prowadzić do błędnych wyników. Dobrym i niedawno odkrytym przykładem konsekwencji postulatu Pauliego w spektroskopii NMR są anomalne właściwości poli-wodorków metali przejściowych w widmach NMR [7,8,9]. Dla związków tej klasy zaobserwowano wielkie, przekraczające nawet 10000 Hz, wartości stałej sprzężenia spin-spin pomiędzy protonami wodorkowymi. Za zjawisko to odpowiada sprzężenie wymienne Heisenberga [10], które znika w przypadku, gdy jeden proton zastąpiony zostanie deuteronem.

Sprzężenie wymienne Heisenberga było od dawna obserwowane w widmach NMR grup metylowych w temperaturach helowych [11,12,13]. Podobnie jak w

przypadku wodorków, wraz ze wzrostem temperatury struktura subtelna widm pochodząca od sprzężeń Heisenberga, czyli efekt koherentny, staje się coraz mniej widoczna w miarę uaktywniania się dynamiki stochastycznej. Ten stochastyczny aspekt zachowania się układu złożonego z trzech identycznych jąder, opisywany był w sposób klasyczny, nieuwzględniający falowej natury grupy metylowej. W podejściu klasycznym, zaproponowanym przez Alexandra [14] oraz Binscha [15], proces ten zobrazować można jako losowe przeskoki ponad barierą potencjału z jednej pozycji równowagowej do następnej, całkowicie równoważnej poprzedniej. Nie pytano jednak, na ile ten prosty, powszechnie stosowany opis jest uzasadniony.

W 1999 Szymański zaproponował teorię tłumionej rotacji kwantowej (TRK) [16]. Model TRK opisuje zarówno koherentną jak i stochastyczną dynamikę grupy metylowej w sposób spójny i w pełni kwantowy. Model ten podejmuje dwa, w zasadzie niezależne problemy: opis kształtu linii widma NMR oraz teoretyczne modelowanie przebiegów temperaturowych parametrów TRK. W odróżnieniu od modelu klasycznego, w którym stochastyczna dynamika grupy metylowej jest opisywana jedną stałą szybkości, w modelu TRK obraz dynamiki jest bardziej skomplikowany. Mianowicie proces ten jest opisywany za pomocą dwóch stałych szybkości, przy czym próba interpretacji tych stałych w sposób mechaniczny, np. jako jakiegoś rodzaju przeskoków ponad barierą potencjału, jest całkowicie skazana na niepowodzenie. Każda z tych stałych opisuje szybkość zaniku pewnej struktury kwantowej, a mianowicie spinowo-przestrzennej koherencji, a sam proces zaniku jest spowodowany oddziaływaniem rotora metylowego z otoczeniem. Te specyficzne koherencje mają na tyle długie czasy życia, iż możliwa jest ich pośrednia obserwacja w widmach NMR. Taki długi czas życia tych struktur jest bezpośrednią konsekwencją zasady Pauliego, która stanowi *spiritus rector* teorii TRK [16]. Przy spełnieniu pewnych warunków model TRK staje się równoważny klasycznemu, co jednak nie oznacza, iż zasada Pauliego korelująca przestrzenne i spinowe stopnie swobody, przestaje obowiązywać.

Teoria TRK została zweryfikowana najpierw dla temperatur helowych, dla grupy  $CD_3$  w kryształach selektywnie deuterowanego kwasu acetylosalicylowego [17]. Dla protonowanej grupy metylowej w ciele stałym wyraźny efekt TRK zaobserwowano w zakresie temperatur 80-110 K [18]. Wielką niespodzianką okazały się obserwacje efektu TRK w ciekowej spektroskopii NMR, w przypadkach silnie hamowanych grup metylowych w pochodnych 9-metylotryptycenu, w temperaturach powyżej 170 K, a więc



w warunkach, w których oddziaływanie układ –otoczenie ma inny charakter niż w ciele stałym [19].

W świetle wszystkich tych faktów powszechna praktyka pomijania zasady Pauliego w spektroskopii NMR układów identycznych jąder powinna być poddana skrupulatnej weryfikacji. Mają rozprawa doktorska podejmuje ten problem w odniesieniu do dowolnych  $N$ -krotnych rotatorów molekularnych. W pracy postanowiłem uogólnić tę część teorii TRK, która dotyczy modelowania temperaturowych zależności parametrów TRK na przypadki dowolnych rotatorów. W pracy postaram się też odpowiedzieć na pytanie o eksperymentalną możliwość zaobserwowania tego zjawiska w fazach skondensowanych dla rotatorów innych niż grupa metylowa. Do badań w fazie ciekłej wybrałem grupę silylową  $\text{SiH}_3$ , jako bliski analog grupy metylowej. W tym celu zsyntetyzowałem po raz pierwszy odpowiednie pochodne silylowe tryptycenu. Dla fazy stałej, dla wybranych modeli -  $N$ -członowych pierścieni aromatycznych - przeprowadziłem teoretyczne symulacje parametrów TRK, które dostarczą odpowiedzi na pytanie o możliwość obserwacji efektu TRK w ciele stałym dla rotatorów „masywnych” o krotności wyższej niż 3.

Niniejsza rozprawa podzielona jest na kilka zasadniczych części. Część pierwszą stanowi powyższy wstęp. Część druga to przegląd literaturowy, w którym przedstawię teoretyczne tło, z którego wyrasta model TRK. Następnie omówię dwa aspekty teorii tłumionej rotacji kwantowej, jakimi są modelowanie parametrów TRK dla rotatorów 3-krotnych oraz teorię kształtu linii NMR w modelu TRK dla rotatorów o dowolnej krotności [20,21]. W części literaturowej przedstawię także eksperymentalne aspekty weryfikacji teorii TRK zarówno w fazie ciekłej jak i stałej. W trzeciej części przedstawię wyniki własne, a dyskusję tę zacznę od przedstawienia całkowicie ogólnego schematu symulacji parametrów TRK [20,21] dla dowolnego rotatora  $N$ -krotnego, po czym opiszę opracowany przeze mnie program do takich symulacji. Następnie przedyskutuję wyniki symulacji temperaturowych przebiegów parametrów TRK, skupiając się głównie na problemie granicy klasycznej w tym modelu. Dodatkowo, dla przypadków, gdzie dostępne są dane eksperymentalne, wyniki symulacji skonfrontuję z eksperymentem. W części tej przedstawię też kluczowe zagadnienia związane z syntezą silylowych pochodnych tryptycenu oraz zaprezentuję rezultaty badań NMR hamowanej dynamiki grupy silylowej. Omówię też czynniki kształtujące barierę rotacji w tych związkach. W czwartej części przedstawię główne aspekty techniczne mojej pracy

doktorskiej, związane z pomiarami NMR oraz realizacją syntezy związków modelowych. Rozprawę doktorską zakończę podsumowaniem, w którym przedstawię główne wnioski wypływające z moich badań.

## II PODSTAWY LITERATUROWE

### II.1 TEORIA TŁUMIONEJ ROTACJI KWANTOWEJ DLA ROTATORÓW 3-KROTNYCH

#### II.1.1 Wprowadzenie

Pełny kwantowo-mechaniczny opis stochastycznej oraz koherentnej dynamiki rotorów 3-krotnych zaproponowany został przez Szymańskiego [16]. Opis ten bazuje na teorii zredukowanej macierzy gęstości (ZMG) [22,23], której najważniejsze elementy postaram się przedstawić poniżej. Zanim do tego przejdę, celowe będzie krótkie wprowadzenie do formalizmu przestrzeni Liouville'a, który jest w tej teorii używany, a od dawna był stosowany przy opisie zjawisk dynamicznych w NMR [24], w szczególności do opisu procesów relaksacji [25]. Z formalnego punktu widzenia przestrzeń Liouville'a niczym się nie różni od przestrzeni Hilberta, są to zwykle przestrzenie liniowe z iloczynem skalarnym. Odpowiednikiem konkretnej  $n$ -wymiarowej przestrzeni Hilberta jest  $n^2$ -wymiarowa przestrzeń Liouville'a (mała litera  $n$  zazwyczaj będzie używana do określania wymiaru przestrzeni i elementów z tym związanych, w przeciwieństwie do symbolu  $N$ , którego używam do określania krotności rotatora). Każda wielkość z przestrzeni Hilberta ma swój odpowiednik w przestrzeni Liouville'a, zbudowany według odpowiednich reguł [25,26].

Bardziej szczegółowy opis układu kwantowo-mechanicznego w przestrzeni Liouville'a przedstawię na przykładzie równania Liouville'a-von Neumanna (L-vN) [22,23] dla macierzy gęstości  $\rho$  dowolnego układu kwantowego opisanego hamiltonianem  $\hat{H}$ , które w teorii ZMG odgrywa podstawową rolę. Wektory ortonormalnej, zupełnej bazy przestrzeni Hilberta będę oznaczał symbolami  $|1\rangle, \dots, |n\rangle$ ; dla uproszczenia notacji, elementy macierzowe  $\langle p | \hat{O} | q \rangle$  dowolnego operatora  $\hat{O}$  w tej bazie będę czasem przedstawiał w sposób skrócony jako  $O_{pq}$ .

W  $n$ -wymiarowej przestrzeni Hilberta równanie L-vN jest zapisane za pomocą

komutatora  $\hat{\rho}$  i  $\hat{H}$ , gdzie hamiltonian jest wyrażony w jednostkach częstotliwości kołowej  $\text{rads}^{-1}$  lub w skrócie  $s^{-1}$ :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i[\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (\text{II.1.1-1})$$

W przestrzeni Liouville'a, której wymiar wynosi  $n^2$ , to samo równanie ma prostszą postać:

$$\frac{d|\rho\rangle\rangle}{dt} = -i\mathbf{L}|\rho\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.1-2})$$

gdzie symbol  $|\rho\rangle\rangle$  oznacza wektor kolumnowy (superket, będący odpowiednikiem wektora ket z przestrzeni Hilberta) utworzony z elementów macierzy  $\hat{\rho}$  ustawionych w porządku leksykograficznym  $\rho_{11}, \rho_{12}, \dots, \rho_{1n}, \rho_{21}, \rho_{22}, \dots, \rho_{2n}, \dots, \rho_{nn}$ , natomiast symbol  $\mathbf{L}$  oznacza superoperator komutacji  $[\hat{H}, \cdot]$ . Ten ostatni jest związany z hamiltonianem następującą relacją:

$$\mathbf{L} = \hat{H} \otimes \hat{E} - \hat{E} \otimes \hat{H}^*, \quad (\text{II.1.1-3})$$

gdzie  $\hat{E}$  oznacza operator jednostkowy a symbol  $\otimes$  oznacza iloczyn macierzowy w sensie Kroneckera. Ponieważ w przestrzeni Liouville'a składowe superwektorów numerowane są za pomocą pary wskaźników, elementy macierzowe superoperatorów oznacza się za pomocą dwóch par wskaźników. W szczególności elementy macierzowe  $\mathbf{L}$  mają postać:

$$L_{kl, mn} = \delta_{ln} H_{km} - \delta_{km} H_{nl}, \quad (\text{II.1.1-4})$$

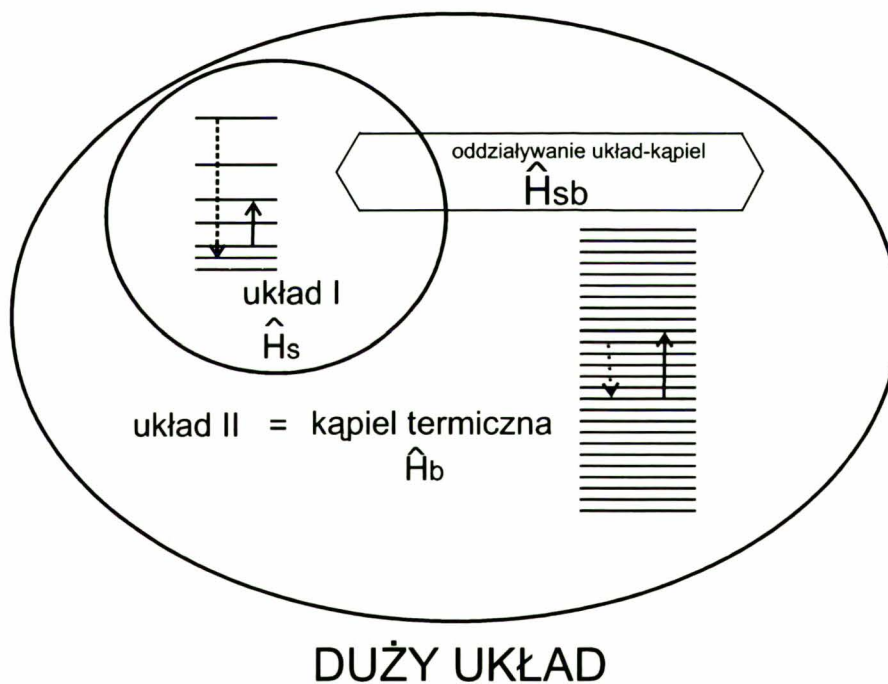
Dużą zaletą formalizmu przestrzeni Liouville'a jest fakt, iż komutator z równania (II.1.1-1) jest zastąpiony superoperatorem  $\mathbf{L}$  w równaniu (II.1.1-2). Jest to jedno z wielu udogodnień notacji w przestrzeni Liouville'a. Na przykład, dowolny wielokrotny komutator w przestrzeni Hilberta możemy zastąpić iloczynem superoperatorów.

Równania (II.1.1-3, II.1.1-4) pokazują jak z hamiltonianu w przestrzeni Hilberta przejść do jego odpowiednika w przestrzeni Liouville'a, superhamiltonianu  $\mathbf{L}$ . Również z wektorów bazy w przestrzeni Hilberta,  $|1\rangle, \dots, |n\rangle$ , można zbudować bazę w przestrzeni Liouville'a złożoną z  $n^2$  operatorów  $|1\rangle\langle 1|, \dots, |1\rangle\langle n|, \dots, |i\rangle\langle j|, \dots, |n\rangle\langle n|$ , które dla dowolnych  $i \neq j$  noszą nazwę koherencji, a dla  $i=j$  operatorów obsadzeń (populacji). Wygodnie jest przedstawić operatory  $|i\rangle\langle j|$  w postaci superketów  $|ij\rangle\rangle$ . W tak zdefiniowanej bazie superhamiltonian  $\mathbf{L}$  jest diagonalny, jeżeli wektory bazy przestrzeni

Hilberta są wektorami własnymi  $\hat{H}$ ; diagonalne (tj. jedyne niezerowe) elementy  $L$ ,  $L_{ij,ij} = \langle\langle ij | L | ij \rangle\rangle$  równe są różnicom pomiędzy energiami własnymi układu,  $E_i - E_j$  (które w tej pracy są konsekwentnie wyrażane w jednostkach częstości kołowej). W dowolnej bazie  $\{|ij\rangle\rangle$   $L$  ma co najmniej  $n$  wartości własnych równych zero; są one związane z wektorami własnymi:  $|11\rangle\rangle, \dots, |nm\rangle\rangle$ .

### II.1.2 Zredukowana macierz gęstości w opisie układów oddziałujących z otoczeniem

Teoria ZMG [22,23] w ścisły, kwantowo-mechaniczny sposób opisuje duży układ przedstawiony na rysunku (II.1.2-1).



Rysunek II.1.2-1. Duży układ opisywany przez teorię ZMG (patrz tekst poniżej).

Duży układ jest podzielony na układy I i II. Układ I to ten, który chcemy opisać jak najbardziej dokładnie. Jest on opisywany hamiltonianem  $\hat{H}_s$ . Układ II, opisywany hamiltonianem  $\hat{H}_b$ , to kapiel termiczna (lub inaczej łaźnia termiczna), w której jest umieszczony układ I. Zatem duży układ jest opisywany przez sumę  $\hat{H}_b + \hat{H}_s$  i

dodatkowo przez człon mieszany  $\hat{H}_{sb}$ , opisujący oddziaływanie układu I z kąpielą termiczną. Hamiltonian oddziaływania  $\hat{H}_{sb}$  zawsze możemy przedstawić w postaci sumy członów, z których każdy jest iloczynem operatora zależnego tylko od współrzędnych układu I,  $\hat{S}_k$ , oraz operatora  $\hat{B}_k$ , zależnego wyłącznie od współrzędnych kąpieli:

$$\hat{H}_{sb} = \sum_k \hat{S}_k \hat{B}_k, \quad (\text{II.1.2-5})$$

Duży układ jest izolowany, jednak wymiana energii pomiędzy układem I i kąpielą termiczną może zachodzić.

Ewolucja dużego układu opisywana jest równaniem L-vN,

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i[\hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \hat{\rho}], \quad (\text{II.1.2-6})$$

gdzie  $\hat{\rho}$  jest macierzą gęstości dużego układu.

Przechodząc z przestrzeni Hilberta do przestrzeni Liouville'a równanie to można zapisać w bardziej dogodnej postaci:

$$\frac{d|\rho\rangle\rangle}{dt} = -i(\mathbf{L}_s + \mathbf{L}_b + \mathbf{L}_{sb})|\rho\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.2-7})$$

Kąpiel termiczna ma praktycznie ciągłe widmo energii oraz nieskończoną pojemność cieplną. Zatem może ona absorbować każdy kwant energii z układu I lub odwrotnie, dostarczać każdej porcji energii do tego układu. Warto podkreślić iż „pamięć” kąpieli o zmianach, jakie zachodzą na skutek oddziaływań opisanych superhamiltonianem  $\mathbf{L}_{sb}$  jest krótka, tak, iż bardzo szybko wraca ona do stanu równowagi termodynamicznej. Te właściwości mają bardzo głębokie konsekwencje, gdyż ewolucję rozpatrywanego układu I, z dyskretnym widmem energii, można opisywać w sposób gruboziarnisty, poprzez odpowiednie średniowanie po drobnoziarnistych stanach łaźni. Eliminacja zmiennych dynamicznych łaźni z równania L-vN jest jednak możliwa tylko wtedy gdy człon  $\hat{H}_{sb}$  jest mały na skali czasu „pamięci” łaźni,  $\tau$ . W powszechnie stosowanym wariacie teorii ZMG [22,23] uśrednianiu poddaje się rozwiązanie równania (II.1.2-7) na gruboziarnistym przedziale czasu  $\Delta t$ , wyznaczonym za pomocą rachunku zaburzeń zależnych od czasu z dokładnością do drugiego rzędu (t.j.  $|\hat{H}_{sb}|^2$ ), gdzie zależne od czasu zaburzenie jest opisane superhamiltonianem oddziaływań układ I - kąpiel termiczna, przedstawionym w reprezentacji oddziaływań:

$$L_{sb}(t) = \exp(-i(L_s + L_b)t)L_{sb}\exp(i(L_s + L_b)t), \quad (\text{II.1.2-8})$$

Ostateczne równanie dla ewolucji układu I przybiera postać:

$$\frac{d|\sigma\rangle\rangle}{dt} = (-iL_s + \mathbf{R})|\sigma\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.2-9})$$

W dalszej części dyskusji, jeśli nie będzie to prowadzić do nieporozumień, wskaźnik  $s$  w  $L_s$  będzie pomijany;  $|\sigma\rangle\rangle$  jest to macierz (superket) gęstości układu I, otrzymana z  $|\rho\rangle\rangle$  poprzez wyśredniowanie („zredukowanie”) po stanach łaźni, natomiast supermacierz  $\mathbf{R}$  opisuje skutki oddziaływań kąpiel - układ I dla ewolucji tego ostatniego. W dalszym ciągu układ I będę nazywał po prostu układem, o ile nie będzie to powodowało nieporozumień. Wspomniane skutki to różnorakie procesy relaksacyjne zachodzące w układzie, a przede wszystkim, proces powrotu do stanu równowagi termodynamicznej z łaźnią po każdorazowym wychyleniu układu z tego stanu.

Szczegółowa postać elementów supermacierzy  $\mathbf{R}$  zależy od definicji układu i kąpeli termicznej oraz charakteru oddziaływań układ - kąpiel. Niemniej jednak można podać ogólne właściwości  $\mathbf{R}$  [22,23,27], co krótko przedstawię.

W bazie własnej  $L$ ,  $\{|ij\rangle\rangle\}$ , utworzonej z wektorów własnych  $\hat{H}_s$ , macierz  $\mathbf{R}$  ma zawsze niezerowe elementy na diagonalu,  $R_{ij,ij} = \langle\langle ij | \mathbf{R} | ij \rangle\rangle$ , które wszystkie są mniejsze od zera.

Dla  $i \neq j$ , a więc dla bloku macierzy  $\mathbf{R}$  niezwiązanego z wielokrotnie zdegenerowaną zerową wartością własną  $L$ , elementy diagonalne  $R_{ij,ij}$  opisują tłumienie (proces zaniku) koherencji między stanami  $i$  oraz  $j$ .

Natomiast elementy diagonalne postaci  $R_{ii,ii} = \langle\langle ii | \mathbf{R} | ii \rangle\rangle$  oraz pozadiagonalne postaci  $R_{ii,jj} = \langle\langle ii | \mathbf{R} | jj \rangle\rangle$ , tworzące blok związany z wielokrotnie zdegenerowaną wartością własną  $L$  równą zero, opisują dynamikę obsadzeń (populacji) poszczególnych poziomów energetycznych układu. Elementy postaci  $R_{ii,jj}$  są zawsze większe od zera. Są to stałe szybkości przenoszenia populacji z poziomu  $j$  na poziom  $i$ . Można je wyrazić równaniem:

$$R_{ii,jj} = \frac{1}{2}(P_{ij} + P_{ij}^*), \quad (\text{II.1.2-10})$$

w którym element  $P_{ij}$  jest zdefiniowany następująco:

$$P_{ij} = \sum_{kk'} \langle i | \hat{S}_k | j \rangle \langle j | \hat{S}_{k'} | i \rangle J_{kk'} (E_j - E_i), \quad (\text{II.1.2-11})$$

gdzie  $\hat{S}_k$  jest zdefiniowany przez równanie (II.1.2-5).

Wprowadzona w równaniu (II.1.2-11) funkcja gęstości spektralnej  $J$  [22,27] jest jednym z kluczowych pojęć teorii ZMG. Jest to tzw. termodynamiczna funkcja gęstości spektralnej spełniająca warunek boltzmannowskiego skalowania:

$$J(E_j - E_i) = J(E_i - E_j) \exp(\hbar(E_i - E_j)/k_B T), \quad (\text{II.1.2-12})$$

Gęstość spektralna jest miarą możliwości transmisji odpowiednich kwantów energii  $E_j - E_i$  z układu do kąpieli lub odwrotnie. Zatem funkcja ta opisuje sprzężenie dwóch układów, których równowagi termodynamiczne są opisane rozkładem Boltzmanna odpowiadającym wspólnej wartości temperatury  $T$ . Jeżeli równowaga układu zostanie zaburzona to układ ten zacznie przekazywać (lub pobierać) energię z kąpieli, aż do odtworzenia stanu równowagi. Poprawny wybór postaci i parametrów tej wielkości stanowi zasadniczy problem teorii ZMG [22]. Dla ciał stałych dobrze funkcjonuje model kąpieli fononowej [28-30], jednak dla cieczy problem jest znacznie bardziej skomplikowany [22]. Dobór odpowiednich parametrów gęstości spektralnej dla przypadku kryształów molekularnych stanowi jeden z problemów podejmowanych w mojej pracy.

Z zależności (II.1.2-10 - II.1.2-12) wynikają podstawowe relacje między elementami macierzowymi  $\mathbf{R}$ , a w szczególności:

$$R_{i,j} = R_{j,i} \exp(\hbar(E_j - E_i)/k_B T), \quad (\text{II.1.2-13})$$

oraz

$$R_{i,i} = -\sum_{j \neq i} R_{j,i}, \quad (\text{II.1.2-14})$$

$$\sum_i R_{j,i} p_i = 0, \quad (\text{II.1.2-14a})$$

gdzie  $p_i$  oznacza populację równowagową poziomu  $i$ , wyznaczoną z rozkładu Boltzmanna w temperaturze kąpieli,  $T$ . Jeśli hamiltonian oddziaływań układ - kąpiel jest rzeczywisty to elementy macierzy  $\mathbf{R}$  opisujące zanik koherencji można wyrazić za pomocą elementów opisujących dynamikę populacji:

$$R_{j,i} = \frac{1}{2} (R_{i,i} + R_{j,j}), \quad (\text{II.1.2-15})$$

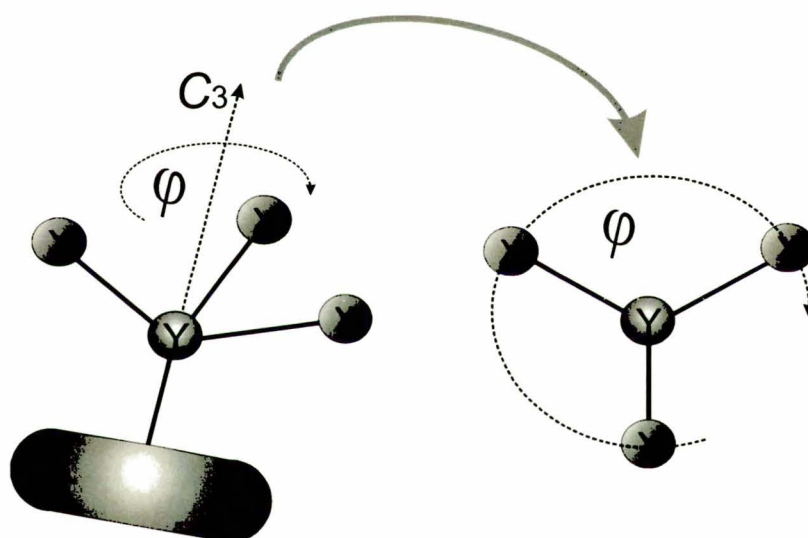
Równania (II.1.2-14, II.1.2-14a) są kluczowymi wynikami teorii ZMG. Równanie (II.1.2-14a) opisuje fakt, iż stacjonarnym rozwiązaniem równania (II.1.2-9) jest równowagowa macierz gęstości  $\hat{\sigma}(0) \propto \exp(-\hbar \hat{H}_{sb}/k_B T)$ . Równanie (II.1.2-14)



natomiast opisuje zachowanie ilości materii w układzie: niezależnie od tego jak w czasie zmienia się  $\hat{\sigma}$ , ślad tej macierzy jest zawsze zachowany.

### II.1.3 Model tłumionej rotacji kwantowej

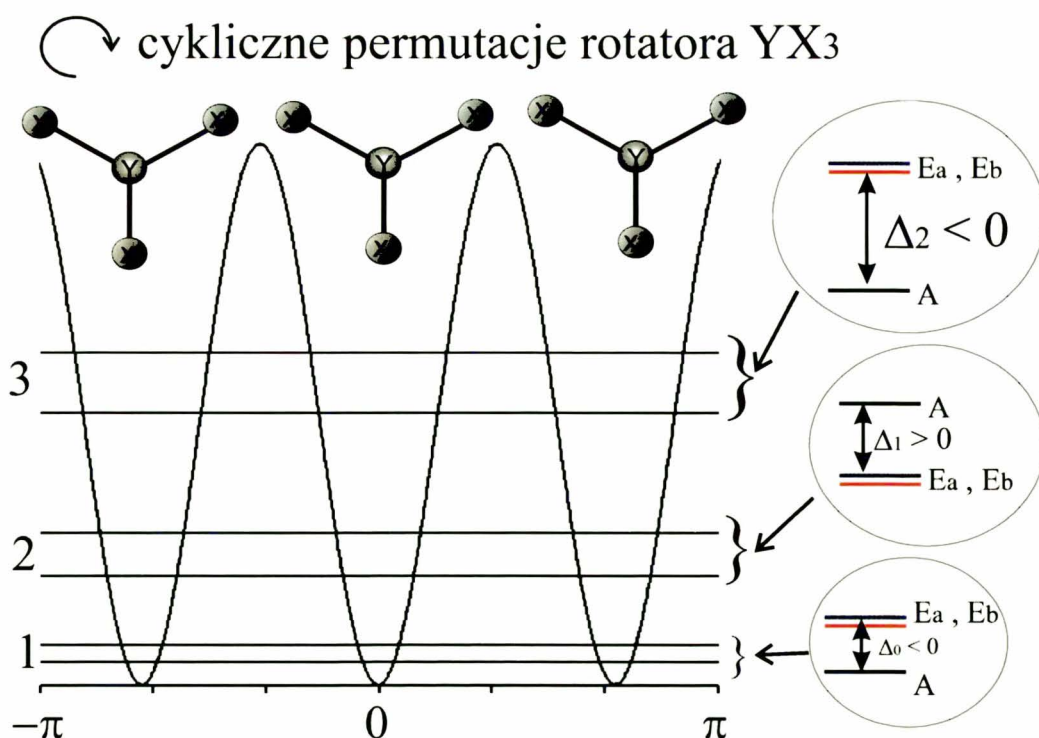
W kwantowym opisie koherentnej i stochastycznej dynamiki rotatora 3-krotnego z uwzględnieniem postulatu Pauliego, zaproponowanym przez Szymańskiego [16], wykorzystywany jest szereg pojęć, wprowadzonych w latach 80 i 90 ubiegłego wieku dla interpretacji eksperymentów niesprężystego rozpraszania neutronów na grupach metylowych [28,29,31]. Układ jest zdefiniowany jako rotator 3-krotny  $YX_3$ , złożony z identycznych jąder X (jego schemat jest przedstawiony na rysunku (II.1.3-2)).



Rysunek II.1.3-2. Dowolny rotator 3-krotny  $YX_3$ .

W najprostszym przypadku, tj. przy założeniu, iż rotator  $YX_3$  jest obiektem sztywnym, rotacja zachodząca wokół 3-krotnej osi symetrii  $C_3$  może być opisana za pomocą jednego stopnia swobody jakim jest kąt torsyjny -  $\varphi$  zdefiniowany na rysunku (II.1.3-2).

Jak przedstawia to rysunek (II.1.3-3), ze względu na to, iż wszystkie trzy jądra X są identyczne, potencjał torsyjny rotatora jest ściśle periodyczny; posiada on trzy równocenne minima oraz takie same maksima.



Rysunek II.1.3-3. Schemat i typy symetrii poziomów energetycznych rotatora 3-krotnego YX<sub>3</sub>.

W każdym z tym minimum układ znajduje się w pozycji równowagowej (ściśle zdefiniowanej przez wartość  $\varphi$ ), a w poszczególnych minimum konfiguracje przestrzenne rotatora różnią się jedynie cykliczną permutacją identycznych jąder. Potencjał ten z dobrym przybliżeniem może być opisany za pomocą wyrażenia:

$$\frac{V}{2}(1 - \cos(3\varphi)), \quad (\text{II.1.3-16})$$

gdzie  $V$  oznacza wysokość bariery potencjału torsyjnego.

Ostatecznie hamiltonian dla rotatora YX<sub>3</sub> w potencjale 3-jamowym, opisywanego jednym stopniem swobody,  $\varphi$ , można przedstawić w postaci:

$$\hat{H} = -B \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{V}{2}(1 - \cos(3\varphi)), \quad (\text{II.1.3-17})$$

gdzie  $B$  oznacza stałą rotacyjną układu. Niestety, energie własne i funkcje własne tego hamiltonianu nie mogą być obliczone w sposób analityczny a ich wyznaczenie wymaga zastosowania metody wariacyjnej z odpowiednimi funkcjami bazy. Hamiltonian rotującego układu YX<sub>3</sub> jest niezmienniczy względem dowolnych operacji symetrii grupy punktowej  $C_3$ , a zatem każda funkcja będąca rozwiązaniem tego równania musi się transformować według jednej z nieprzywiedlnych reprezentacji grupy  $C_3$ , czyli według

reprezentacji  $A$ ,  $E_a$  i  $E_b$ . Natomiast każdy poziom torsyjny, leżący poniżej bariery potencjału (stan rotacyjny hamowany) składa się z trzech podpoziomów -  $A$ ,  $E_a$  i  $E_b$ . Podpoziomy  $E_a$  i  $E_b$  mają taką samą energię i nazywane są parą kramersowską (degeneracja kramersowska występuje również dla stanów ponad barierą). Różnica energii  $\Delta = E(A) - E(E_a)$  (lub  $E_b$ ) na danym poziomie nazywana jest kwantem tunelowym lub inaczej rozszczepieniem tunelowym i w zależności od poziomu torsyjnego ma znak ujemny lub dodatni (patrz rysunek (II.1.3-3)).

Istotnym elementem teorii tłumionej rotacji kwantowej jest właściwy opis oddziaływań rotatora z otoczeniem. Oddziaływanie to jest odpowiedzialne za przebieg wszelkich procesów relaksacji, w tym wibracyjnej. Właśnie dla opisu tego rodzaju relaksacji, dobrym przybliżeniem kąpieli termicznej może być układ niesprzężonych ze sobą oscylatorów harmonicznycy [22,28,29]. W zastosowaniach teorii ZMG do zagadnień relaksacyjnych w fazach skondensowanych taki właśnie model kąpieli cieplnej jest powszechnie przyjmowany. Tak zdefiniowana kąpiel spełnia kluczowe warunki jakimi są: nieskończona pojemność cieplna oraz ciągłe widmo energii. Hamiltonian kąpieli ma więc następującą postać:

$$\hat{H}_b = \frac{1}{2} \sum_k (-\hbar^2 \frac{d^2}{dX_k^2} + \omega_k^2 \hat{X}_k^2), \quad (\text{II.1.3-18})$$

Dla 3-krotnego rotatora, hamiltonian opisujący sprzężenie rotator-kąpiel można wyrazić równaniem:

$$\hat{H}_{sb} = \hat{\beta}_c \cos(3\varphi) + \hat{\beta}_s \sin(3\varphi), \quad (\text{II.1.3-19})$$

gdzie  $\hat{\beta}_c$  i  $\hat{\beta}_s$  to operatory zależne jedynie od stopni swobody kąpieli - współrzędnych poszczególnych oscylatorów wchodzących w jej skład. W powszechnie stosowanym przybliżeniu liniowym mają one następującą postać:

$$\hat{\beta}_c = \sum_k \lambda_{ck} \hat{X}_k, \quad (\text{II.1.3-20a})$$

$$\hat{\beta}_s = \sum_k \lambda_{sk} \hat{X}_k, \quad (\text{II.1.3-20b}),$$

gdzie  $\lambda_{xk}$  ( $x=c$  lub  $s$ ) to współczynnik skalarny opisujący wrażliwość potencjału torsyjnego rotatora na drgania  $k$ -tego oscylatora kąpieli.

Zgodnie z przyjętym modelem sprzężenia rotator-kąpiel (równanie (II.1.3-19)), przedstawiony w reprezentacji oddziaływań hamiltonian (superhamiltonian) tego oddziaływania jest źródłem fluktuacji potencjału torsyjnego rotatora. W modelu

pominięto oddziaływania zależne od spinu jądrowego jako bardzo małe w stosunku do zaburzeń potencjału.

Oryginalność modelu TRK polega na konsekwentnym zastosowaniu ogólnego schematu teorii ZMG do konkretnego przypadku opisanego równaniami (II.1.3-16 - II.1.3-20), a następnie analizie właściwości równania (II.1.2-9) wyprowadzonego dla tego przypadku. Przed rozpoczęciem dyskusji właściwości równania (II.1.2-9) dla rotatora 3-krotnego należy podkreślić specyfikę tego układu, która rzutuje na interesujące nas właściwości.

Ponieważ całkowita energia kapiel+rotator musi być zachowana, fluktuacje potencjału torsyjnego indukują przejścia między poziomami energetycznymi rotatora, dokładnie bilansujące energię przejść energetycznych zachodzących w układzie kapieli.

Ponieważ hamiltonian  $\hat{H}_{sb}$  jest niezmienniczy względem operacji symetrii grupy punktowej  $C_3$ , fluktuacje te nie mogą zniszczyć 3-krotnej symetrii rotatora. Ta grupa opisuje nie tyle jego geometrię, ile symetrię permutacyjną układu trzech cząstek wchodzących w jego skład. Oznacza to, iż przyjęty w teorii TRK opis oddziaływań rotator-kaplel spełnia kwantowo-mechaniczny postulat nieodróżnialności cząstek identycznych. Tym samym, umożliwia on zastosowanie zasady Pauliego nie tylko do stanów własnych rotatora izolowanego, ale również do zredukowanej macierzy gęstości opisującej jego dynamikę dyssypatywną. Ostatecznie dla rotatora dozwolone są tylko przejścia między stanami o tej samej symetrii, w szczególności zabronione są przejścia pomiędzy podpoziomami danego poziomu torsyjnego. Ma to bardzo istotne znaczenie w analizie całkowitego równania ruchu L-vN, gdyż pozwala na rozłożenie problemu na składowe, które można rozpatrywać niezależnie.

Właściwości równania L-vN dla rotatora 3-krotnego umieszczonego w kapieli termicznej, te szczególnie istotne z punktu widzenia NMR, przedyskutuję bardziej szczegółowo poniżej. Zanim jednak do tego przejdę, przedstawię właściwości superhamiltonianu  $L$  (czyli  $L_s$ , patrz konwencja wprowadzona w równaniu (II.1.2-9)!) dla rotatora 3-krotnego.

Jak wcześniej wspomniałem, wyznaczenie superhamiltonianu  $L$  sprowadza się do wyznaczenia hamiltonianu  $\hat{H}$ . Rozwiązując (numerycznie) problem własny hamiltonianu z równania (II.1.3-17), możemy określić energie i funkcje własne dla  $n$  kolejnych poziomów torsyjnych/rotacyjnych (każdy taki poziom składa się z trzech

podpoziomów, transformujących się według odpowiednich reprezentacji nieprzywiedlnych grupy punktowej  $C_3$ ). Ostatecznie dostajemy  $3n$  funkcji własnych hamiltonianu (II.1.3-17)  $\{|1A\rangle, |1E_a\rangle, |1E_b\rangle, \dots, |nA\rangle, |nE_a\rangle, |nE_b\rangle\}$ . Odpowiednikiem tego hamiltonianu będzie superhamiltonian  $L$  w  $(3n)^2$  wymiarowej przestrzeni Liouville'a, której baza, zgodnie z podaną wcześniej zasadą, będzie miała następującą postać:

$\{|1A1A\rangle\rangle, |1A1E_a\rangle\rangle, |1A1E_b\rangle\rangle, \dots, |1E_b1A\rangle\rangle, |1E_b1E_a\rangle\rangle, |1E_b1E_b\rangle\rangle, \dots, |nE_b nA\rangle\rangle, |nE_b nE_a\rangle\rangle, |nE_b nE_b\rangle\rangle\}$ . Oczywiście, w tej bazie superhamiltonian rotatora będzie diagonalny. W

powyższej bazie bardziej skomplikowana jest postać supermacierzy relaksacji  $R$ . Jednak ze względu na wspomniane już wcześniej właściwości i charakter oddziaływania układ-kąpiel, a w szczególności na fakt, iż dla rotatora dozwolone są tylko przejścia między stanami o tej samej symetrii, opisujące go równanie L-vN rozpada się na dziewięć niezależnych równań różniczkowych dla poszczególnych partycji  $|\sigma_{\gamma_1, \gamma_2}\rangle\rangle$  superwektora gęstości, związanych z poszczególnymi parami typów symetrii  $(\gamma_1, \gamma_2)$ :  $(A,A), (A,E_a), (A,E_b), (E_a,A), (E_b,A), (E_b,E_b), (E_b,E_a), (E_a,E_b), (E_a,E_a)$ :

$$\frac{d|\sigma_{\gamma_1, \gamma_2}\rangle\rangle}{dt} = (-iL_{\gamma_1, \gamma_2} + R_{\gamma_1, \gamma_2})|\sigma_{\gamma_1, \gamma_2}\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-21})$$

W równaniu tym symbole  $L_{\gamma_1, \gamma_2}$  i  $R_{\gamma_1, \gamma_2}$  (o ile nie będzie to powodowało nieporozumień indeksy dolne  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  będą pomijał) oznaczają odpowiednie partycje superhamiltonianu i macierzy relaksacji. Dalsza analiza tych dziewięciu równań prowadzi do konkluzji, iż wystarczy rozważyć tylko cztery z nich. Są to równania dla następujących par:  $(A,A), (E_a,E_a), (E_a,E_b), (A,E_a)$ . Pozostałe pięć równań można otrzymać z tych czterech poprzez operacje sprzężeń zespolonych i/lub hermitowskich.

Przejdę teraz do bardziej szczegółowej dyskusji równań (II.1.3-21). W każdym przypadku przedyskutuję postać superoperatorów  $L$  oraz  $R$ .

Dyskusją rozpocznę od par homogenicznych. Zagadnienie to przedstawię tylko dla pary  $(A,A)$ , gdyż dla przypadku  $(E_a,E_a)$  schemat rozważań jest analogiczny. Następnie przestawię wyniki dla dwóch par heterogenicznych  $(E_a,E_b)$ , oraz  $(A,E_a)$ .

Dla pary  $(A,A)$  superhamiltonian  $L$  możemy wyrazić w  $n^2$  wymiarowej przestrzeni Liouville'a, będącej podprzestrzenią wcześniej zdefiniowanej całkowitej przestrzeni  $9n^2$ -wymiarowej. W tym przypadku baza składa się z elementów o postaci  $|pAqA\rangle\rangle$ , gdzie  $p, q$  oznaczają odpowiednie poziomy torsyjne rotatora transformujące się według reprezentacji nieprzywiedlnej  $A$  grupy punktowej  $C_3$ . Oczywiście w powyższej

bazie superoperator  $L$  jest diagonalny, a zatem różne od zera mogą być tylko elementy o postaci  $\langle\langle pAqA | L | pAqA \rangle\rangle$ . Dla  $p=q$ , więc dla elementów  $\langle\langle pApA | L | pApA \rangle\rangle$ , wartość na diagonalu jest równa zero i jest ona  $n$ -krotnie zdegenerowana. Natomiast dla  $p \neq q$  na diagonalu znajdują się różnice między odpowiednimi poziomami torsyjnymi  $p$  oraz  $q$ , zatem  $\langle\langle pAqA | L | pAqA \rangle\rangle = E_p - E_q$ .

W bazie własnej superhamiltonianu  $L$ , elementy supermacierzy relaksacji mają ogólną postać  $\langle\langle pAqA | R | kAmA \rangle\rangle$ . Dla przypadku  $p=k$  i  $q=m$  (ale  $p \neq q$ ) diagonalne elementy  $\langle\langle kAmA | R | kAmA \rangle\rangle$  (zatem nie związane z wartością własną  $L$  równą zero) opisują ewolucję koherencji  $|kAmA\rangle$ . Jednak szczególne znaczenie ma blok elementów postaci  $\langle\langle pApA | R | kAkA \rangle\rangle$ . Odpowiada on wielokrotnie zdegenerowanej wartości własnej superhamiltonianu  $L$  równej zero. Jest to blok supermacierzy relaksacji opisujący dynamikę populacji. Oprócz powyższych, w macierzy relaksacji mogą też występować elementy sprzęgające poszczególne koherencje jak również koherencje z populacjami. Jednak dla rotatora 3-krotnego jakim jest grupa metylowa (zarówno  $\text{CH}_3$  jak i  $\text{CD}_3$ ) te drugie mogą z dobrym przybliżeniem być zaniechane ze względu na układ poziomów energetycznych tego rotatora [17,18,32]. Mianowicie w przypadku rotorów metylowych kwanty energii odpowiadające przejściom między sąsiednimi poziomami rotacyjnymi są rzędu  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  ostatecznie więc elementy typu  $\langle\langle pAqA | R | mAmA \rangle\rangle$  ( $p \neq q$ ) są silnie niesekularne gdyż występują między diagonalnymi elementami  $L$  o wartościach kilkuset  $\text{cm}^{-1}$  (dowolna koherencja  $|pAqA\rangle$  gdzie  $p \neq q$ ), a elementami równymi 0 (wektor populacji  $|mAmA\rangle$ ). Chociaż hamiltoniany i superhamiltoniany są w tej pracy wyrażone w jednostkach częstotliwości kołowej, przy omawianiu ich elementów oraz parametrów do nich wchodzących będę używał jednostek praktycznych.

Dla rotatorów o małej stałej rotacyjnej (jak na przykład anion cyklopentadienylowy lub pierścień benzenowy) znacznie tych elementów może ulegać zmianie [21]. Mogą one wówczas odgrywać istotną rolę w opisie oddziaływania rotatora z otoczeniem, co wykazują w części poświęconej badaniom własnym.

Wracając do elementów opisujących dynamikę populacji, zgodnie z podanymi wcześniej ogólnymi właściwościami supermacierzy relaksacji, muszą one spełniać zależności:

$$\langle\langle kAkA | R | kAkA \rangle\rangle = -\sum_{p \neq k} \langle\langle pApA | R | kAkA \rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-22})$$

$$\sum_k \langle\langle pApA | \mathbf{R} | kAkA \rangle\rangle \exp(-\hbar E_k / k_B T) = 0, \quad (\text{II.1.3-23})$$

Wyrażenie (II.1.3-23) jest szczególnie istotne z punktu widzenia rozwiązań równania (II.1.3-21), do omawiania których teraz przejdę.

Dla homogenicznej pary  $(A,A)$  równanie (II.1.3-21) przybiera postać:

$$\frac{d |\sigma_{A,A}\rangle\rangle}{dt} = (-i\mathbf{L}_{A,A} + \mathbf{R}_{A,A}) |\sigma_{A,A}\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-24})$$

Dowolne rozwiązanie równania (II.1.3-24) można przedstawić za pomocą kombinacji superwektorów własnych,  $|W_k^{A,A}\rangle\rangle$ , superoperatora występującego po jego prawej stronie,

$$(-i\mathbf{L}_{A,A} + \mathbf{R}_{A,A}) |W_k^{A,A}\rangle\rangle = w_k^{A,A} |W_k^{A,A}\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-25})$$

opisanych wyrażeniem:

$$|W_k^{A,A}\rangle\rangle = \sum_{p,q} b_{p,q}^{A,A} |pAqA\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-26})$$

gdzie  $w_k^{A,A}$  jest wartością własną związaną z wektorem własnym  $|W_k^{A,A}\rangle\rangle$ .

Wśród wszystkich tych superwektorów jeden, oznaczany dalej symbolem  $|W_0^{A,A}\rangle\rangle$  jest szczególny. Można go przedstawić w postaci:

$$|W_0^{A,A}\rangle\rangle = \sum_p \exp(-\hbar E_p / k_B T) |pApA\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-27})$$

Istnienie takiego superwektora jest konsekwencją równania (II.1.3-23), które, jak już wcześniej zostało wspomniane, opisuje fakt, iż stacjonarnym rozwiązaniem równania (II.1.2-9) jest równowagowa macierz gęstości  $\hat{\sigma}_0 \propto \exp(-\hbar \hat{H}_{sb} / k_B T)$ . Ostatecznie zatem  $|W_0^{A,A}\rangle\rangle$  jest niezmiennym w czasie modem opisującym boltzmannowskie obsadzenie poziomów o symetrii  $A$  i odpowiada mu wartość własna równa zero (mod ten zanika zatem z szybkością równą zero).

Pozostałe mody, opisujące albo odpowiednie koherencje albo nierównowagowe obsadzenia poziomów, zanikają w skali czasu pikosekund, typowej dla relaksacji wibracyjnej. Zatem, w przeciwieństwie do „wiecznie żyjącego” modu stacjonarnego, nie są one interesujące z punktu widzenia spektroskopii NMR.

Przejdę teraz do analizy rozwiązań równania (II.1.3-21) dla par heterogenicznych  $(A,E_a)$  oraz  $(E_a,E_b)$ . W tym przypadkach schemat postępowania jest podobny jak dla par homogenicznych..

W przypadku pary  $(A, E_a)$  baza własna superhamiltonianu  $L$  składa się z superwektorów  $|kAmE_a\rangle\rangle$  i podobnie jak w przypadku par homogenicznych rozpinają one  $n^2$ -wymiarową podprzestrzeń całkowitej,  $9n^2$ -wymiarowej przestrzeni Liouville'a. W odróżnieniu od par homogenicznych, w tym przypadku superhamiltonian  $L$  zamiast wielokrotnie zdegenerowanej wartości własnej równej zero ma na diagonalu odpowiednie kwanty tunelowe  $E_k(A) - E_k(E_a)$ . Dla  $k \neq m$  na diagonalu  $L$  występują wartości własne  $\langle\langle kAmE_a | L | kAmE_a \rangle\rangle = E_k(A) - E_m(E_a)$ . Dla rotatora metylowego elementy te są średnio o dwa rzędy wielkości większe niż kwanty tunelowe.

W bazie własnej superhamiltonianu  $L$ , elementy supermacierzy relaksacji mają ogólną postać  $\langle\langle pAqE_a | R | kAmE_a \rangle\rangle$ . Dla  $p=k$  i  $q=m$  (ale  $p \neq q$ ) diagonalne elementy  $\langle\langle kAmE_a | R | kAmE_a \rangle\rangle$  opisują ewolucję koherencji  $|kAmE_a\rangle\rangle$ . Natomiast blok, w którym  $q=p$  i  $m=k$ ,  $\langle\langle pApE_a | R | kAkE_a \rangle\rangle$ , odpowiada tej części superhamiltonianu  $L$ , w której na diagonalu są odpowiednie kwanty tunelowe. Blok ten jest ściśle analogiczny do bloku „populacyjnego” w partycjach jednorodnych, jednak w odróżnieniu od nich, opisuje on dynamikę specyficznych koherencji, angażujących podpoziomy tego samego poziomu torsyjnego. Jak już wspomniałem, energie kwantów tunelowych dla rotatorów metylowych są dużo mniejsza niż energie przejść pomiędzy kolejnymi poziomami torsyjnymi. Podobnie jak w przypadku par homogenicznych, elementy postaci  $\langle\langle pAqE_a | R | mAmE_a \rangle\rangle$  ( $p \neq q$ ) sprzęgające te specyficzne koherencje z koherencjami pomiędzy różnymi poziomami torsyjnymi możemy zaniedbać. Ostatecznie zatem właściwości równania (II.1.3-21) dla pary niejednorodnej  $(A, E_a)$  są bardzo podobne do właściwości jego „jednorodnego” odpowiednika.

Z punktu widzenia możliwości obserwacji różnych modów niejednorodnych w eksperymentach NMR ważny jest jedynie superwektor własny superoperatora  $(-iL_{A,E_a} + R_{A,E_a})$  będący kombinacją koherencji w obrębie tych samych poziomów torsyjnych. Jest to odpowiednik modu stacjonarnego dla przypadku par homogenicznych. Ma on następującą postać:

$$|W_0^{A,E_a}\rangle\rangle = \sum_k b_k^{A,E_a} |kAkE_a\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.3-28})$$

gdzie współczynnik  $b_k^{A,E_a}$ , z grubsza proporcjonalny do równowagowego ułamka populacji na poziomie torsyjnym  $k$ , jest wagą, z jaką w modzie tym występuje



koherencja  $|kAkE_a\rangle\rangle$ .

Wartość własna związana z tym wektorem jest zespolona:

$$w_0^{A,E_a} = i\Delta - k_t, \quad (\text{II.1.3-29})$$

zatem mod o takiej wartości własnej ewoluuje w czasie jako oscylacja z częstotliwością  $\Delta$  tłumiona ze stałą szybkości  $k_t$ . Prototypy wielkości  $k_t$  i  $\Delta$ , ograniczone do przypadku tylko dwóch poziomów torsyjnych, są od dawna znane w badaniach dynamiki grupy metylowej za pomocą nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS od angielskiej nazwy *Inelastic Neutron Scattering*) w temperaturach kriogenicznych [13].

Pozostałe mody będące rozwiązaniem równania (II.1.3-21) dla pary  $(A, E_a)$  z punktu widzenia spektroskopii NMR nie mają żadnego znaczenia, gdyż zanikają one w skali czasu relaksacji wibracyjnej.

W przypadku rozwiązań dla drugiej pary heterogenicznej  $(E_a, E_b)$  schemat postępowania jest taki sam jak poprzednio, toteż przedstawię tutaj tylko główne wnioski płynące z rozwiązań równania (II.1.3-21) dla tej pary heterogenicznej. Podobnie jak w przypadku pary  $(A, E_a)$ , tu również istnieje tylko jeden mod interesujący z punktu widzenia NMR. Odpowiadająca mu wartość własna jest rzeczywista. Zatem mod ten jest tłumiony eksponencjalnie ze stałą  $k_K$ ; w przeciwieństwie do pary  $(A, E_a)$  jest to zanik bez oscylacji.

Podsumowując, w każdej partycji heterogenicznej znajduje się tylko jeden mod o wystarczająco długim czasie życia, aby mieć znaczenie dla eksperymentów NMR. W dalszej części mody te będą określane jako „pseudostacjonarne”.

#### **II.1.4 Rotator w zewnętrznym polu magnetycznym**

Dotychczasowe rozważania dotyczyły rotatora 3-krotnego w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. W tym podrozdziale przedstawię dalsze wyniki teorii TRK, jednak tym razem układ będzie umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym. Dynamika grupy metylowej będzie więc rozważana w kontekście eksperymentu NMR. Na wstępie chcę zwrócić uwagę na fakt, iż umieszczenie układu w zewnętrznym polu magnetycznym nie może wpływać na procesy relaksacji wibracyjnej - oddziaływania magnetyczne są bardzo słabe. Jednakże, co w oczywisty sposób wynika z teorii TRK,

relaksacja wibracyjna może mieć wpływ na ewolucję układu spinowego, a w konsekwencji na ostateczny kształt widma w eksperymencie NMR. Jednak nie wszystkie procesy wibracyjne mają wpływ na obraz dynamiki rotatora w widmach NMR, w szczególności takiego wpływu nie mogą mieć procesy zachodzące z szybkością pikosekund.

Na wstępie chciałbym przypomnieć jeden z głównych wniosków poprzedniego podrozdziału. Mianowicie dla rotatora w nieobecności pola magnetycznego z każdą partycją symetrii związany jest tylko jeden mod wibracyjny interesujący z punktu widzenia NMR. Są to „wiecznie żyjące” mody stacjonarne dla homogenicznych partycji równania L-vN, oraz mody pseudostacjonarne dla partycji heterogenicznych.

Ponieważ tematem tego podrozdziału jest szeroko pojęte oddziaływanie rotatora 3-krotnego z otoczeniem w obecności pola magnetycznego, w dalszych rozważaniach konieczne jest uwzględnienie nie tylko przestrzennych ale także spinowych stopni swobody. Zatem w dalszych rozważaniach postulat Pauliego korelujący współrzędne przestrzenne ze spinowymi musi być uwzględniony *explicite*.

Zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami dla rotatora 3-krotnego funkcje przestrzenne, ze względu na symetrię  $C_3$ , transformują się według reprezentacji nieprzywiedlnych  $A$ ,  $E_a$ ,  $E_b$ . Ponieważ grupa przestrzenna  $C_3$  jest izomorficzna z grupą cyklicznych permutacji 3 obiektów, funkcje te są już „przygotowane” do korelacji z funkcjami spinowymi zgodnie z zasadą Pauliego. Dla przykładu rozważymy rotator składający się z trzech identycznych jąder o spinie połówkowym. Bazę zupełną takiego układu spinowego tworzy osiem liniowo niezależnych funkcji spinowych. Można je zawsze dobrać tak, aby były ortonormalne a ponadto klasyfikowały się według symetrii permutacyjnych  $A$ ,  $E_a$  oraz  $E_b$ .

W rozważanym przypadku całkowite funkcje falowe są iloczynami funkcji przestrzennych oraz spinowych. Ponieważ według zasady Pauliego całkowita funkcja musi być niezmiennicza ze względu na cykliczne permutacje 3 cząstek układu (zarówno dla fermionów jak i bozonów), dla funkcji przestrzennej transformującej się według reprezentacji  $A$  partnerem może być tylko funkcja spinowa o symetrii  $A$ , i na odwrót, funkcja spinowa o symetrii  $A$  może się łączyć jedynie z funkcją przestrzenną  $A$ . Natomiast partnerami funkcji o symetriach  $E_a$  i  $E_b$  mogą być, odpowiednio, jedynie funkcje typu  $E_b$  i  $E_a$ .

Przejdę teraz do głębszej analizy zjawiska dynamiki rotatora 3-krotnego w

zewnętrznym polu magnetycznym. W przypadku układu spinowego trzech identycznych jąder o spinie  $\frac{1}{2}$  (np. protonów) z bazy zupełnej składającej się z ośmiu wektorów (oznaczę je jako  $|V_p^\gamma\rangle$  gdzie  $\gamma$  to symetria wektora  $p$ ), możemy zbudować 64 koherencje spinowe typu:  $|V_p^{\gamma_1}\rangle\langle V_q^{\gamma_2}|=|V_{p,q}^{\gamma_1,\gamma_2}\rangle\rangle$ . Ponieważ wśród ośmiu wektorów bazy zupełnej, zgodnie z przewidywaniami teorii grup, cztery muszą być o symetrii  $A$ , dwa o symetrii  $E_a$  i dwa o symetrii  $E_b$ , wśród 64 koherencji spinowych utworzonych z wektorów bazy będzie odpowiednio: 16 koherencji typu  $AA$ , po 8 koherencji dla każdego typu  $AE_a$ ,  $AE_b$ ,  $E_aA$ ,  $E_bA$ , oraz po cztery koherencje dla każdego typu symetrii  $E_aE_b$ ,  $E_bE_a$ ,  $E_aE_a$  i  $E_bE_b$ .

Ostatecznie, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, równanie ruchu rotatora trzeba rozpatrywać w przestrzeni Liouville'a rozpiętej na koherencjach spinowo-przestrzennych typu  $|V^{\gamma_1,\gamma_2}\rangle\rangle|W_0^{\gamma_1,\gamma_2}\rangle\rangle$ , gdzie zasada Pauliego określa reguły łączenia etykiet symetrii koherencji przestrzennych i spinowych. Reguły te można wyrazić za pomocą schematu: koherencji przestrzennej typu  $(\gamma_1, \gamma_2)$  mogą towarzyszyć jedynie koherencje spinowe  $(\gamma_1', \gamma_2')$ , przy czym związki między  $\gamma_1 - \gamma_1'$  i  $\gamma_2 - \gamma_2'$  są następujące  $A-A$ ,  $E_a-E_b$  oraz  $E_b-E_a$ .

Ostatecznie zatem interesująca nas przestrzeń Liouville'a jest sumą (tzw. sumą prostą) dziewięciu podprzestrzeni. Bazą dla każdej z nich są koherencje spinowo-przestrzenne, zawierające odpowiedni mod stacjonarny (dla partycji homogenicznych) lub pseudostacjonarny (dla partycji niehomogenicznych) oraz różne koherencje spinowe, których symetria, jak wcześniej podałem, jest narzucona przez część przestrzenną. Na przykład, podprzestrzeń zawierająca stacjonarny mod wibracyjny  $|W_0^{A,A}\rangle\rangle$ , któremu mogą towarzyszyć jedynie koherencje spinowe typu  $AA$ , ma wymiar 16. Natomiast podprzestrzeń zawierająca pseudostacjonarny mod  $|W_0^{A,E_a}\rangle\rangle$  ma wymiar 8.

Przejdę teraz do opisu ewolucji układu pobudzonego impulsem elektromagnetycznym. Włączenie statycznego zewnętrznego pola magnetycznego powoduje pojawienie się makroskopowej magnetyzacji jądrowej równoległej do pola; w stanie równowagi termodynamicznej; w płaszczyźnie prostopadłej do pola, całkowita wypadkowa magnetyzacja układu jest równa zero. Dopiero zastosowanie odpowiedniego impulsu elektromagnetycznego (lub ich sekwencji) może spowodować wychylenie tej magnetyzacji z jej pozycji równowagowej. Zatem polaryzacja równowagowa zostanie

przekształcona w odpowiednie koherencje spinowo-przestrzenne, czego ostateczną konsekwencją będzie pojawienie się niezerowej i zmiennej w czasie magnetyzacji w płaszczyźnie prostopadłej do zewnętrznego pola magnetycznego. Zatem działanie impulsu elektromagnetycznego powoduje zaburzenie stanu równowagi termodynamicznej i w chwili wyłączenia tego impulsu rozpoczyna się powrót układu do niezaburzonego stanu początkowego. Ostatecznie ewolucja pobudzonego odpowiednim impulsem elektromagnetycznym układu rotatora 3-krotnego w zewnętrznym polu magnetycznym opisywana będzie przez równanie:

$$\frac{d|\sigma_c(t)\rangle\rangle}{dt} = [-i(\mathbf{L}_{nmr} + \mathbf{L}) + \mathbf{R}]|\sigma_c\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.4-30})$$

gdzie  $\mathbf{L}_{nmr}$  to odpowiedni superhamiltonian oddziaływań magnetycznych opisujący oddziaływania zeemanowskie oraz, w zależności od rozpatrywanego problemu, także skalarne, dipolowe bądź kwadrupolowe, natomiast  $|\sigma_c\rangle\rangle$  to superwektor macierzy gęstości zależny zarówno od współrzędnych przestrzennych jak i spinowych. Równanie (II.1.4-30) jest zdefiniowane w przestrzeni Liouville'a określonej powyżej.

Obecność członu  $\mathbf{L}_{nmr}$  powoduje, iż, w przeciwieństwie do przypadku rotatora w nieobecności pola magnetycznego, równania (II.1.4-30) nie możemy już rozpatrywać jako całkowicie od siebie niezależnych układów równań różniczkowych związanych z odpowiednimi parami symetrii. Przyczyną tego jest fakt, iż człon oddziaływań magnetycznych może sprzęgać poszczególne bloki superoperatora  $-i\mathbf{L} + \mathbf{R}$ . Sprzężenia takie wystąpią wówczas, gdy człon  $\mathbf{L}_{nmr}$  nie jest niezmienniczy względem permutacji samych tylko spinowych współrzędnych cząstek rotatora (oczywiście, jest on zawsze niezmienniczy względem kompletnej permutacji cząstek, dotyczących zarówno ich współrzędnych spinowych jak i przestrzennych). Dla takiego złamania symetrii spinowej wystarczy, aby np. częstość Larmora w jednej z trzech pozycji stereochemicznych zajmowanych przez cząstki rotatora była inna niż w pozostałych.

Z punktu widzenia numerycznych obliczeń kształtu linii NMR równanie (II.1.4-30) jest niepraktyczne. Bez wprowadzania dodatkowych przybliżeń, można je przedstawić w bardziej dogodnej postaci pozbywając się współrzędnych przestrzennych, i dokonując odpowiedniej lokalizacji problemu. Operacja ta, opisana w szczegółach w odnośniku [33], jest wysoce nietrywialna. Ponieważ jednak ten aspekt teorii TRK nie dotyczy bezpośrednio moich własnych wyników, tutaj ograniczę się tylko do podania

ostatecznego wyrażenia na ewolucję tzw. efektywnej spinowej macierzy gęstości,  $\hat{\sigma}_s$ , otrzymanej w odpowiedni sposób ze spinowo-przestrzennej macierzy  $\hat{\sigma}_c$  występującej w równaniu (II.1.4-30). W (spinowej) przestrzeni Hilberta ma ono postać:

$$\frac{d\hat{\sigma}_s}{dt} = -i[\hat{H}_{nmr} + \frac{\Delta}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1}), \hat{\sigma}_s] - \frac{k_K}{3}(2\hat{\sigma}_s - \hat{P}\hat{\sigma}_s\hat{P}^{-1} - \hat{P}^{-1}\hat{\sigma}_s\hat{P}) - \frac{k_I - k_K}{2}(\hat{\sigma}_s - \hat{U}\hat{\sigma}_s\hat{U}) \quad , \quad (\text{II.1.4-31})$$

W powyższym równaniu symbol  $\hat{H}_{nmr}$  oznacza standardowy hamiltonian spinowy układu 3 cząstek, otrzymany ze spinowo-przestrzennego superhamiltonianu  $L_{nmr}$ , a operator  $\hat{P}$  opisuje cykliczne permutacje współrzędnych spinowych dla rotatora trójkrotnego;  $\hat{U}$  jest unitarnym operatorem smoodwrotnym zdefiniowanym w następujący sposób:  $\hat{U} = \frac{1}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1} - 2\hat{E})$ , gdzie  $\hat{E}$  oznacza operator jednostkowy.

Równanie (II.1.4-31) jest słuszne również dla bozonów, zatem opisuje ono zarówno rotator  $\text{CH}_3$  jak i  $\text{CD}_3$ .

Podsumowując, w równaniu (II.1.4-31) ewolucja efektywnej spinowej macierzy gęstości nie jest wprost zależna od współrzędnych przestrzennych, jednak jest ona kształtowana przez wielkości  $k_I$ ,  $k_K$  oraz  $\Delta$  opisujące dynamikę pseudostacjonarnych modów wibracyjnych.

Przedstawię teraz krótko znaczenie poszczególnych „niestandardowych” członów w równania (II.1.4-31)

Człon I:

$$-i[\hat{H}_{nmr} + \frac{\Delta}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1}), \hat{\sigma}_s], \quad (\text{II.1.4-32})$$

opisujący koherentną ewolucję pod wpływem „konwencjonalnych” oddziaływań spinowych oraz heisenbergowskiego sprzężenia [9,10] pomiędzy jądrami rotatora jest szczególnie istotny w niskich temperaturach [34-38], gdzie dynamika koherentna nie jest jeszcze maskowana przez oddziaływanie z otoczeniem. Wraz ze wzrostem temperatury niekoherentne procesy zaczynają być coraz bardziej dominujące, prowadząc do poszerzenia linii, a w konsekwencji do dynamicznego uśrednienia sygnałów i zaniku struktury subtelnej. Człon (II.1.4-32) dla jąder o spinie  $\frac{1}{2}$  można przedstawić za pomocą standardowego hamiltonianu opisującego sumę trzech sprzężeń skalarnych  $J$ , takich samych dla każdej pary jąder. Człon ten został już dawno wprowadzony *ad hoc* do

opisu widm NMR w ciałach stałych [38] w temperaturach kriogenicznych, w celu wyjaśnienia temperaturowych zależności pozornych stałych  ${}^2J_{(H,H)}$  w grupach metylowych o niskich barierach torsyjnych [34-38]. Ostatecznie zatem w skład całkowitej stałej sprzężenia  ${}^2J_{(H,H)}$ , obok członu skalanego  ${}^2J_{(H,H)}^s$  wchodzi też człon stałej sprzężenia Haisenberga, równy  $\frac{2}{3}\Delta/2\pi$ . Zależność temperaturowa  $\Delta$  jest specyficzna dla badanego układu molekularnego. W przypadku grup metylowych o niskiej barierze torsyjnej, badanych w temperaturach helowych, z dobrym przybliżeniem można przyjąć, iż  $\Delta \sim p_0\Delta_0 + p_1\Delta_1 = p_0(E_0(A) - E_0(E_a)) + p_1(E_1(A) - E_1(E_a)) \sim 2\pi \times \text{kHz}$  lub  $2\pi \times \text{MHz}$ , gdzie  $p_0$  i  $p_1$  to ułamki boltzmannowskich obsadzeń dwóch najniższych poziomów torsyjnych. W takich przypadkach człon stałej sprzężenia Heisenberga jest dominujący w porównaniu ze stałą skalarną, która jest rzędu kilku Hz, przy czym, z uwagi na różnicę znaków  $\Delta_0$  i  $\Delta_1$  (rysunek (II.1.3-3)),  $\Delta$  maleje silnie wraz z temperaturą. Jednak dla pewnych układów molekularnych, badanych w temperaturach zbliżonych do zwykłych,  $\Delta$  może również zwiększać się z temperaturą, choć w takich przypadkach wartości  $\Delta$  są rzędu  $2\pi \times \text{Hz}$  [39]. Aspekty eksperymentalne z tym związane opiszę dokładniej w następnym podrozdziale.

Człon II:

$$-\frac{k_K}{3}(2\hat{\sigma}_s - \hat{P}\hat{\sigma}_s\hat{P}^{-1} - \hat{P}^{-1}\hat{\sigma}_s\hat{P}) - \frac{k_I - k_K}{2}(\hat{\sigma}_s - \hat{U}\hat{\sigma}_s\hat{U}), \quad (\text{II.1.4-33})$$

opisuje dyssypatywną (stochastyczną) dynamikę rotatora. Tym razem, w przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, człon ten staje się coraz bardziej istotny wraz ze wzrostem temperatury, bez względu na charakter układu molekularnego. Warto w tym miejscu przedyskutować dwie możliwości, mianowicie  $k_I = k_K$  oraz  $k_I \neq k_K$ .

Dla przypadku, w którym  $k_I = k_K$  człon  $\frac{k_I - k_K}{2}(\hat{\sigma}_s - \hat{U}\hat{\sigma}_s\hat{U})$  znika i wyrażenie (II.1.4-33) staje się identyczne z członem dyssypatywnym klasycznego równaniu Alexandra-Binsha (AB) [14,15]. Tylko w tym szczególnym przypadku interpretacja dynamiki grupy metylowej jako mechanicznych przeskoków jest uprawniona, jakkolwiek i tu, na zjawisko to należy patrzeć jako na proces kwantowy (a raczej złożenie dwóch procesów kwantowych zachodzących z tą samą stałą szybkości, co jest równoważne interpretacji klasycznej AB).

W przypadku  $k_I \neq k_K$  wyraźnie widać, że dynamika rotatora 3-krotnego jest

złożeniem dwóch procesów kwantowych, częściowo od siebie niezależnych, przebiegających z różnymi stałymi szybkości  $k_I$  oraz  $k_K$ . W powyższym kontekście wprowadzony został parametr  $c=k_I/k_K$  nazywany współczynnikiem nieklasyczności [19]. Jeżeli jest on różny od 1, klasyczne równanie AB nie może być stosowane. Najwyższa dotychczas odnotowana wartość  $c$  wynosi około 5 [18], a najniższa 0.7 [17]. Odpowiednie przykłady eksperymentalne omówię w podrozdziale II.2.

### II.1.5 Równanie kształtu linii NMR dla rotatora 3-krotnego

Powracając do dogodnej reprezentacji Liouville'a, równanie (II.1.4-31) możemy przedstawić następująco:

$$\frac{d|\sigma_s(t)\rangle\rangle}{dt} = [-i(\mathbf{L} + \omega\mathbf{E}) + \mathbf{R} + \mathbf{X}]|\sigma_s(t)\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.5-34})$$

gdzie

$$\mathbf{L} = \{[\hat{H}_{nmr} + \frac{\Delta}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1})] \otimes \hat{E} - \hat{E} \otimes [\hat{H}_{nmr} + \frac{\Delta}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1})]^*\}, \quad (\text{II.1.5-35})$$

$$\mathbf{X} = -\frac{k_K}{3}(2\hat{E} \otimes \hat{E} - \hat{P} \otimes \hat{P} - \hat{P}^{-1} \otimes \hat{P}^{-1}) - \frac{k_I - k_K}{2}(\hat{E} \otimes \hat{E} - \hat{U} \otimes \hat{U}), \quad (\text{II.1.5-36})$$

a  $\mathbf{R} = -2\pi\nu\mathbf{E}$  ( $\mathbf{E} = \hat{E} \otimes \hat{E}$ ) z dobrym przybliżeniem opisuje „naturalne” poszerzenie linii spektralnych, niezwiązane z dyskutowaną dynamiką lecz determinowane przez czynniki aparaturowe.

Rozwiązując równanie (II.1.5-34) przy warunku początkowym  $|\sigma_s(0)\rangle\rangle$ , opisującym stan układu spinowego rotatora w chwili rozpoczęcia rejestracji zaniku sygnału swobodnej precesji – FID (zatem stan  $|\sigma_s(0)\rangle\rangle$  zależy od sekwencji impulsów, i w tym sensie powyższe rozważanie jest ogólne), a następnie dokonując transformacji Fouriera, otrzymujemy ogólne równanie kształtu linii NMR obejmujące zarówno część absorpcyjną jak i dyspersyjną:

$$Y(\omega) = \langle\langle Fx - iFy | [-i(\mathbf{L} + \omega\mathbf{E}) + \mathbf{R} + \mathbf{X}]^{-1} | \sigma_s(0)\rangle\rangle, \quad (\text{II.1.5-37})$$

gdzie  $\hat{F}_x$  oraz  $\hat{F}_y$  są operatorami całkowitej składowej spinu  $x$  i  $y$ . Przy badaniu procesów dynamicznych, a szczególnie hamowanej rotacji rotatorów 3-krotnych, istotne okazały się być eksperymenty echa [17,19]. Wzór (II.1.5-37) jest poprawny zarówno dla

eksperymentu klasycznego jak również eksperymentów echa. W przypadku standardowego cieczowego eksperymentu NMR, na początku rejestracji sygnału FID stan układu  $|\sigma_s(0)\rangle\rangle$  jest proporcjonalny do operatora  $\hat{F}_x$ . W przypadku echa Carra-Purcella (CP) [40] o sekwencji  $(\pi/2)_y-\tau-(\pi)_y-\tau$ , użytecznego w badaniach cieczowych, superwektor  $|\sigma_s(0)\rangle\rangle$  jest proporcjonalny do operatora, który wyewoluował z  $\hat{F}_x$  w czasie  $2\tau$ :

$$|\sigma_s(0)\rangle\rangle = \exp[(-iL + R + X)\tau] \exp[-i\pi(\hat{F}_y \otimes \hat{E} - \hat{E} \otimes \hat{F}_y^*)] \exp[(-iL + R + X)\tau] |F_x\rangle, \quad (\text{II.1.5-38})$$

Zatem w eksperymentach echa CP (i innych rodzajów echa), w przeciwieństwie do zwykłych eksperymentów NMR, wpływ dynamiki na kształt widma zaznacza się już w początkowej macierzy gęstości, a nie tylko w trakcie rejestracji sygnału, a spektralny obraz dynamiki w danej temperaturze można odwzorować w całej serii widm echa, mierzonych dla odpowiednio dobranych czasów  $\tau$ . Bardziej szczegółowy teoretyczny opis eksperymentów echa można znaleźć w pracy [41].

## II.2 EKSPERYMENTALNA WERYFIKACJA TEORII TRK

W tym podrozdziale podam eksperymentalne fakty związane z weryfikacją teorii TRK. Do chwili obecnej obejmują one grupy metylowe  $\text{CH}_3$  oraz  $\text{CD}_3$ . Badania przeprowadzono zarówno w fazie ciekłej [19,39,41,42] jak i stałej [17,18,32]. Omówię je oddzielnie.

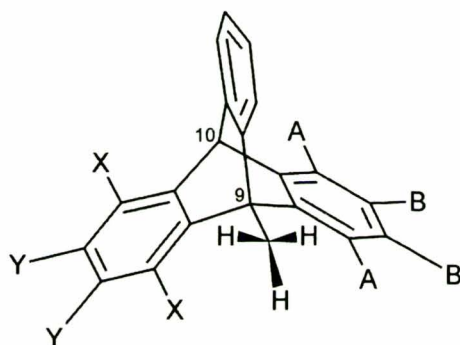
### II.2.1 Badania w fazie ciekłej

Badanie dynamiki grupy metylowej w cieczach metodą kształtu linii NMR jest ograniczone do specyficznej klasy związków [39,43]. Powodem tego jest fakt, iż w ogromnej większości przypadków grupy metylowe mają niską barierę rotacji, czyli dynamikę zbyt szybką, aby można było badać ją w cieczach tą metodą. Dla układów o wyższych barierach rotacji, obniżanie temperatury do zakresu, w którym procesy



dynamiczne są na tyle powolne, aby można je badać w NMR nastęcza wiele problemów, zarówno związanych z aparaturą, jaki i z fizykochemicznymi właściwościami rozpuszczalnika oraz substancji badanej. Dobrym tego przykładem jest 9-metylotryptochinon, w którym dynamiki grupy  $\text{CH}_3$  ostatecznie nie udało się zinterpretować w pełni ilościowo, a oszacowana bariera rotacji grupy  $\text{CHD}_2$  w odpowiednim izotopomerze wynosi około 30 kJ/mol [44].

Ostatecznie dopiero prace Oki i współpracowników rzuciły głębsze spojrzenie na obraz dynamiki grupy metylowej w cieczerwj spektroskopii NMR [43,45,46]. Przeprowadzili oni szereg badań dla odpowiednich metylopochwodnych tryptycenu (rysunek (II.2.1-4)).



Rysunek II.2.1-4. Szkielet pochownych 9-metylotryptycenu (lub 9,10-dimetylotryptycenu w przypadku obecności grupy  $\text{CH}_3$  również w pozycji 10). W przypadku  $\text{A}=\text{B}=\text{H}$  protony zahamowanej grupy  $\text{CH}_3$  tworzą układ spinowy  $\text{A}_2\text{B}$ .

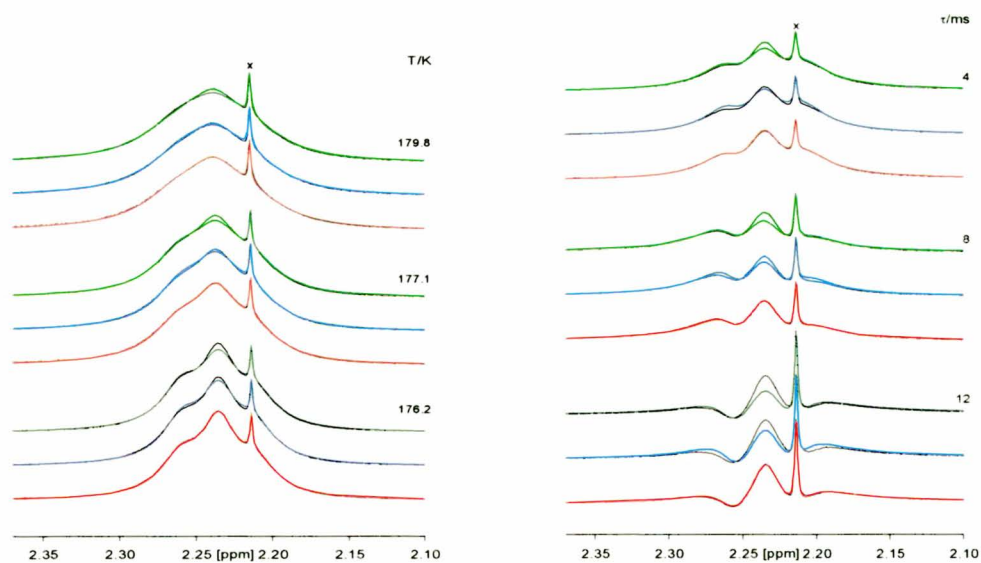
Z uwagi na ich specyficzną budowę, bariera rotacji grupy metylowej w tej klasie związków jest nie tylko bardzo wysoka (najwyższa odnotowana do tej pory wynosi około 52 kJ/mol) [45,47], ale może być modyfikowana przez dobór odpowiednich podstawników w pozycjach, *peri* (na rysunku (II.2.1-4) odpowiednio A lub X).

Wspomniane badania dynamiki grupy metylowej prowadzone były w ramach standardowej teorii AB [14,15], w której grupa  $\text{CH}_3$  jest traktowana w sposób klasyczny. Warto nadmienić, iż dla modelu AB nie było wówczas alternatywy; rozbieżności między widmami eksperymentalnymi a teoretycznymi nie były komentowane. Realna alternatywa dla modelu AB pojawiła się dopiero wraz z opublikowaniem teorii TRK [16], traktującej grupę metylową w sposób w pełni kwantowy. Wraz z pojawieniem się tej teorii, wystąpiła konieczność jej eksperymentalnej weryfikacji. W cieczerwj

spektroskopii NMR metylowe pochodne tryptyceniów były jedynymi dostępnymi i dogodnymi to tego celu związkami modelowymi. W układzie ciekłym, teoria TRK została po raz pierwszy potwierdzona przez Bernatowicza i Szymańskiego dla 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycenu (**TBMT**) [19]. Dalsze badania tego zjawiska w cieczach zostały podjęte przez Czerskiego i Szymańskiego [39,41,42,47].

Autorzy ci przebadali szereg pochodnych metylowych tryptyceniów [39,47], w których, podobnie jak w **TBMT**, w niskich temperaturach, protony metylowe tworzą układ spinowy  $A_2B$  opisywany za pomocą dwóch częstości Larmora  $\nu_a$ ,  $\nu_b$  oraz jednej stałej sprzężenia spin-spin  $^2J_{(H,H)}$ ; dalej oznaczanej  $J$ . Wybór pochodnych o względnie wysokiej symetrii pozwala zminimalizować ilość parametrów dopasowywanych w procesie analizy kształtu widma metodą najmniejszych kwadratów, przez co otrzymane wyniki są bardziej wiarygodne. W badaniach wykorzystano nie tylko zwykłe widma  $^1H$  NMR, lecz z powodów, które wymieniłem w podrozdziale II.1.5, także widma echa CP.

Kluczowe wyniki otrzymane przez powyższych autorów przedstawię na przykładzie 1,4-dibromo-9-metylotryptycenu (**DBMT**) [39,47], poruszając dodatkowo kwestię zależności temperaturowej stałej  $J$ . W standardowym postępowaniu (Oki) [45,46] zakłada się niezmienność  $J$  z temperaturą, a wartość  $J$  wyznacza się z widma zmierzonego w najniższej możliwej do osiągnięcia temperaturze. Przykładowe widma protonów metylowych w **DBMT**, zależne od temperatury, oraz serie widm echa, zmierzone w warunkach powolnej wymiany, przedstawia rysunek (II.2.1-5) [47].



a)

b)

Rysunek II.2.1-5 a) Standardowe widma **DBMT** (linie czarne), w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi „najlepszego” dopasowania równania AB z niezmienną stałą  $J=12,42$  Hz (górne wykresy - linie zielone), równania AB z dopasowywaną stałą  $J$  (środkowe wykresy – linie niebieskie) oraz równania TRK z dopasowywaną stałą  $J$  (dolne wykresy – linie czerwone). b) Serie widm echa CP dla **DBMT** (linie czarne) w temperaturze 176,2 K, w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi „najlepszego” dopasowania równania AB z niezmienną stałą  $J=12,42$  Hz (górne wykresy - linie zielone), równania AB z dopasowywaną stałą  $J$  (środkowe wykresy, – linie niebieskie) oraz równania TRK z dopasowywaną stałą  $J$  (dolne wykresy – linie czerwone)

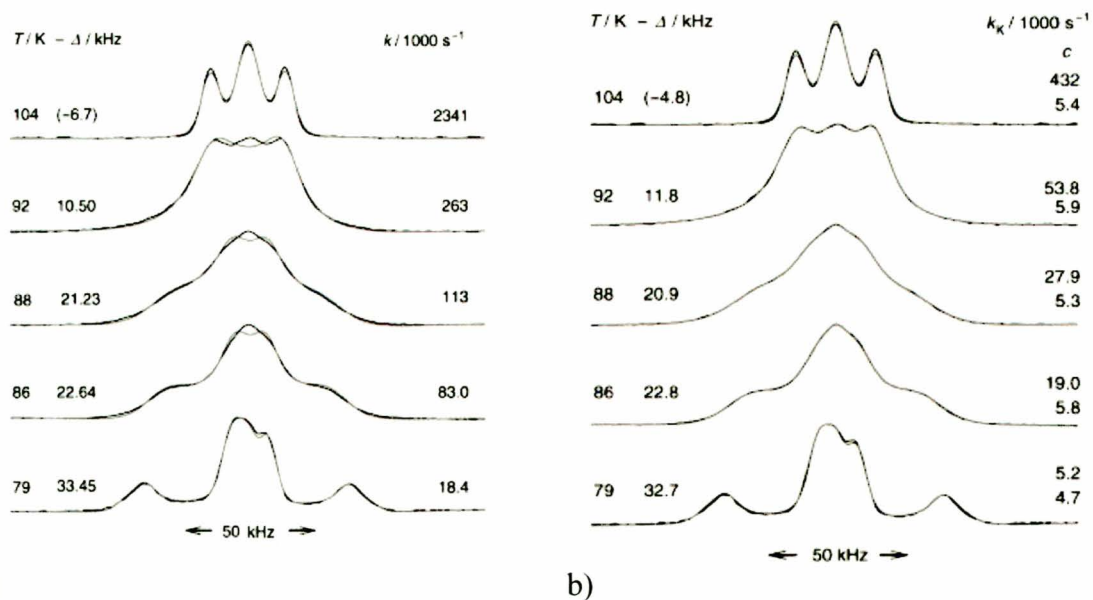
W przypadku **DBMT** analizy widm z użyciem modelu AB, przy założeniu niezmienności  $J$  z temperaturą, nie są w stanie dokładnie odtworzyć widm eksperymentalnych, zarówno standardowych jak i widm echa. Uwzględnienie możliwości zmian  $J$  z temperaturą nieco poprawia odtwarzalność zwykłych widm, jednak w przypadku widm echa CP model AB pozostaje nadal rażąco niedokładny. Natomiast w modelu TRK, zarówno widma standardowe jak i widma echa CP mogą być dobrze odtworzone w obydwu wariantach: ze stałą  $J$  niezależną lub zależną od temperatury. Wartości współczynnika  $c$  w pierwszym wariantcie przewyższają 1,30, a w drugim zmniejszają się ze wzrostem temperatury od wartości 1,28 w 176 K do 1,22 w 181 K, przy czym w tym drugim wariantcie zoptymalizowane wartości  $J$  również maleją ze wzrostem temperatury. Ostatecznie jednak autorzy dochodzą do wniosku, iż w **DBMT**

zmiana wartości  $J$  z temperaturą jest efektem fizycznym, bo w przypadku innej pochodnej, 1,2,3,4-tetrachloro-9-metylotryptycenu [42,47], zmiany takie bezspornie zachodzą. Arrheniusa energia aktywacji wyznaczona dla stałej  $k_K$  w **DBMT** wynosi 38.7 kJ/mol a średni współczynnik nieklasyczości osiąga wartość 1,25 i dla tego związku jest on najwyższy w całej klasie dotychczas przebadanych tryptyceniów.

## II.2.2 Badania w ciele stałym

Pierwsza w ogóle próba weryfikacji teorii TRK została przeprowadzona w spektroskopii NMR ciała stałego, dla monokryształu kwasu acetylosalicylowego- $d_3$  [17]. Wykazano, iż w temperaturach kriogenicznych dynamika grupy  $CD_3$  w tym układzie jest wysoce nieklasyczna i proces ten nie może być opisany za pomocą modelu AB z jedną stałą szybkości. Natomiast w modelu TRK widma eksperymentalne udało się odtworzyć w sposób perfekcyjny. Dla związku tego współczynnik nieklasyczości  $c$  maleje wraz z temperaturą, od wartości około 2 w temp. 28 K, do 0,7 w 34 K.

Kolejnym, spektakularnym sukcesem teorii TRK zakończyły się badania NMR grupy  $CH_3$  w kryształach molekularnym selektywnie deuterowanym kwasu metylomalonowego  $CDCH_3-(COOD)_2$  [18]. Jak pokazano w tej pracy (powstałej przy moim współudziale, o czym napiszę w części poświęconej badaniom własnym), klasyczny model z jedną stałą szybkości nie jest stanie w zadowalający sposób odtworzyć widm eksperymentalnych (rysunek (II.2.2-6a)). Natomiast model TRK odtwarza powyższe widma w sposób niemalże idealny (rysunek (II.2.2-6b)). Współczynnik nieklasyczości, w przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, nie wykazuje monotonicznego spadku ze wzrostem temperatury i jest zaskakująco wysoki, gdyż w całym badanym zakresie temperatur oscyluje wokół wartości średniej równej 5.4. Jest to najwyższa odnotowana dotychczas wartość tego współczynnika.



Rysunek II.2.2-6. a) Widma eksperymentalne (linia czarna) z nałożonymi widmami najlepszego „dopasowania” (linia szara) obliczonymi zgodnie z klasycznym modelem AB. b) Widma eksperymentalne (linia czarna) z nałożonymi widmami najlepszego „dopasowania” (linia szara) obliczonymi zgodnie z modelem TRK. Symbol  $\Delta$  oznacza optymalne wartości sprzężenia Heisenberga, wyrażone w kHz.

### II.3 TEORIA KSZTAŁTU LINII NMR DLA ROTATORA N-KROTNEGO

W tym podrozdziale postaram się przedstawić uogólnienie teorii TRK dla rotatorów o krotnościach większych niż 3. Ponieważ jednak schemat postępowania prowadzący do ostatecznego równania jest podobny do schematu zastosowanego dla rotatora 3-krotnego (podrozdziały II.1.4 i II.1.5), elementy tego opisu przedstawię jedynie w sposób bardzo ogólny. Szczegóły tego postępowania podane są w pracach [20,21], których jestem współautorem.

Mianowicie, podobnie jak dla rotatora 3-krotnego, funkcje rotacyjne wyższych rotatorów muszą się transformować według odpowiednich reprezentacji nieprzywiedlnych grupy punktowej, do której należy rotator; są to grupy symetrii  $C_N$ , gdzie  $N=3, \dots, 7$  (tabela (II.3-1)).

Tabela II.3-1. Skrócona tablica charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grup  $C_N = \{C_N^k, k=0,1,\dots,N-1\}$ ,  $N=3,\dots,7$ , jako potęg generatorów,  $e^{2\pi im/N}$ , gdzie  $m=0,1,\dots,N-1$ .  $\chi(m)$  -  $m$ -ta reprezentacja nieprzywiedlna grupy  $C_N$ ,  $\chi_\gamma(C_N^k)$  – charakter reprezentacji nieprzywiedlnej dla operacji symetrii  $C_N^k$ .

$m$	$\chi(m)^a$	$\chi_\gamma(C_3^k)$	$\chi(m)^a$	$\chi_\gamma(C_4^k)$	$\chi(m)^a$	$\chi_\gamma(C_5^k)$	$\chi(m)^a$	$\chi_\gamma(C_6^k)$	$\chi(m)^a$	$\chi_\gamma(C_7^k)$
0	$A$	$1^k$	$A$	$1^k$	$A$	$1^k$	$A$	$1^k$	$A$	$1^k$
1	$E_a$	$e^{2k\pi/3}$	$E_a$	$i^k$	$E_a$	$e^{2k\pi/5}$	$E_a$	$e^{k\pi/3}$	$E_a$	$e^{2k\pi/7}$
2	$E_b$	$e^{4k\pi/3}$	$B$	$-1^k$	$E_{a'}$	$e^{4k\pi/5}$	$E_{a'}$	$e^{2k\pi/3}$	$E_{a'}$	$e^{4k\pi/7}$
3			$E_b$	$-i^k$	$E_{b'}$	$e^{6k\pi/5}$	$B$	$-1^k$	$E_{a''}$	$e^{6k\pi/7}$
4					$E_b$	$e^{8k\pi/5}$	$E_{b'}$	$e^{4k\pi/3}$	$E_{b''}$	$e^{8k\pi/7}$
5							$E_b$	$e^{5k\pi/3}$	$E_{b'}$	$e^{10k\pi/7}$
6									$E_b$	$e^{12k\pi/7}$

<sup>a</sup>symbol reprezentacji nieprzywiedlonej w/g nomenklatury Schoenflies'a

Jak bezpośrednio wynika z danych tabeli (II.3-1), dla rotorów o wyższej krotności procesy relaksacji wibracyjnej interesujące z punktu widzenia spektroskopii NMR są bardziej skomplikowane niż w przypadku rotatora 3-krotnego. W tym ostatnim przypadku procesy te można było scharakteryzować z pomocą tylko dwóch stałych szybkości i jednej częstości tunelowania (związanych z parami symetrii ( $A, E_a$ ) oraz ( $E_a, E_b$ )). W przypadku rotorów  $N > 3$ -krotnych ilość parametrów opisujących ewolucję odpowiednich koherencji spinowo-przestrzennych jest większa i szybko rośnie ze wzrostem  $N$ . Jednak również i w tych przypadkach jest ona mniejsza niż wynikałoby to z ilości możliwych par symetrii, równej  $N(N-1)/2$ . Minimalny zbiór parametrów TRK dla poszczególnych krotności  $N$  podany jest w kolumnach 2 i 3 tabeli (II.3-2). Wszystkie te parametry wchodzi do ostatecznego równania kształtu linii NMR.

Tabela II.3-2. Stałe szybkości (klasyczne i kwantowe) charakteryzujące proces rotacji rotatorów  $N$ -krotnych .

$N$	Niezależne kwantowe stałe szybkości	Niezależne uogólnione stałe sprzężenia Heisenberga	Układ wartości stałych kwantowych odtwarzający model przeskoków	Klasyczne stałe szybkości $k_m$ dla bezpośrednich przeskoków ponad $m$ maksimami potencjału torsyjnego ( $k_m = k_{N-m}$ )
3	$k_{AEa}$	$\Delta_{AEa}$	$k$	$k_1=k$
	$k_{EaEb}$	0	$k$	
4	$k_{AEa}$	$\Delta_{AEa}$	$k(1+a_1)$	$k_1=k$
	$k_{AB}$	$\Delta_{AB}$	$k$	$k_2=k(1+2a_1)$
	$k_{EaB}$	$\Delta_{EaB}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{EaEb}$	0	$k$	
5	$k_{AEa}$	$\Delta_{AEa}$	$k(1+a_1)$	$k_1=k(1-2a_1\cos(2\pi/5))$
	$k_{AEa'}$	$\Delta_{AEa'}$	$k$	$k_2=k(1+2a_1\cos(\pi/5))$
	$k_{EaEa'}$	$\Delta_{EaEa'}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{EaEb'}$	$\Delta_{EaEb'}$	$k$	
	$k_{EaEb}$	0	$k$	
	$k_{Ea'Eb'}$	0	$k(1+a_1)$	
6	$k_{AEa}$	$\Delta_{AEa}$	$k(1+a_1)$	$k_1=k(1-a_1+a_2)$
	$k_{AEa'}$	$\Delta_{AEa'}$	$k$	$k_2=k(1+a_1-a_2)$
	$k_{AB}$	$\Delta_{AB}$	$k(1+a_2)$	$k_3=k(1+2a_1+a_2)$
	$k_{EaEa'}$	$\Delta_{EaEa'}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{EaB}$	$\Delta_{EaB}$	$k$	
	$k_{EaEb'}$	$\Delta_{EaEb'}$	$k(1+a_2)$	

	$k_{EaEb}$	0	$k$	
	$k_{Ea'B}$	$\Delta_{Ea'B}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{Ea'Eb'}$	0	$k$	
7	$k_{AEa}$	$\Delta_{AEa}$	$k(1+a_1)$	$k_1=k\{1+2a_1[\cos(\pi/7)+\cos(3\pi/7)]+2a_2[\cos(3\pi/7)-2\cos(2\pi/7)]\}$
	$k_{AEa'}$	$\Delta_{AEa'}$	$k(1+2a_2)$	$k_2=k\{1+2a_1[\cos(3\pi/7)-\cos(2\pi/7)]+2a_2[2\cos(\pi/7)-\cos(2\pi/7)]\}$
	$k_{AEa''}$	$\Delta_{AEa''}$	$k(1+a_1+a_2)$	$k_3=k\{1+2a_1[\cos(\pi/7)-\cos(2\pi/7)]+2a_2[\cos(\pi/7)+2\cos(2\pi/7)]\}$
	$k_{EaEa'}$	$\Delta_{EaEa'}$	$k(1+2a_2)$	
	$k_{EaEa''}$	$\Delta_{EaEa''}$	$k(1+a_1+a_2)$	
	$k_{EaEb''}$	$\Delta_{EaEb''}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{EaEb'}$	$\Delta_{EaEb'}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{EaEb}$	0	$k(1+2a_2)$	
	$k_{Ea'Ea''}$	$\Delta_{Ea'Ea''}$	$k(1+a_1)$	
	$k_{Ea'Eb''}$	$\Delta_{Ea'Eb''}$	$k(1+a_1+a_2)$	
	$k_{Ea'Eb'}$	0	$k(1+a_1+a_2)$	
	$k_{Ea''Eb''}$	0	$k(1+2a_2)$	

Na przykład, dla  $N=4$  procesy ewolucji interesujących koherencji są w pełni scharakteryzowane przez cztery stałe szybkości związane z parami następujących symetrii  $k_{AEa}$  -  $(A, E_a)$ ,  $k_{AB}$  -  $(A, B)$ ,  $k_{EaB}$  -  $(E_a, B)$  i  $k_{EaEb}$  ( $E_a, E_b$ ) oraz trzy częstotliwości tunelowania (odpowiedniki wielkości  $\Delta$  dla rotatora 3-krotnego), związane z parami „niekramersowskimi”  $\Delta_{AEa}$  -  $(A, E_a)$ ,  $\Delta_{AB}$  -  $(A, B)$  i  $\Delta_{EaB}$  -  $(E_a, B)$ .



Nie trzeba przypominać, że tak, jak w przypadku rotatora 3-krotnego, całkowita funkcja falowa rotatora, opisująca zmienne spinowe oraz przestrzenne, musi spełniać zasadę Pauliego. W przypadku  $N > 3$  (oraz  $N = 2$ ) korelacje spinowo-przestrzenne dla niektórych typów symetrii są różne dla bozonów i fermionów, a relacje między nimi przedstawia tabela (II.3-3).

Tabela II.3-3. Korelacja między przestrzennymi ( $P$ ) oraz spinowymi ( $S$ ) stopniami swobody dla fermionów ( $F$ ) oraz bozonów ( $B$ ) w rotatorach  $C_3 - C_7$ .

$C_3$	P	A	$E_A$	$E_B$				
	S/F	A	$E_b$	$E_a$				
	S/B	A	$E_b$	$E_a$				
$C_4$	P	A	$E_a$	B	$E_b$			
	S/F	B	$E_a$	A	$E_b$			
	S/B	A	$E_b$	B	$E_a$			
$C_5$	P	A	$E_a$	$E_{a'}$	$E_{b'}$	$E_b$		
	S/F	A	$E_b$	$E_{b'}$	$E_{a'}$	$E_a$		
	S/B	A	$E_b$	$E_{b'}$	$E_{a'}$	$E_a$		
$C_6$	P	A	$E_a$	$E_{a'}$	B	$E_{b'}$	$E_b$	
	S/F	A	$E_a$	$E_{a'}$	A	$E_{b'}$	$E_b$	
	S/B	A	$E_b$	$E_{b'}$	B	$E_{a'}$	$E_a$	
$C_7$	P	A	$E_a$	$E_{a'}$	$E_{a''}$	$E_{b''}$	$E_{b'}$	$E_b$
	S/F	A	$E_b$	$E_{b'}$	$E_{b''}$	$E_{a''}$	$E_{a'}$	$E_a$
	S/B	A	$E_b$	$E_{b'}$	$E_{b''}$	$E_{a''}$	$E_{a'}$	$E_a$

W obecności pola magnetycznego, stosując odpowiedni schemat eliminacji zmiennych przestrzennych z całkowitego równania ruchu, podobnie jak w przypadku rotatora 3-krotnego [16,33] równanie kształtu linii NMR dla rotatora  $N$ -krotnego można ostatecznie przedstawić w przestrzeni spinowej, natomiast część przestrzenna będzie „ukryta” w występujących w tym równaniu parametrach TRK. Uogólnienie równania (II.1.4-31) dla rotatora o  $N$ -krotnej osi symetrii ma ostatecznie postać:

$$\frac{d\hat{\sigma}_s}{dt} = -i[\hat{H}_{nmr}, \hat{\sigma}_s] - \sum_{\gamma < \gamma'} \{i\Delta_{\gamma\gamma'} (\hat{Q}_\gamma \hat{\sigma}_s \hat{Q}_{\gamma'} - \hat{Q}_{\gamma'} \hat{\sigma}_s \hat{Q}_\gamma) + k_{\gamma\gamma'} [\hat{Q}_\gamma, [\hat{Q}_{\gamma'}, \hat{\sigma}_s]]\}, \quad (\text{II.3-39})$$

gdzie  $\hat{Q}_\gamma$  są to występujące w teorii grup punktowych, wzajemnie ortogonalne operatory projekcji. W naszym przypadku, dotyczącym operatorów cyklicznych permutacji spinów jądrowych,  $\hat{C}_N$ , projektory te mają postać:

$$\hat{Q}_\gamma = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{k=N-1} \chi_\gamma^* (C_N^k) (\hat{C}_N)^k, \quad (\text{II.3-40})$$

W równaniu (II.3-39) człony zależne od  $\Delta$  opisują uogólnione sprzężenia Heisenberga. Dla rotatorów masywnych o krotności większej niż 3, którymi będę się dalej zajmował, człony te można pominąć [21]. Oczywiście, równanie (II.3-39) obejmuje również przypadki rotatorów 2- i 3-krotnych. Identyczność równania (II.3-39) dla  $N=3$  z równaniem (II.1.4-31) można wykazać prostym, choć żmudnym rachunkiem.

Podobnie jak w przypadku rotatora 3-krotnego, przy spełnieniu określonych warunków część stochastyczna równania (II.3-39) ma swoją klasyczną granicę. Staje się ona wówczas równoważna wyrażeniu Alexandra-Binscha [14,15], opisującemu klasyczne przeskoki rotatora. Jednak sytuacja dla rotatorów o  $N>3$  jest nieco bardziej skomplikowana niż w przypadku  $N=3$ , co postaram się krótko przedstawić.

Mianowicie, w przypadku kiedy wszystkie stałe szybkości  $k_{\gamma\gamma'}$  są sobie równe równe, człon dyssypatywny równania (II.3-39) przyjmuje następującą postać:

$$\frac{d\hat{\sigma}_s}{dt} \Big|_{\text{klas, dyss}} = -\frac{k}{N} [(N-1)\hat{\sigma}_s - \sum_{j=1}^{j=N-1} \hat{C}_N^j \hat{\sigma}_s \hat{C}_N^{N-j}], \quad (\text{II.3-41})$$

co łatwo sprawdzić korzystając z zależności (II.3-40). Oznacza to, iż automatycznie przekształca się ono w równanie AB dla układu, w którym bezpośrednio przeskoki pomiędzy poszczególnymi minimami potencjału torsyjnego (równoważnymi orientacjami równowagowymi) zachodzą z równym prawdopodobieństwem, niezależnie od ilości oddzielających je maksimów potencjału, a proces ten odbywa się ze stałą szybkości  $k$ .

W hipotetycznym układzie „klasycznym”, w którym bezpośrednio przeskoki pomiędzy poszczególnymi minimami potencjału torsyjnego zachodzą z różnym prawdopodobieństwem, zależnie od ilości oddzielających je maksimów potencjału, wzór AB ma następującą postać:

$$\frac{d\hat{\sigma}_s}{dt} \Big|_{diss} = -\frac{1}{N} \left[ \sum_{j=1}^{j=N'} k_j (2\hat{\sigma}_s - \hat{C}_N^j \hat{\sigma}_s \hat{C}_N^{N-j} - \hat{C}_N^{N-j} \hat{\sigma}_s \hat{C}_N^j) \right] + \lambda_N k_N \left( \hat{\sigma}_s - \hat{C}_N^{\frac{N}{2}} \hat{\sigma}_s \hat{C}_N^{\frac{N}{2}} \right), \quad (\text{II.3-42})$$

gdzie  $N'$  jest równe  $N/2-1$  dla  $N$  parzystych oraz  $(N-1)/2$  dla  $N$  nieparzystych, natomiast  $\lambda_N$  jest równe zero dla  $N$  nieparzystego i 1 dla  $N$  parzystego, a symbol  $k_j$  oznacza klasyczną stałą szybkości bezpośrednich przeskoków ponad  $j$  maksimumi potencjału. Podobnie jak poprzednio, wzór ten można otrzymać z członu dyssypatywnego ogólnego równania TRK,  $-\sum_{\gamma < \gamma'} k_{\gamma\gamma'} [\hat{Q}_\gamma, [\hat{Q}_{\gamma'}, \hat{\sigma}_s]]$ , przedstawiając ten ostatni jako kombinację liniową iloczynów operatorowych o postaci  $\hat{C}_N^j \hat{\sigma}_s \hat{C}_N^{j'}$  ze współczynnikami, które mają postać sum elementów typu  $k_{\gamma\gamma'} \chi_\gamma(C_N^j) \chi_{\gamma'}(C_N^{j'})$ , a następnie zażądać, aby sumy odpowiadające parom wskaźników  $j' \neq N-j$  zniknęły. Okazuje się, że dla każdego  $N$  ilość takich „znikających” par  $(j, j')$  jest taka sama, jak ilość niezależnych stałych kwantowych  $k_{\gamma\gamma'}$  wymienionych w 2 kolumnie tabeli (II.3-2) i jest równa  $m_N$ . Prowadzi to ostatecznie do jednorodnego układu równań liniowych o  $m_N$  niewiadomych, którymi są te niezależne stałe kwantowe  $k_{\gamma\gamma'}$ , a współczynnikami liczbowymi  $b_{(j'')(j\gamma\gamma')}$  są sumy iloczynów charakterów  $\chi_{\gamma''}(C_N^{j'}) \chi_{\gamma''}(C_N^{j'})$ , jednak tylko po takich parach symetrii  $(\gamma'', \gamma''')$ , dla których  $k_{\gamma''\gamma'''} = k_{\gamma\gamma'}$  (tabela (II.3-2)). Dla poszczególnych par  $(j, j')$  spełniających nierówność  $j' \neq N-j$ , równania te mają postać:

$$\sum_{\gamma, \gamma'} b_{(j'')(j\gamma\gamma')} k_{\gamma\gamma'} = 0, \quad (\text{II.3-43})$$

Z teorii jednorodnych układów równań liniowych wiadomo, iż rozwiązaniami takiego układu są wektory własne macierzy współczynników, związane z wartością własną 0, określone z dokładnością do współczynnika normalizacji. Bliższa analiza tego zagadnienia własnego prowadzi do wniosku, iż dla  $N=3, 4, 5$  i 7 kwadratowa,  $m_N$ -wymiarowa macierz współczynników  $b_{(j'')(j\gamma\gamma')}$  istotnie posiada zdegenerowaną wartość własną 0 o krotności  $M_N$ , równej odpowiednio 1, 2, 2, 3 i 3. Zgodnie z przewidywaniami, dla każdego  $N$  krotność  $M_N$  jest równa ilości potencjalnie różnych klasycznych stałych szybkości, możliwych do zdefiniowania dla rotatora  $N$ -krotnego, jeśli pamiętamy, że przeskokom ponad  $k$  oraz  $N-k$  maksimumi potencjału musimy przypisać tę samą stałą szybkości, bo jeden jest odwrotnością drugiego. Zatem żądanie,

aby człon dyssypatywny równania TRK (równanie (II.3-39)) przekształcił się w klasyczne równanie AB (równanie (II.3-42)) narzuca na wartości niezależnych stałych kwantowych warunki postaci  $k_{\gamma\gamma'} = k(1 + \text{liniowa kombinacja parametrów } a_1, \dots, a_{M(m-1)})$  o dowolnych wartościach parametrów  $a_i$  oraz  $k$ . Dla każdej z niezależnych stałych  $k_{\gamma\gamma'}$  współczynniki liczbowe tych kombinacji utworzone są z odpowiednich elementów wektorów własnych, związanych z wartością własną 0 macierzy współczynników  $b_{(j')(j'')}$ . Wyznaczono je w cytowanej pracy [20]. Podane są one w kolumnie 4 tabeli (II.3-2). Ostatecznie, opierając się na powyższych rozważaniach oraz założeniu, iż stałe szybkości przeskoiku ponad tą samą ilością maksimów potencjału zarówno w kierunku zgodnym jak i z przeciwnym do ruchu wskazówek zegara są sobie równe, możemy dostać analityczne wyrażenia na stałe klasyczne jako kombinacje stałych kwantowych spełniających „warunki klasyczności” (kolumna 5 tabeli (II.3-2)).

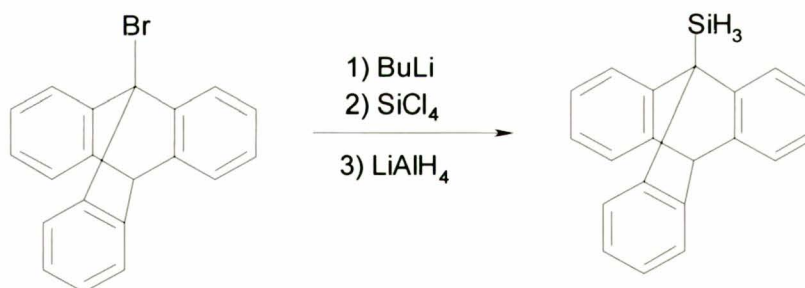
W tym miejscu chciałbym zakończyć dyskusję równania kształtu linii NMR dla rotatorów o krotności większej niż 3. Bliższą analizę kwantowego zjawiska rotacji (w szczególności modelowanie temperaturowych zależności kwantowych stałych szybkości) oraz jego klasycznej granicy dla rotatorów  $N > 3$  szczegółowo przedstawię w części dotyczącej moich własnych wyników. Przedstawię tam symulacje numeryczne pokazujące, iż dla rotatorów „masywnych” typu pierścienia benzenowego ze wzrostem siły oddziaływań z otoczeniem, czyli kąpielą termiczną, teoretyczne wartości kwantowych stałych szybkości samoistnie zbiegają do układu odpowiadającego granicy klasycznej, zdefiniowanej w tabeli (II.3-2). Dostrzeżenie takich prawidłowości w wynikach moich własnych symulacji temperaturowych zależności parametrów TRK jest jednym z istotnych osiągnięć mojej rozprawy, po części przedstawionych już w pracy [21]

## **II.4 GRUPA SILIOWA JAKO ZAHAMOWANY ROTATOR 3-KROTNY**

O eksperymentalnej weryfikacji teorii tłumionej rotacji kwantowej dla grupy metylowej mówiłem już w podrozdziale II.2 Powstaje naturalne pytanie o inne rotatory 3-krotne jako potencjalne modele do dalszych badań tego typu. Oczywiście wybór pada

na grupę silylową SiH<sub>3</sub> jako najbliższy analog grupy metylowej. Według mojej najlepszej wiedzy, do tej pory w literaturze brak jest doniesień na temat badania dynamiki grupy SiH<sub>3</sub> w spektroskopii NMR. Opisana w literaturze klasa związków z grupą SiH<sub>3</sub> jako podstawnikiem jest dosyć szeroka, jednak związki te nie wydają się interesujące z punktu widzenia badań NMR w cieczy. Brakuje przesłanek, aby przypuszczać, że w związkach tych dynamikę grupy SiH<sub>3</sub> uda się dostatecznie zahamować w eksperymentalnie dostępnych temperaturach. Podobnie jak w przypadku grupy metylowej w pochodnych tryptycenu, badanej w roztworach NMR, grupa SiH<sub>3</sub> musi charakteryzować się wysoką barierą rotacji. Wydawało mi się prawdopodobne, że tę pożądaną właściwość będą miały silylowe analogi wspomnianych pochodnych 9-metylotryptycenu [39,43,47]. Jediną zsyntetyzowaną do tej pory pochodną tego typu jest 9-sililotryptycenu [48]. Ze względu na symetrię jest ona jednak nieinteresująca dla moich celów, gdyż niezależnie od stanu dynamiki rotacyjnej grupy SiH<sub>3</sub> protony silylowe tworzą tu układ spinowy A<sub>3</sub> występujący w widmie jako ostry singlet.

Niestety, stosunkowo prosta metoda syntezy 9-sililotryptycenu [48], przedstawiona poniżej, okazała się całkowicie nieskuteczna w przypadku związków podstawionych w choćby jednej pozycji *peri*.



Rysunek II.4-7. Schemat syntezy 9-sililotryptycenu zaproponowany przez Bryndę [48].

Ostatecznie inne, bardziej skomplikowane metody syntezy związków z grupą SiH<sub>3</sub>, w szczególności te opisane w pracach [49,50] okazały się przydatne dla moich celów. Przedstawię je szczegółowo w części rozprawy dotyczącej wyników własnych.

### III BADANIA WŁASNE

#### III.1 CELE PRACY

Jak już wspomniałem wcześniej, do momentu podjęcia przeze mnie pracy nad doktoratem, badania zjawiska TRK ograniczały się do rotatora 3-krotnego. Dotyczyły one grup metylowych, zarówno w aspekcie teoretycznym [16] jak też eksperymentalnym [17,18,39], co bez wątpienia jest spowodowane faktem, iż badanie tego obiektu jest bardzo istotne dla chemii. Po zapoznaniu się z literaturą przedmiotu doszedłem do wniosku, iż badania tego zjawiska są raczej w fazie początkowej. Dlatego też uznałem, iż dalsze teoretyczne oraz eksperymentalne badania zjawiska TRK mogą okazać się niezwykle interesujące, szczególnie z punktu widzenia badań dynamiki innych obiektów niż grupa metylowa.

Niniejsza część mojej rozprawy przedstawia dwa zespoły zagadnień częściowo od siebie niezależne, w tym sensie, iż odpowiadające im fragmenty pracy mogą być czytane oddzielnie. Taki podział w pełni odzwierciedla chronologię prowadzonych przeze mnie badań. Na końcu okazało się jednak, że związek pomiędzy tymi zespołami zagadnień jest silniejszy, niż początkowo sądziłem.

Część pierwsza tej sekcji mojej rozprawy poświęcona jest teoretycznemu modelowaniu przebiegów temperaturowych parametrów TRK w kryształach molekularnych, przede wszystkim kwantowych stałych szybkości. Moim głównym celem było rozszerzenie na rotatory o praktycznie dowolnej krotności modelu wcześniej opracowanego przez Szymańskiego dla rotatorów 3-krotnych [16]. W przypadku rotatora 3-krotnego (grupy metylowej), wyniki moich symulacji skonfrontowałem z sukcesem z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi w innym laboratorium i opublikowanymi z błędną interpretacją [51]. W części tej badałem również, na podstawie teoretycznych symulacji, możliwość przyszłych obserwacji efektów TRK dla masywnych rotatorów typu pierścienia benzenowego, podejmując zarazem problem granicy klasycznej dla takich obiektów. Natomiast druga część wyników własnych poświęcona jest moim eksperymentalnym badaniom stosowalności modelu TRK w cieczonej spektroskopii NMR dla bliskiego analogu grupy metylowej, a mianowicie grupy sililowej  $\text{SiH}_3$ . Jak już

wspomniałem, badań zahamowanej rotacji tego obiektu wcześniej nie podjęto, nie tylko w kontekście kwantowym ale również w ramach standardowego modelu AB [14,15]. Dla zrealizowania tej części mojej pracy konieczna była synteza odpowiednich modeli - pochodnych 9-sililotryptycenu, które otrzymałem po raz pierwszy. Z tego też względu postaram się także przedstawić aspekt syntetyczny oraz pewne dość ciekawe właściwości fizyko-chemiczne, które bez wątpienia determinują dynamikę tego rotatora. Dla trzech takich pochodnych przeprowadziłem badania kształtu linii NMR odzwierciedlające postępujące hamowanie dynamiki grupy sililowej.

## **III.2 TEORETYCZNE SYMULACJE DYNAMIKI ROTATORÓW N-KROTNYCH. PROBLEM GRANICY KLASYCZNEJ**

### **III.2.1 Uogólniony model TRK**

Podobnie jak w przypadku rotatora 3-krotnego, całkowity hamiltonian układu możemy przedstawić jako sumę trzech części opisujących kolejno: rotator  $N$ -krotny, kąpiel termiczną oraz oddziaływanie rotatora z kąpielą termiczną. Oczywiście uogólnienie teorii TRK na rotatory o dowolnej krotności pociąga za sobą konieczność modyfikacji każdego z tych składników całkowitego hamiltonianu.

Mówiąc o rotatorze  $N$ -krotnym mamy zazwyczaj na myśli konkretny układ molekularny. Rotatorem 3-krotnym może być grupa  $\text{CH}_3$ , czy też układ aromatyczny, jakim jest kation cyklopropyliowy  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ . Natomiast przykładami rotatorów o wyższej krotności mogą być układy typu anionu cyklopentadienylowego -  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  ( $N=5$ ), benzenu -  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $N=6$ ), czy też kationu tropyliowego  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $N=7$ ). Struktury te rozpatrujemy jako części większych układów tworzących kryształy molekularne, jak na przykład grupa  $\text{CH}_3$  w kryształach kwasu metylomalonowego [18], czy benzen jako gość w kryształach kompleksu inkluzyjnego. W tym momencie szczegóły takie są nieistotne dla dalszych rozważań. Dużo bardziej kluczowa jest inna kwestia. Mianowicie, w przypadku rotatora 3-krotnego, jakim jest grupa  $\text{CH}_3$ , przybliżenie rotatora sztywnego, opisywanego jednym

stopniem swobody, okazało się być wystarczające, co niewątpliwie znacznie ułatwiło analizę problemu. Wydaje się również, iż dla pozostałych wyżej przedstawionych układów molekularnych, przybliżenie to jest w pełni uprawnione w temperaturach dostatecznie niskich. W takich warunkach dynamikę rotatora  $N$ -krotnego możemy opisać przy pomocy jednego stopnia swobody, którym jest kąt rotacji  $\varphi$ . Zatem człon energii kinetycznej w hamiltonianie dowolnego rotatora  $N$ -krotnego pozostaje bez zmian; jest taki sam jak dla rotatora 3-krotnego (oczywiście w zależności od typu rozpatrywanego układu molekularnego, zmianie ulega stała rotacyjna  $B$ , np. dla standardowej geometrii [52]  $C_6D_6$   $B \approx 0.079 \text{ cm}^{-1}$ , a dla  $C_6H_6$   $B \approx 0.095 \text{ cm}^{-1}$ ). Inaczej jest w przypadku członu energii potencjalnej. Człon ten jest opisywany przez wyrażenie  $\sum_k \frac{V_{Nk}}{2} [1 - \cos(Nk\varphi)]$ . W rozpatrywanych przeze mnie przypadkach ograniczać się będę tylko do pierwszego wyrazu w tym szeregu, to znaczy do  $k=1$ . Przy takim założeniu, ogólną postać hamiltonianu dla rotatora  $N$ -krotnego możemy przedstawić następującym wyrażeniem:

$$\hat{H} = -B \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{V_N}{2} [1 - \cos(N\varphi)], \quad (\text{III.2.1-44})$$

Nie będę tutaj szczegółowo dyskutował zagadnienia własnego hamiltonianu (III.2.1-44), gdyż opis ten można znaleźć w wielu podręcznikach mechaniki kwantowej [2]. Jednak dla przejrzystości wyводу muszę podać kilka podstawowych faktów dotyczących jakościowej analizy tego problemu, które wydają się istotne dla dalszych rozważań. Mianowicie równanie powyższe jest nieanalityczne, jednak bez większych trudności może być ono rozwiązane za pomocą metod numerycznych. Do tego celu dogodnie jest zastosować metodę wariacyjną, z bazą funkcyjną postaci:

$$e^{i(mN+s)\varphi}, \quad (\text{III.2.1-44a})$$

gdzie  $m = -M_{max}, \dots, -1, 0, 1, \dots, +M_{max}$ , a  $M_{max}$  to dowolna liczba naturalna określająca ilość funkcji bazy, natomiast  $s = 0, 1, \dots, (N-1)$  jest czynnikiem fazowym określającym typ symetrii w grupie  $C_N$ , według którego transformują się poszczególne funkcje bazy. Zatem dla określonego  $M_{max}$  mamy  $2M_{max}+1$  funkcji bazowych o symetrii  $s$ ; stąd całkowita ilość funkcji bazy dla rotatora  $N$ -krotnego jest równa  $N[2M_{max}+1]$ . Ostatecznie jednak, rozwiązania otrzymane za pomocą metody wariacyjnej (niezależnie od wybranej bazy funkcyjnej) muszą spełniać pewne ogólne zależności, które można podać korzystając z teorii grup. Mianowicie dla rotatora  $N$ -krotnego każdy poziom torsyjny składa się z  $N$



podpoziomów. Każdy z nich musi się transformować według innej reprezentacji nieprzywiedlnej grupy punktowej, do której należy rotator (dla wygody reprezentacje te są podane w tabeli (III.2.1-4)). W obrębie danego poziomu niektóre podpoziomy są zdegenerowane. Degeneracja ta, czyli degeneracja Kramersa, dotyczy poziomów transformujących się według reprezentacji nieprzywiedlnych typu  $E$ , występujących we wzajemnie sprzężonych parach  $E_a$  i  $E_b$ ,  $E_a'$  i  $E_b'$ , itd. Może być ona zniesiona w silnym polu magnetycznym; pola stosowane w spektroskopii NMR są zbyt słabe, aby spowodowane nimi zróżnicowanie energii par kramersowskich było mierzalne w spektroskopii NMR. Dodatkowo może wystąpić również degeneracja przypadkowa. W zależności od rozpatrywanego układu molekularnego, może się nawet zdarzyć, iż wszystkie podpoziomy danego poziomu torsyjnego mogą mieć taką samą energię (oczywiście z dokładnością wynikającą z obliczeń numerycznych).

Tabela III.2.1-4. Typy symetrii, według których transformują się podpoziomy torsyjne dla rotatorów o symetrii od  $C_3$  do  $C_7$ , oraz odpowiadające im wartości indeksu  $s$  w wykładnikach funkcji bazowych w równaniu (III.2.1-44a); zdegenerowane pary Kramersa podane są w nawiasach.

$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$
$A-(0)$	$A-(0)$	$A-(0)$	$A-(0)$	$A-(0)$
$(E_a, E_b) - (1,2)$	$B-(2)$	$(E_a, E_b) - (1,4)$	$B-(3)$	$(E_a, E_b) - (1,6)$
	$(E_a, E_b) - (1,3)$	$(E_a', E_b') - (2,3)$	$(E_a, E_b) - (1,5)$	$(E_a', E_b') - (2,5)$
			$(E_a', E_b') - (2,4)$	$(E_a'', E_b'') - (3,4)$

W sposób naturalny modyfikacja hamiltonianu rotatora, a właściwie tylko członu energii potencjalnej, pociąga za sobą również zmianę tej części hamiltonianu całkowitego, która opisuje oddziaływanie rotator-kąpiel termiczna (rysunek (II.1.2-1)).

Ostatecznie dla przypadku rotatora  $N$ -krotnego w potencjale  $\frac{V_N}{2} [1 - \cos(N\phi)]$  człon ten ma następującą postać:

$$\hat{\beta}_{cN} \cos(N\phi) + \hat{\beta}_{sN} \sin(N\phi), \quad (\text{III.2.1-45})$$

gdzie  $\hat{\beta}_c$  i  $\hat{\beta}_s$  to operatory zależne jedynie od stopni swobody kąpeli termicznej - współrzędnych poszczególnych oscylatorów wchodzących w jej skład (patrz równanie

(II.1.3-18)), oraz dalsza część niniejszej dyskusji). Są one zdefiniowane tak samo jak dla rotatora 3-krotnego, równania (II.1.3-20a, II.1.3-20b). Interpretacja wpływu hamiltonianu w równaniu (III.2.1-45) na ewolucję rotatora jest identyczna jak w przypadku hamiltonianu z równania (II.1.3-19). Mianowicie, przedstawiony w reprezentacji oddziaływań staje się on źródłem fluktuacji w czasie potencjału torsyjnego rotatora (oczywiście tym razem zakłócany potencjał jest  $N$ -jamowy). Podobnie jak dla rotatora 3-krotnego, w przypadku rotatorów  $N > 3$ -krotnych oddziaływania zależne od spinu jądrowego są znikomo małe w stosunku do zaburzeń potencjału, więc ostatecznie mogą one być pominięte w dalszych rozważaniach.

W tym momencie chciałbym przejść do dyskusji ostatniego członu w całkowitym hamiltonianie - kąpieli termicznej. Niewątpliwie jest to najbardziej newralgiczny punkt teorii TRK; jego właściwy opis wydaje się być decydujący w poprawnym opisie dynamiki. Z tego też względu postaram się przedyskutować go bardziej szczegółowo.

Problem modelowania kąpieli termicznej w fazie stałej badany jest od dość dawna [30]. W szczególności podejmowany on był w kontekście interpretacji eksperymentów INS [28,29], gdzie wyjątkowo dobrze funkcjonującym schematem okazał się być model kąpieli fononowej [30]. Model ten został z powodzeniem zaimplementowany przez Szymańskiego w teorii TRK [16]. W modelu kąpieli fononowej, z którą oddziałuje rotator, jest ona przedstawiana jako zbiór oscylatorów harmoniczych; dodatkowo zakłada się, iż nie są one ze sobą sprzężone. Hamiltonian takiego układu został podany w podrozdziale II.1.3 (równanie (II.1.3-18)). Postać tego hamiltonianu jest niezależna od krotności rotatora oraz pozostałych jego parametrów, jak na przykład stała rotacyjna, czy też potencjału, w którym jest umieszczony rotator. Jest to dla mnie korzystna okoliczność. Mianowicie, do określenia gęstości spektralnych dla oddziaływań kąpieli z obiektami kwantowymi o charakterze podobnym do rotatora 3-krotnego mogłem zastosować taki sam schemat postępowania, jak w tym ostatnim przypadku [16]. Ponieważ dobór odpowiednich parametrów gęstości spektralnej dla przypadku kryształów molekularnych stanowi jeden z problemów podejmowanych w mojej pracy, postaram się krótko przedstawić to zagadnienie. Ograniczę się jednak do podania kluczowych wyrażeń, gdyż szczegółowe uzasadnienia poszczególnych przybliżeń czynionych w tym schemacie można znaleźć w wielu publikacjach oraz pracach monograficznych [22,28,29,30].

Przede wszystkim, aby wyrażenie na gęstość spektralną było analityczne, zakłada

się, że współczynnik  $\lambda_{xk}$  w równaniach (II.1.3-20a, II.1.3-20b) opisujący wpływ przemieszczenia współrzędnej  $X_k$  (k-tego) oscylatora kapieli na potencjał torsyjny rotatora, zależy tylko od częstotliwości tego oscylatora, a nie od charakteru jego współrzędnej. Podstawiając w równaniach (II.1.3-20a, II.1.3-20b) w miejsce dyskretnych wielkości  $\lambda_{xk}$  wielkości  $\lambda_x(\omega)$  i sumując dla każdej wartości  $\omega$  po zbiorze tylko tych oscylatorów, które są scharakteryzowane tą właśnie częstotliwością (a ściślej, częstotliwościami w wąskim przedziale wokół  $\omega$ ), po skomplikowanych, ale standardowych przekształceniach dochodzi się do równania:

$$J_x(\omega) = \frac{\pi\lambda_x^2(\omega)D(|\omega|)}{\hbar\omega[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]}, \quad (\text{III.2.1-46})$$

gdzie funkcja  $D(|\omega|)$  opisuje gęstość oscylatorów o częstotliwości  $|\omega|$ . Warto tutaj podkreślić, iż dla tak obliczonej gęstości spektralnej spełniony jest związek (II.1.3-12), który ma kluczowe znaczenie w teorii TRK. Oczywiście wyrażenie (III.2.1-46) jest bardzo ogólne i w celu włączenia go w sposób praktyczny do schematu TRK należy założyć określoną postać  $D(|\omega|)$  oraz  $\lambda_x$ .

W omawianej pracy [16] przyjęto funkcję  $D(|\omega|) = C\omega^2 \exp(-|\omega|/\omega_c)$  zgodną z modelem Debye'a [53] dla częstości oscylatorów kapieli w pobliżu zera; dla częstości wyższych, które mogą dotyczyć nie tyle drgań sieci krystalicznej, co rozmaitych drgań wewnątrz-molekularnych, rozkład oscylatorów spada eksponencjalnie. Spadek ten następuje po przekroczeniu pewnej częstości granicznej  $\omega_c$ . Ponadto, należy znać postać funkcyjną  $\lambda_x$ . W przedziale częstości interesujących z punktu widzenia teorii TRK można przyjąć, iż  $\lambda_x$  nie zależy od częstości. Ostatecznie, jak zostało to pokazane w pracy [16], dochodzimy do ostatecznego wyrażenia na gęstość spektralną:

$$J_x(\omega) = \frac{2\pi\bar{f}_x^2 \omega \exp(-|\omega|/\omega_c)}{\omega_c^2 [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]}, \quad (\text{III.2.1-47})$$

gdzie parametr  $\bar{f}_x$ , wyrażony jest w jednostkach częstości kołowej, jest to odpowiednio przeskalowany współczynnik  $\lambda_x$ , a mianowicie

$$\bar{f}_x = \lambda_x \sqrt{\hbar S / 2\omega_c}, \quad (\text{III.2.1-47a})$$

gdzie  $S$  jest współczynnikiem normalizującym rozkład gęstości oscylatorów:

$$S = \int_0^{\infty} C\omega^2 \exp(-|\omega|/\omega_c) d\omega, \quad (\text{III.2.1-47b})$$

Poprzez włączenie go do definicji  $\bar{f}_x$  redukuje się liczbę swobodnych parametrów modelu, bo nie trzeba już zakładać wartości  $C$ . Współczynnik  $\bar{f}_x$  dla części związanej z  $\beta_c \cos(N\varphi)$ , gdzie  $x=c$ , oraz dla części związanej z  $\beta_s \sin(N\varphi)$ , gdzie  $x=s$ , (patrz równanie (III.2.1-45)) może mieć różne wartości. Szczegóły dotyczące wyboru wartości liczbowych parametrów  $\bar{f}_x$ , (dla  $x=s$  i  $x=c$ ) i  $\omega_c$ , oraz ich wpływu na charakter dynamiki rotatora  $N$ -krotnego będą podane w następnych podrozdziałach, gdzie skupię się już na konkretnych przykładach.

Na zakończenie tego fragmentu chciałbym zwrócić uwagę na pewien istotny element. Mianowicie, jeśli chcemy teoretycznie opisać dynamikę rotatora w cieczy, musimy zmienić postać gęstości spektralnej (i odpowiednio hamiltonianu kąpieli termicznej), nie wydaje się bowiem, aby model fononowy, dobrze sprawdzający się w ciele stałym [30], można było w łatwy sposób przenieść do fazy ciekłej, gdzie zagadnienie to jest wciąż słabo poznane [22]. Moje symulacje będą dotyczyły tylko fazy stałej (w szczególności kryształów molekularnych) i dlatego zagadnienia gęstości spektralnej w cieczy nie będę dalej dyskutował.

Mając zdefiniowaną postać hamiltonianu dla dowolnego rotatora  $N$ -krotnego, chciałbym przejść do analizy ogólnego równania ruchu  $L$ - $vN$  dla dowolnego rotatora  $N$ -krotnego, przy uwzględnieniu dodatkowych elementów macierzowych, związanych z przejściami między sąsiednimi poziomami torsyjnymi. Równanie zawierające te elementy będę nazywał pełnym równaniem  $L$ - $vN$ , w odróżnieniu od jego uproszczonej wersji, w dodatku ograniczonej do przypadku rotatora 3-krotnego, omawianej w części II. Oba równania wykazują wiele podobieństw. Jednym z nich, najbardziej istotnym z punktu widzenia dalszej analizy, jest fakt, iż całkowite zagadnienie  $L$ - $vN$  możemy nadal rozpatrywać oddzielnie dla każdej z par symetrii (patrz podrozdział II.1.3), bo w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego podział równania na niezależne bloki nadal występuje. Oczywiście dla rotatora o określonej krotności możemy się ograniczyć do pewnego zbioru minimalnego tych par. Zagadnienie to zostało częściowo poruszone podczas dyskusji równania kształtu linii NMR dla rotatora  $N$ -krotnego ( $N > 3$ ). Dla ułatwienia dalszego wywodu, ten minimalny zbiór par homogenicznych oraz heterogenicznych przedstawiam w tabeli (III.2.1-5) w dogodniejszym ujęciu niż w tabeli (II.3-2). Dodatkowo, dla wygody postanowiłem wprowadzić dodatkowy podział dla par heterogenicznych, które podzieliłem na pary kramersowskie, oraz „tunelowe” związane

z możliwymi rozszczepieniami tunelowymi poziomów torsyjnych.

Tabela III.2.1-5. Minimalne zbiory par symetrii, określające właściwości pełnego równania ruchu L-vN dla rotatorów  $N$ -krotnych.

Krotność rotatora	3	4	5	6	7
Pary homogeniczne	$(A,A),$ $(E_a,E_a)$	$(A,A),$ $(B,B),$ $(E_a,E_a)$	$(A,A),$ $(E_a,E_a),$ $(E_a',E_a')$	$(A,A),$ $(B,B),$ $(E_a,E_a),$ $(E_a',E_a')$	$(A,A),$ $(E_a,E_a),$ $(E_a',E_a'),$ $(E_a'',E_a'')$
Pary heterogeniczne tunelowe	$(A,E_a)$	$(A,E_a),$ $(A,B),$ $(E_a,B)$	$(A,E_a),$ $(A,E_a'),$ $(E_a,E_a'),$ $(E_a,E_b')$	$(A,E_a),$ $(A,E_a'),$ $(A,B),$ $(E_a,E_a'),$ $(E_a,B),$ $(E_a,E_b'),$ $(E_a',B)$	$(A,E_a),$ $(A,E_a'),$ $(A,E_a''),$ $(E_a,E_a'),$ $(E_a,E_a''),$ $(E_a,E_b''),$ $(E_a,E_b'),$ $(E_a'E_a''),$ $(E_a'E_b'')$
Pary heterogeniczne kramersowskie	$(E_a,E_b)$	$(E_a,E_b)$	$(E_a,E_b),$ $(E_a',E_b')$	$(E_a,E_b),$ $(E_a',E_b')$	$(E_a,E_b),$ $(E_a',E_b'),$ $(E_a'',E_b'')$

Od tego momentu równania L-vN nie będę analizował w całości, lecz tylko w odniesieniu do wybranego bloku, związanego z konkretną parą symetrii. Zanim jednak do tego przejdę, przedstawię pewien zasadniczy punkt. Mianowicie zagadnienie dynamiki rotatora 3-krotnego bez uwzględniania przejść między sąsiednimi poziomami torsyjnymi, sprowadzało się do rozwiązania problemu własnego macierzy L-vN w bazie  $\{ |p\rangle |p'\rangle |p''\rangle \}$ , gdzie  $p=1, \dots, n$  ( $n$  - liczba uwzględnianych kolejnych poziomów torsyjnych),

zarówno dla  $\gamma=\gamma'$  (przypadek homogeniczny - np.  $E_a E_a$ ), jak i dla  $\gamma\neq\gamma'$  (przypadek heterogeniczny - np.  $A E_a$ ). Jeżeli chcemy przejść do pełnego równania L-vN, baza musi być powiększona o superwektory będące koherencjami między sąsiednimi poziomami torsyjnymi. Te dodatkowe superwektory, których w sumie jest  $2n-2$ , mają następującą postać:  $\{|1\gamma 2\gamma'\rangle\rangle, |2\gamma 1\gamma'\rangle\rangle, |2\gamma 3\gamma'\rangle\rangle, |3\gamma 2\gamma'\rangle\rangle, \dots, |(n-1)\gamma n\gamma'\rangle\rangle, |n\gamma(n-1)\gamma'\rangle\rangle\}$ . Zatem całkowita baza, przy uwzględnieniu  $n$  poziomów torsyjnych, będzie  $3n-2$  wymiarowa. W takiej bazie, supermacierz relaksacji oraz superhamiltonian rotatora zostały schematycznie przedstawione na rysunkach (III.2.1-8, III.2.1-9).

$$\left[ \begin{array}{cccccccc}
 R_{11,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{11,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{11,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{11,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{11,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{11,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{11,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 R_{22,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{22,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{22,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{22,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{22,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{22,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{22,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 R_{kk,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{kk,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{kk,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{kk,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{kk,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{kk,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{kk,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 R_{12,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{12,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{12,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{12,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{12,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{12,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{12,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 R_{21,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{21,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{21,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{21,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{21,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{21,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{21,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 R_{(k-1)k,11}^{\gamma,\gamma'} & R_{(k-1)k,22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{(k-1)k,kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{(k-1)k,12}^{\gamma,\gamma'} & R_{(k-1)k,21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{(k-1)k,(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{(k-1)k,k(k-1)}^{\gamma,\gamma'} \\
 R_{k(k-1),11}^{\gamma,\gamma'} & R_{k(k-1),22}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{k(k-1),kk}^{\gamma,\gamma'} & R_{k(k-1),12}^{\gamma,\gamma'} & R_{k(k-1),21}^{\gamma,\gamma'} & \dots & R_{k(k-1),(k-1)k}^{\gamma,\gamma'} & R_{k(k-1),k(k-1)}^{\gamma,\gamma'}
 \end{array} \right]$$

Rysunek III.2.1-8. Supermacierz relaksacji  $R$ , rozszerzona o przejścia między poziomami torsyjnymi. Symbole oznaczone czcionką normalną reprezentują standardowy model TRK, uwzględniający tylko przejścia w obrębie danego poziomu torsyjnego. Elementy oznaczone czcionką pogrubioną uwzględniają przejścia między sąsiednimi poziomami torsyjnymi.

Sens fizyczny elementów supermacierzy relaksacji został szeroko przedyskutowany w podrozdziale II.1.3. Co prawda, zostało to zrobione na przykładzie rotatora 3-krotnego, jednak przeniesienie tej dyskusji na przypadek wyższych rotatorów jest zagadnieniem trywialnym.

$$\begin{bmatrix} L_{11,22}^{\gamma,\gamma'} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_{22,22}^{\gamma,\gamma'} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots\dots\dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_{mm,mm}^{\gamma,\gamma'} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & L_{12,21}^{\gamma,\gamma'} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & L_{21,21}^{\gamma,\gamma'} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots\dots\dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & L_{(n-1)n,(n-1)n}^{\gamma,\gamma'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & L_{n(n-1),n(n-1)}^{\gamma,\gamma'} \end{bmatrix}$$

Rysunek III.2.1-9. Superoperator  $L$  (diagonalny) rozszerzony o przejścia między kolejnymi poziomami torsyjnymi. Elementy oznaczone czcionką normalną reprezentują standardowy model TRK, uwzględniający jedynie przejścia w obrębie danego poziomu torsyjnego. Elementy oznaczone czcionką pogrubioną uwzględniają przejścia między sąsiednimi poziomami torsyjnymi.

Podobnie jak w przypadku supermacierzy  $R$ , szczegółowa dyskusja postaci superoperatora  $L$  była przeprowadzona w podrozdziale II.1.3 i w dalszej części niniejszego podrozdziału zostanie ona ograniczona tylko do istotnie nowych elementów.

Podany przez Szymańskiego wzór na elementy supermacierzy relaksacji obejmuje tylko elementy typu  $R_{pp,qq}^{\gamma,\gamma'}$  [16]. Wyrażenie na dowolne elementy supermacierzy relaksacji dla rotatora, podane poniżej, otrzymałem poprzez adaptację ogólnych wyrażen na supermacierz relaksacji (dostępnych w wielu pracach monograficznych [22,23]) do przypadku tu rozpatrywanego, tj.  $N$ -krotnego rotatora w kąpeli termicznej. Ostatecznie, dla tego konkretnego układu kwantowego wyrażenie na ogólny element supermacierzy ma postać:

$$R_{ij,kl}^{\gamma,\gamma'} = \frac{1}{2} \left\{ - \sum_p [X_{kp,pi}^{\gamma,\gamma} \delta_{jl} + X_{lp,pj}^{\gamma,\gamma'} \delta_{ik}] + X_{ki,jl}^{\gamma,\gamma'} + X_{lj,ik}^{\gamma,\gamma'} \right\}, \quad (\text{III.2.1-48})$$

gdzie:

$$X_{ij,kl}^{\gamma,\gamma'} = \langle i\gamma | \cos(N\varphi) | j\gamma \rangle \langle k\gamma' | \cos(N\varphi) | l\gamma' \rangle J_c(E_i^\gamma - E_j^\gamma) + \langle i\gamma | \cos(N\varphi) | j\gamma \rangle \langle k\gamma' | \cos(N\varphi) | l\gamma' \rangle J_s(E_i^\gamma - E_j^\gamma), \quad (\text{III.2.1-49})$$

przy czym gęstość spektralna  $J_c$  oraz  $J_s$  dana jest równaniem (III.2.1-47), a indeksy dolne  $c$  i  $s$  odnoszą się odpowiednio do części „kosinusowej” oraz „sinusowej”. W pracy [20] wzory (8 i 9) będące ścisłymi odpowiednikami (III 2.1-48 i III 2.1-49) podane są z

błędami (brak współczynnika  $\frac{1}{2}$  przed sumą w (8) i niewłaściwe indeksy symetrii w argumentach funkcji gęstości spektralnej w (9)). Jednakże obliczenia przedstawione w pracy [21] wykonane są na podstawie poprawnych wzorów.

Aby głębiej zrozumieć, na czym polega różnica między modelem uproszczonym a pełnym, należy nieco bliżej przyjrzeć się postaciom supermacierzy  $\mathbf{R}$  oraz superhamiltonianu  $L$  przedstawionych na rysunkach (III.2.1-8, III.2.1-9). Jeśli rotator ma dużą stałą rotacyjną, częstotliwości przejść torsyjnych na diagonalu  $L$  (symbole wytłuszczone) będą bardzo silnie różnić się od pozostałych częstotliwości, które są rzędu rozszczepień tunelowych, a wręcz zero dla zdegenerowanych par kramersowskich. W związku z tym, elementy macierzy relaksacji sprzęgające obie części  $L$ , nisko- i wysokoczęstotliwościową, praktycznie nie mają znaczenia jako silnie niesekularne. W tym przypadku obydwa modele powinny dawać bardzo podobne wyniki. Inaczej będzie dla rotatorów „masywnych” o dużych momentach bezwładności. W przypadku takich rotatorów różnice energii między sąsiednimi poziomami torsyjnymi mogą tylko niewiele przewyższać różnice energii w obrębie danego poziomu torsyjnego. Zatem w tym przypadku części nisko- i wysokoczęstotliwościowe superhamiltonianu  $L$  nie są już tak dobrze rozseparowane i elementy supermacierzy  $\mathbf{R}$  sprzęgające je ze sobą nawzajem mogą mieć istotny wpływ na obraz dynamiki takiego ciężkiego rotatora. Jednak z uwagi na poziom komplikacji tego problemu, analityczna ocena wpływu tych elementów na koherencje pseudostacjonarne nie jest możliwa. Dlatego cały ten rozszerzony formalizm postanowiłem zaprogramować na komputerze i przeprowadzić oceny na drodze numerycznej. Wyniki tych ocen, a także inne obliczenia dotyczące omawianej dynamiki, przedstawię w następnym podrozdziale.

W tym miejscu pragnę zwrócić uwagę na pewną ważną cechę problemu, którą w istotny sposób wykorzystałem przy układaniu programu. Mianowicie program został zaprojektowany tak, aby za pomocą tych samych procedur, przy zmianie jedynie indeksów określających pary symetrii, można było wykonywać za jego pomocą obliczenia modów stacjonarnych (odpowiada im wartość własna równa zero!) dla par homogenicznych i pseudostacjonarnych dla par heterogenicznych. Oczywiście z punktu widzenia NMR tylko te ostatnie są interesujące w modelu TRK. Z teorii ZMG wiadomo, że niezależnie od tego, który z wariantów równania, pełny czy uproszczony, weźmiemy pod uwagę, mody stacjonarne muszą być takie same (boltzmannowskie średnie z operatorów populacji) [22]. Dokonane przeze mnie potwierdzenie tego faktu na drodze



obliczeń numerycznych utwierdziło mnie w przekonaniu, że również i wyniki uzyskane przeze mnie dla par heterogenicznych, są poprawne, a zaprogramowane wyrażenia pozbawione są błędów.

### III.2.2 Symulacje parametrów TRK

W poprzednim podrozdziale przedstawiłem uogólnienie modelu TRK, które dotyczyło zarówno uwzględnienia rotatorów o krotności wyższej niż trzy, jak również uwzględnienie przejść między sąsiednimi poziomami torsyjnymi. Dyskusja tego zagadnienia nie dotyczyła jednak aspektów ilościowych i prowadzona była w oderwaniu od konkretnych układów molekularnych. Obecnie skupię się na tych aspektach dla określonych układów molekularnych. Zanim jednak do tego przejdę, przedstawię najistotniejsze zagadnienia techniczne związane z implementacją ogólnego schematu TRK w programie do obliczeń numerycznych. W dalszej części przedyskutuję symulacje parametrów TRK. Dyskusja podzielona będzie na dwie części. W pierwszej skupię się na rotatorze 3-krotnym, a konkretnie na grupie metylowej  $\text{CH}_3$ . Omówię dwa przypadki, dla których istnieją kompletne bądź częściowe wyniki eksperymentalne w fazie stałej. Dane eksperymentalne porównam z wynikami teoretycznymi otrzymanymi na podstawie dwóch wariantów modelu TRK. Przypomnę to odpowiedź na pytanie, czy obydwa warianty są w stanie odtworzyć wyznaczone eksperymentalnie przebiegi temperaturowe parametrów charakteryzujących dynamikę grupy metylowej.

Nieco inny charakter będzie miała dyskusja rozszerzonego modelu TRK w drugiej części, gdzie przedstawię wyniki dla rotatorów masywnych 4-, 5-, oraz 6-krotnych. Niestety, w przeciwieństwie do grupy metylowej, dla rotatorów masywnych nie ma w chwili obecnej odpowiednich danych eksperymentalnych. Zatem, dyskusję zagadnienia ich dynamiki zmuszony jestem ograniczyć jedynie do aspektu teoretycznych symulacji wielkości TRK. Jednak, jak się ostatecznie okaże, symulacje te nie będą w całkowitym oderwaniu od doświadczenia. Pozwolą one ocenić możliwość eksperymentalnej weryfikacji tego modelu w przyszłości, wskazując konkretne układy molekularne, dla których będzie można tego dokonać.

### III.2.2.1 Program do symulacji parametrów TRK.

Program do symulacji parametrów ogólnego modelu TRK napisany został w języku FORTRAN 77 (kompilator g77) [54]. Składa się on z kilku zasadniczych modułów. Jako dane wejściowe, do programu wprowadzane są parametry występujące w hamiltonianie z równania (III.2.1-44), a mianowicie, krotność rotatora,  $N$ , stała rotacyjna  $B$ , amplituda potencjału  $V_N$ , oraz parametry sprzężenia z kąpielą termiczną, czyli współczynniki  $f_c = \bar{f}_c / 2\pi c_L$ , gdzie  $c_L$  oznacza prędkość światła, oraz  $f_s = \bar{f}_s / 2\pi c_L$ , wyrażone dla wygody w  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiednio dla „kosinusowych” i „sinusowych” zaburzeń potencjału torsyjnego (patrz podrozdziały II.1.3 oraz III.2.1). Zadawany jest też parametr  $\omega_c / 2\pi c_L$  (dalej czynnik skalujący  $2\pi c_L$  będzie pomijany), opisujący rozkład oscylatorów kąpeli. Na koniec, podawany jest zakres temperatur, w jakim parametry TRK mają być obliczone.

Następnie, na podstawie metody wariacyjnej z użyciem odpowiedniej bazy funkcyjnej (patrz podrozdział III.2.1, równanie (III.2.1-44a)), rozwiązywane jest zagadnienie własne dla rotatora  $N$ -krotnego, oddzielnie dla każdego typu symetrii (patrz podrozdział III.2.1). Problem ten sprowadza się do wyznaczenia elementów macierzowych hamiltonianu rotatora  $N$ -krotnego w użytej bazie, z wzoru analitycznego, który ma następującą postać:

$$\langle e^{i(pN+s)\varphi} | -B \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{V_N}{2} [1 - \cos(N\varphi)] | e^{i(qN+s)\varphi} \rangle =$$

$$2\pi B(qN+s)^2 \delta_{p,q} + \pi V_N (\delta_{p,q} - \frac{1}{2} \delta_{p,q-1} - \frac{1}{2} \delta_{p,q+1}) = H_{pq} \quad , \quad (\text{III.2.2.1-50})$$

Wyznaczona w ten sposób rzeczywista i symetryczna macierz hamiltonianu jest diagonalizowana za pomocą procedury RS (procedura do diagonalizacji macierzy symetrycznych i rzeczywistych, dostępna w pakiecie EISPACK [55]). W konsekwencji, dla określonego rotatora  $N$ -krotnego otrzymuje się odpowiednie wartości własne  $E_k^\gamma$  (energia poziomu  $k$  o symetrii  $\gamma$ ) i towarzyszące im funkcje własne - wektory własne ( $|k\gamma\rangle$ ) - wektor własny opisujący  $k$ -ty stan torsyjny o symetrii  $\gamma$ ; odpowiada mu energia  $E_k^\gamma$ ) będące kombinacjami funkcji bazy, wziętymi z odpowiednimi, rzeczywistymi współczynnikami wyznaczonymi w trakcie procesu diagonalizacji. Warto także dodać, że wyznaczone wektory własne są wzajemnie ortogonalne ( $\langle p\gamma | q\gamma \rangle = \delta_{pq}$ ). W

konsekwencji, każdy wektor własny możemy przedstawić w następującej postaci:

$$|k\gamma\rangle = \sum_{p=-M_{max}}^{p=+M_{max}} c_{pk}^{\gamma} e^{i(pN+s)\varphi}, \quad (\text{III.2.2.1-51})$$

gdzie  $c_{pk}^{\gamma}$  to wspomniany powyżej współczynnik rzeczywisty (element wektora własnego macierzy hamiltonianu) wyznaczony w trakcie diagonalizacji hamiltonianu za pomocą procedury RS, natomiast  $M_{max}$  to parametr określający rozmiar bazy funkcyjnej (patrz podrozdział III.2.1). Optymalny rozmiar bazy funkcyjnej jest tak dobrany, aby jej dalsze powiększenie o kolejne funkcje nie pociągało już za sobą zmiany energii poziomów rotacyjnych. W następnej fazie, w programie wyznaczane są całki typu  $\langle k\gamma | \sin(N\varphi) | m\gamma \rangle$  oraz  $\langle k\gamma | \cos(N\varphi) | m\gamma \rangle$ , dla „systemowej” części hamiltonianu zaburzenia z równania (III.2.1-45), potrzebne do obliczania elementów macierzy relaksacji (wyrażenia (III.2.1-48, III.2.1-49)). W przyjętej bazie, całkowanie numeryczne nie jest jednak konieczne, gdyż, jak można to prosto wykazać, całki powyższe są sumą iloczynów odpowiednich elementów wektorów własnych:

$$\langle k\gamma | \sin(N\varphi) | m\gamma \rangle = i\pi \sum_{p=-M_{max}, q=-M_{max}}^{p=+M_{max}, q=+M_{max}} c_{pk}^{\gamma} c_{qm}^{\gamma} (\delta_{p,q-1} + \delta_{p,q+1}), \quad (\text{III.2.2.1-51a})$$

$$\langle k\gamma | \cos(N\varphi) | m\gamma \rangle = \pi \sum_{p=-M_{max}, q=-M_{max}}^{p=+M_{max}, q=+M_{max}} c_{pk}^{\gamma} c_{qm}^{\gamma} (\delta_{p,q-1} + \delta_{p,q+1}), \quad (\text{III.2.2.1-51b})$$

Należy zaznaczyć, iż w przeciwieństwie do całek  $\langle k\gamma | \cos(N\varphi) | m\gamma \rangle$ , które są rzeczywiste, całki  $\langle k\gamma | \sin(N\varphi) | m\gamma \rangle$  są urojone. W następnej kolejności wyznaczane są odpowiednie, zawsze rzeczywiste, elementy (diagonalne) superhamiltonianu  $L$  (oczywiście w niektórych przypadkach są one równe zero, patrz dyskusja w (II.1.3 i III.2.1)). Wszystkie powyższe operacje przeprowadza się tylko raz. Pozostałe operacje wykonywane są w każdej temperaturze z zadanego przedziału.

W każdej temperaturze oblicza się elementy supermacierzy  $R$ . Ta ostatnia jest zawsze rzeczywista (co prawda całki typu  $\langle k\gamma | \sin(N\varphi) | m\gamma \rangle$  są urojone, to jednak ich iloczyny, które występują w wyrażeniu na elementy  $R$ , są rzeczywiste). Ostatecznie, z formalnego punktu widzenia, problem wyznaczenia  $L$  i  $R$  sprowadza się do zaprogramowania wyrażeń (III.2.1-48, III.2.1-49, III.2.2.1-51a, III.2.2.1-51b). Pewien element wymaga dodatkowego komentarza. Elementy superbazy (czyli koherencje odpowiednich poziomów torsyjnych  $|k\gamma m \gamma'\rangle \equiv |k\gamma\rangle\langle m \gamma'|$ , w której wyznaczane są supermacierze  $L$  oraz  $R$ ), nie są brane w dowolnej kolejności, lecz są posortowane

według rosnących modułów wartości własnych  $L$ . W przypadkach zdegenerowanych o kolejności decyduje pierwszy wskaźnik w odpowiednim superwektorze.

Po wyznaczeniu  $L$  (raz na problem) oraz  $R$  (w każdej temperaturze), rozwiązywane jest zagadnienie własne L-vN, przy czym schemat dalszego postępowania zależy od tego, czy zagadnienie to jest zespolone czy też rzeczywiste. To z kolei zależy tylko od  $L$ . Jeśli  $L$  jest równe zero (co może mieć miejsce tylko w modelu uproszczonym, dla par kramersowskich), wówczas zagadnienie własne macierzy  $-iL+R$  sprowadza się tylko do diagonalizacji rzeczywistej macierzy  $R$ , co przeprowadza się za pomocą procedury do diagonalizacji macierzy rzeczywistych niesymetrycznych (macierz  $R$  jest niesymetryczna!, patrz wzory (III.2.1–48, III.2.1–49)) o nazwie RG z pakietu EISPACK [55]. Wśród wszystkich wartości własnych wyznaczonych w trakcie diagonalizacji (wszystkie są rzeczywiste, co wynika ze specjalnej struktury macierzy  $R$ ), odpowiednia procedura znajduje tę o najmniejszej wartości bezwzględnej, oznaczaną i zdefiniowaną wcześniej jako  $(-)k_{\gamma\gamma'}$ . W przypadku, gdy  $L$  nie jest równe zero, zagadnienie własne L-vN jest zespolone i aby go rozwiązać, należy zdiagonalizować niesymetryczną, zespoloną macierz  $-iL+R$ , co w programie jest wykonywane za pomocą procedury CG do diagonalizacji macierzy zespolonych niesymetrycznych (również wchodzącej w skład biblioteki EISPACK). Podobnie jak w przypadku poprzednim, wśród wszystkich wartości własnych, które obecnie są zespolone, odpowiednia procedura numeryczna znajduje tę, która ma najmniejszy moduł i ostatecznie część rzeczywista tej wartości własnej oznaczana jest ona jako  $(-)k_{\gamma\gamma'}$ , natomiast część urojona jako  $\Delta_{\gamma\gamma'}$ . Warto zaznaczyć, że zgodnie z przewidywaniami, we wszystkich obliczeniach numerycznych, które przeprowadziłem, następny co do wielkości moduł wartości własnej okazywał się co najmniej o 6 rzędów wielkości większy, niż moduł najmniejszy, zatem kwestia istnienia pojedynczych, dobrze zdefiniowanych modów pseudostacjonarnych w każdej heterogenicznej partycji nie budzi żadnych wątpliwości.

Na zakończenie opisu programu do symulacji parametrów TRK należy zwrócić uwagę na pewien bardzo ważny aspekt dotyczący rozmiaru superbazy, w której rozwiązuje się zagadnienie L-vN. Jest to kwestia doboru optymalnej ilości poziomów energetycznych, które należy uwzględnić na etapie diagonalizacji hamiltonianu, aby całe zagadnienie było zbieżne (jak podano w podrozdziale III.2.1, w modelu uproszczonym dla  $n$  poziomów torsyjnych rozmiar superbazy jest również  $n$ , a w modelu pełnym  $3n-2$ ). W programie kwestia ta rozwiązywana jest w ten sposób, iż badane jest, czy dodanie

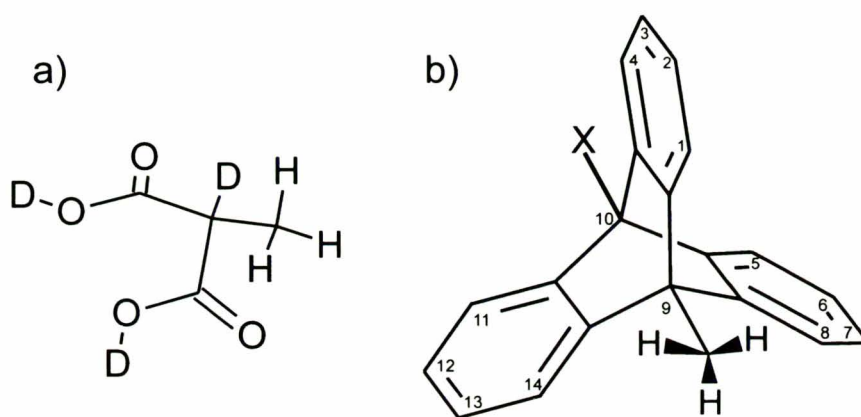
następnych poziomów torsyjnych zmienia jeszcze wartość symulowanych parametrów TRK i ostatecznie w programie zakłada się że, superbaza jest wystarczająca, jeśli uwzględnienie w obliczeniach następnych pięciu poziomów torsyjnych nie zmienia wartości symulowanych parametrów TRK w całym zadanym przedziale temperatur.

### **III.2.2.2 Symulacje wielkości TRK dla grupy metylowej w wybranych związkach modelowych**

Jak już zaznaczyłem, dla rotatora 3-krotnego, jakim jest grupa metylowa, swoją uwagę skoncentruję tylko na takich układach molekularnych w fazie stałej, w przypadku których wielkości otrzymane z symulacji opartych na modelu TRK, można bezpośrednio porównać z danymi eksperymentalnymi. W literaturze są opisane tylko dwa modele, dla których eksperymentalnie wyznaczono zależności wszystkich trzech parametrów TRK od temperatury. Jednym jest kwas acetylosalicylowy- $d_3$  [17] (w którym tylko grupa metylowa jest zdeuterowana), a drugim wspomniany już selektywnie zdeuterowany kwas metylomalonowy- $d_3$  [18], w którym wszystkie trzy protony „niemetylowe” są zastąpione deuteronami. Dane częściowe, dotyczące tylko jednego parametru TRK, a mianowicie stałej  $k_r$ , są dostępne dla selektywnie zdeuterowanego 9,10-dimetylotryptycenu- $d_{12}$  (**DMT- $d_{12}$** , w modelu tym wszystkie protony aromatyczne są zastąpione deuterem) [32]. Z badań protonowanego kwasu acetylosalicylowego metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów, skonfrontowanych z symulacjami potencjału torsyjnego grupy  $CH_3$  metodami chemii kwantowej, wynika, że w kryształach potencjał ten, choć nadal o symetrii 3-krotnej, jest silnie niesymetryczny - chiralny [56]. Ponadto, układ ten wykazuje nietypowe właściwości dynamiczne - poniżej 25 K dynamika stochastyczna grupy metylowej zamiast ulegać spowolnieniu - znacznie przyspiesza [57]. Jest to najprawdopodobniej związane z modyfikacją strukturalnego otoczenia grupy metylowej wraz z temperaturą, nie prowadzącą jednak do przejścia fazowego. W moim schemacie obliczeniowym, zarówno uwzględnienie elementu chiralności w potencjale torsyjnym jak i dopuszczenie możliwości istotnych zmian tego potencjału z temperaturą wymagałoby całkowitej przebudowy programu (warto zaznaczyć iż  $R$  w przypadku potencjału chiralnego jest zawsze zespolona, pojawią się więc problem jej fizycznej interpretacji [22,23]). Dlatego też, moje symulacje dla grupy  $CD_3$  w kryształach kwasu

acetylosalicylowego-d<sub>3</sub> z pominięciem tych elementów pozwoliły odtworzyć temperaturowe przebiegi parametrów TRK tylko na poziomie półilościowym i ostatecznie dalej problemu tego nie będę tutaj poruszał.

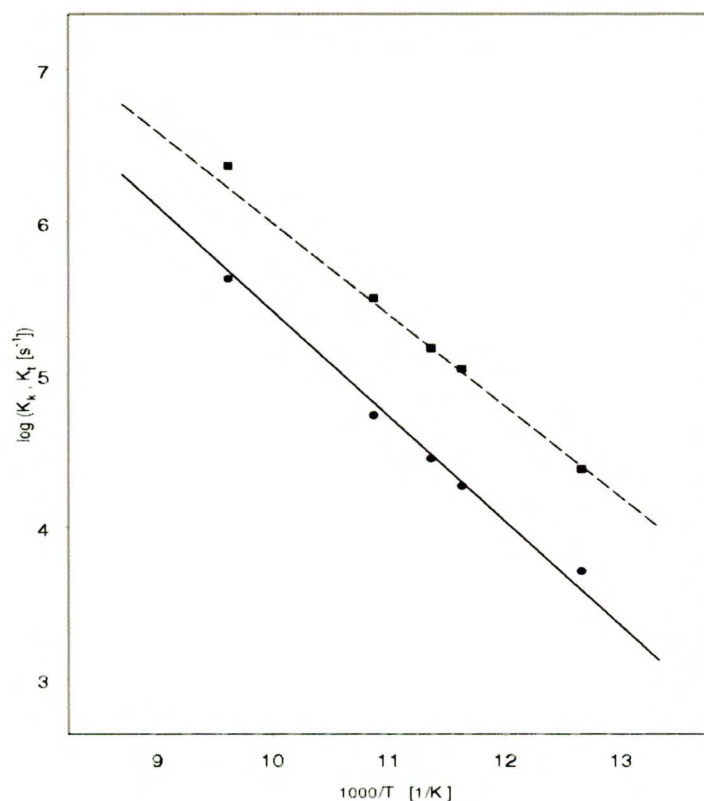
Poniżej przedstawiam wyniki tylko dla dwóch modeli, gdzie problem chiralności otoczenia grupy metylowej najwyraźniej nie występuje, choć zmiany potencjału z temperaturą (nie uwzględniane przeze mnie z powodu niedostatecznej ilości danych) nie są wykluczone. Związki te są przedstawione na rysunku (III.2.2.2-10).



Rysunek III.2.2.2-10. Związki modelowe, dla których dostępne wyniki eksperymentalne, mogą być porównane z wynikami teoretycznymi. a) Selektywnie zdeuterowany kwas metylomalonowy, badany metodą analizy kształtu linii w widmach monokryształu [18]. b) Selektywnie zdeuterowany **DMT-d<sub>12</sub>** (wszystkie aromatyczne protony zastąpione deuterem), gdzie X=CH<sub>3</sub>, badany metodą pomiaru czasu relaksacji spin-sieć w próbce polikrystalicznej [32].

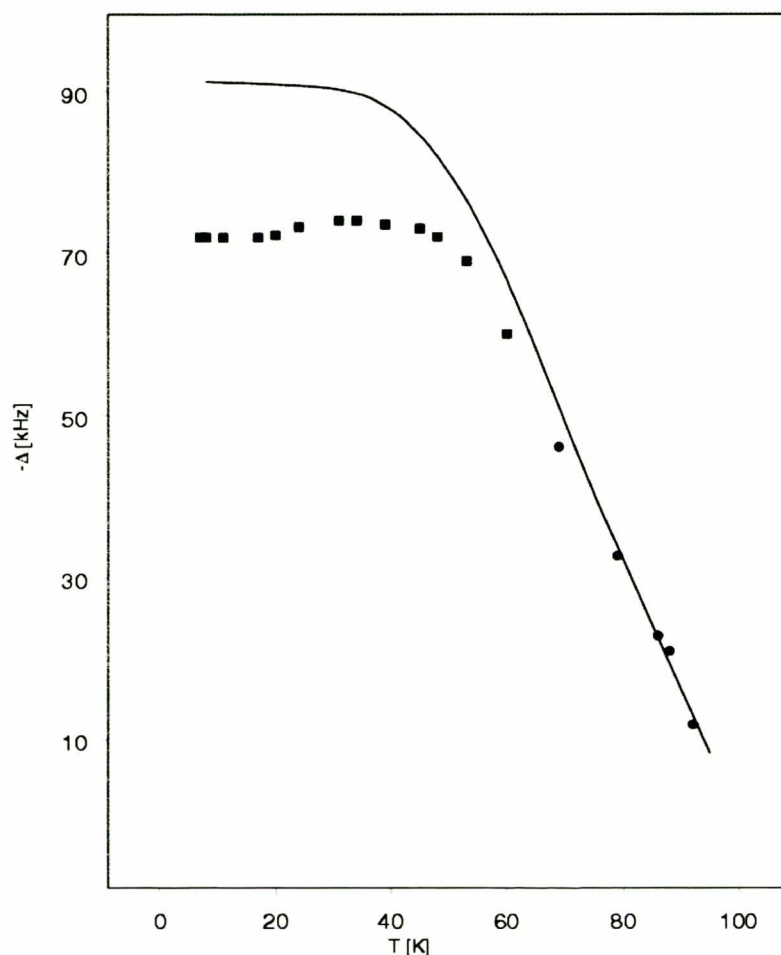
W przypadku selektywnie zdeuterowanego kwasu metylomalonowego, badania NMR monokryształu tego związku, prowadzone w temperaturach poniżej 100 K, dostarczyły cennych danych eksperymentalnych na temat przebiegów temperaturowych parametrów  $k_K$ ,  $k_I$  oraz  $\Delta$  [18,51] (rysunki (III.2.2.2-11, III.2.2.2-12)). Dynamika grupy metylowej w tym związku jest silnie nieklasyczna, a wyznaczony na podstawie kształtu linii NMR współczynnik nieklasyczności  $c$ , wynosi około 5 i jest to najbardziej odbiegająca od jedności wartość tego parametru, z dotychczas odnotowanych (wliczając eksperymenty w fazie ciekłej). W zakresie temperatur, dla których dostępne są dane eksperymentalne, opierając się na modelu TRK, a ściślej na jego wariancie uproszczonym, w którym nie są uwzględnione przejścia między sąsiednimi poziomami

torsyjnymi, symulowałem przebiegi temperaturowe parametrów  $k_t$ ,  $k_K$  oraz  $\Delta$ . W celu znalezienia przebiegu optymalnego (w sensie zgodności z eksperymentem) zmieniałem: potencjał  $V$ , współczynniki sprzężenia rotatora z kąpielą termiczną, opisujące zarówno część „sinusową”  $f_s$  oraz „cosinusową”  $f_c$ , zakładając stałą wartość parametru  $\omega_c = 600\text{cm}^{-1}$ . To ostatnie założenie związane jest z faktem, iż w trakcie prowadzonych symulacji zauważyłem, że przy zachowanych stosunkach  $\omega_c/f_s$  oraz  $\omega_c/f_c$ , otrzymywane wyniki są prawie identyczne. Ostatecznie dla wartości parametrów  $V=1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c=119\text{ cm}^{-1}$  i  $f_s=125\text{ cm}^{-1}$ , z bardzo dobrą zgodnością udało się odtworzyć eksperymentalne wartości  $k_K$  oraz  $k_t$  w całym zakresie badanych temperatur (rysunek (III.2.2.2-11)). Nieco bardziej skomplikowana sytuacja występuje w przypadku wielkości  $\Delta$  (rysunek (III.2.2.2-12)). Mianowicie, w temperaturach powyżej 70 K, w których wartości  $k_K$  oraz  $k_t$  były dostatecznie duże, aby mogły być również wyznaczone z widm, obliczone wartości  $\Delta$  pozostaje w dobrej zgodności z eksperymentem. Jednak wraz z obniżaniem temperatury, symulowane wartości parametru  $\Delta$  są coraz bardziej zawyżane i co więcej, nieznaczna poprawa zgodności tego parametru z eksperymentem poprzez zmianę wielkości  $V$ ,  $f_s$  i  $f_c$ , prowadzi do znacznego pogorszenia zgodności dla pozostałych dwóch parametrów. Wyniki otrzymane na podstawie ograniczonego modelu TRK postanowiłem następnie skonfrontować z wynikami uzyskanymi za pomocą jego rozszerzonego wariantu, w którym uwzględnione są dodatkowo przejścia między sąsiednimi poziomami torsyjnymi. Obliczenia zostały wykonane przy dokładnie tych samych parametrach, dla których ograniczony model TRK bardzo dobrze odtwarzał dane eksperymentalne dla  $k_K$  oraz  $k_t$ , a zawodził dla wartości  $\Delta$  w niskich temperaturach. Okazało się, iż wyniki otrzymane za pomocą obydwu modeli są identyczne, oczywiście z dokładnością wynikającą ze stosowanych procedur numerycznych. Niestety, również rozszerzony model TRK nie był w stanie poprawnie odtworzyć przebiegu wielkości  $\Delta$  w całym zakresie temperatur. Zgodnie z interpretacją podaną w pracy [18], wydaje się iż efekt ten jest spowodowany zależnością potencjału, jakiego doświadcza grupa metylowa w monokryształach, od temperatury. Prawdopodobnie, potencjał ten, przy obniżaniu temperatury poniżej około 60 K zaczyna nieznacznie rosnać (eksperymentalna wartość  $\Delta$  w granicy niskotemperaturowej odpowiadałaby wartości  $V$  o  $30\text{ cm}^{-1}$  wyższej niż wartość optymalna  $1250\text{ cm}^{-1}$ ). Byłby to więc efekt odwrotny od tego, jaki przypuszczalnie występuje w kryształach kwasu salicylowego [17].



Rysunek III.2.2.2-11. Wartości  $k_k$  (linia ciągła - ograniczony model TRK, koła - wartości eksperymentalne) oraz  $k_t$  (linia przerywana - ograniczony model TRK, kwadraty - wartości eksperymentalne) przedstawione w Arrheniusa układzie współrzędnych. Parametry, dla których otrzymano wykresy teoretyczne, podane są w tekście. Przy powiększeniu rysunku uwidoczniłyby się niewielkie odchylenia krzywych teoretycznych od linii prostych.





Rysunek III.2.2.2-12. Wartości  $\Delta$  otrzymane na podstawie ograniczonego modelu TRK (linia ciągła), oraz eksperymentalne wartości  $\Delta$  pochodzące z pracy [18] (koła), oraz z [51] (kwadraty). Przyczyny braku zgodności między wartością teoretyczną oraz eksperymentalną w temperaturach poniżej około 60 K dyskutowane są w tekście.

W przypadku kwasu metylomalonowego, badania dotyczyły monokryształu w temperaturach poniżej 100 K. Natomiast w przypadku dimetylowej pochodnej tryptycenu **DMT-d<sub>12</sub>** badania dynamiki prowadzone były w temperaturach powyżej 220 K i

dotyczyły próbki polikrystalicznej [32]. Bariera rotacji grupy CH<sub>3</sub> w tej pochodnej tryptycenu jest dużo większa niż w kwasie metylomalonowym, co przykład ten czyni bardziej ciekawym. Badania dynamiki grupy metylowej w **DMT-d<sub>12</sub>** stanowią uzupełnienie badań efektu TRK w cieczonej spektroskopii NMR w *peri*-podstawionych metylowych pochodnych tryptycenu [39,47]. Dla pochodnej **DMT-d<sub>12</sub>** odpowiednie badania NMR dynamiki CH<sub>3</sub> w cieczy są niemożliwe. Częściowy wgląd w te zjawiska można uzyskać za pomocą pomiarów czasów relaksacji protonów w grupie CH<sub>3</sub> w fazie stałej. Częstkowe wyniki otrzymane z takich eksperymentów można poddać konfrontacji z modelem TRK. Dla przygotowanego przeze mnie związku modelowego, w laboratorium Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu wyznaczono czasy relaksacji protonów grupy metylowej w zakresie temperatur 120K - 445K. Szczegółowe wyniki i ich numeryczną analizę przedstawiono w pracy [32], której jestem współautorem.

W cytowanej pracy [32] teorię relaksacji grupy metylowej z uwzględnieniem zasady Pauliego, zaproponowaną w 1971 r. przez Haupta [58], poddano reinterpretacji z punktu widzenia modelu TRK. Wykazano, że czas korelacji występujący w podejściu Haupta należy utożsamić z odwrotnością stałej  $k_t$  z modelu TRK. Przy takim utożsamieniu, centralne równanie Haupta przyjmuje postać:

$$\frac{1}{T_1^{metyl}} = \frac{C}{2} \sum_{m=2}^{-2} \frac{m^2 k_t}{k_t^2 + (\Delta - m\omega)^2}, \quad (\text{III.2.2.2-52})$$

gdzie  $\omega$  jest częstotliwością pracy relaksometru (90 MHz w omawianym przypadku), a  $C$  jest współczynnikiem zależnym od stałych fizycznych i odległości między protonami grupy metylowej.

Poniżej 220 K relaksacja jest powolna, praktycznie niezależna od temperatury, i najprawdopodobniej jest powodowana obecnością w próbce śladów substancji paramagnetycznych. W zakresie 220 – 450 K, w którym szybkość relaksacji silnie zależy od dynamiki grupy metylowej, wyniki eksperymentalne zinterpretowano przy założeniu, że w tym przedziale temperatur zachodzi silna nierówność:

$$|\Delta/k_t| \ll 1, \quad (\text{III.2.2.2-53})$$

przy spełnieniu której, niezależnie od relacji między  $\Delta$  i  $\omega$ , równanie (III.2.2.2-52) przyjmuje prostszą postać:

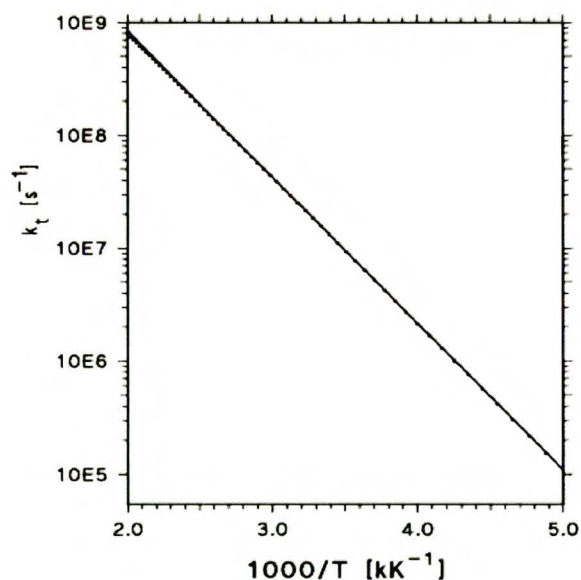
$$\frac{1}{T_1^{metyl}} = C \left[ \frac{k_t}{k_k^2 + \omega^2} + \frac{4k_t}{k_t^2 + 4\omega^2} \right], \quad (\text{III.2.2.2-54})$$

Założono ponadto, że zależność  $k_t$  od temperatury opisana jest równaniem Arrheniusa:

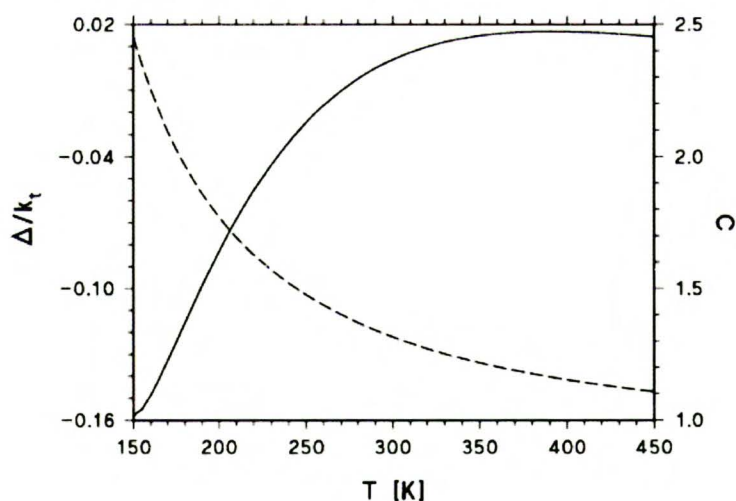
$$k_t = k_{t0} \exp(-E_a/RT), \quad (\text{III.2.2.2-55})$$

Przy tych założeniach, dla wartości  $k_{t0} = 3.31 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  i  $E_a = 24.8 \text{ kJ/mol}$  uzyskano znakomite odtworzenie przebiegu eksperymentalnego czasów relaksacji  $T_1$ . O ile użycie zależności Arrheniusa dla  $k_t$  wydawało się uzasadnione w świetle wyników uzyskanych dla kwasu metylomalonowego, o tyle zachodzenie silnej nierówności (III.2.2.2-53) należało zweryfikować *ex post*, co było moim zadaniem. Wykonałem je używając obu wariantów modelu TRK zaimplementowanych w moim programie.

Wykazałem najpierw, że ograniczona wersja modelu TRK jest w stanie odtworzyć eksperymentalną krzywą Arrheniusa dla  $k_t$ . Najlepszą zgodność między wynikami eksperymentalnymi a teoretycznymi (rysunek (III.2.2.2-13)), uzyskałem dla następujących wartości parametrów:  $V = 2370 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 150 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Odchylenia wartości teoretycznych od linii prostej okazały się niewielkie. Okazało się również, że wariant modelu TRK rozszerzony o dodatkowe przejścia między kolejnymi poziomami torsyjnymi dawał rezultaty identyczne jak wariant ograniczony. Symulacje TRK pozwoliły potwierdzić, że w interesującym zakresie temperatur (220-450K) nierówność  $|\Delta|/k_t \ll 1$  krytyczna dla zastosowania równania (III.2.2.2-54) do analizy danych jest spełniona; teoretycznie obliczony stosunek  $\Delta/k_t$  zawiera się w przedziale od -0,06 do 0,02 (rysunek (III.2.2.2-14)). Dodatkowo, na podstawie tych symulacji mogłem teoretycznie oszacować współczynnik nieklasyczości  $c$  dla **DMT-d<sub>12</sub>** w przedziale temperatur 150 - 200 K, w którym dynamika mogłaby być badana metoda kształtu linii, o ile udałoby się „wyhodować” odpowiednio duży monokryształ **DMT-d<sub>12</sub>**.



Rysunek III.2.2.2-13. Wartości teoretyczne  $k_t$  (kwadraty; parametry modelu TRK, dla których zostały one wyznaczone, podano w tekście) oraz krzywa Arrheniusa (linia ciągła) wyznaczona z danych eksperymentalnych na podstawie zależności (III.2.2.2-54 i III.2.2.2-55) dla **DMT-d<sub>12</sub>** ( $k_{r0} = 1/\tau_0 = 3.31 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  i  $E_a = 24.8 \text{ kJ/mol}$ ).



Rysunek III.2.2.2-14. Przebieg temperaturowy  $\Delta/k_t$  (lewa oś rzędnych, linia ciągła) oraz współczynnik  $c$  (prawa oś rzędnych, linia przerywana). Parametry modelu TRK, dla których wyznaczone powyższe przebiegi, podane są w tekście.

Podsumowując powyższą dyskusję dwóch wariantów modelu TRK, można stwierdzić, iż dla grupy  $\text{CH}_3$  uwzględnienie przejść między sąsiednimi poziomami torsyjnymi nie zmienia w zasadniczy sposób charakteru symulowanej dynamiki  $\text{CH}_3$ . Obserwacja ta w pełni potwierdza przewidywania przedstawione w poprzednim podrozdziale, że wpływ przejść torsyjnych może odbić się na dynamice obserwowalnej w spektroskopii NMR jedynie wówczas, gdy częstotliwości tych przejść zbliżają się do wartości stałych szybkości relaksacji wibracyjnej, sprzęgających te przejścia z dynamiką modów kramersowskich i tunelowych. Z całkowicie inną sytuacją będziemy mieli w przypadku rotatorów masywnych, do którego chciałbym teraz przejść.

### **III.2.2.3 Symulacje wielkości TRK dla wybranych rotatorów N-krotnych.**

#### **Problem granicy klasycznej**

W przypadku rotatora 3-krotnego jakim jest grupa metylowa, ostatecznie okazało się, iż uwzględnienie w modelu TRK dodatkowych elementów macierzy relaksacji odnoszących się do przejść między sąsiednimi poziomami torsyjnymi nie wpływa w istotny sposób na obraz dynamiki tego rotatora [18,32]. Czynnikiem odpowiedzialnym za taki stan rzeczy jest układ poziomów energetycznych, który jest determinowany głównie przez stałą rotacyjną. Zatem, w świetle wyników przedstawionych w poprzednim podrozdziale, niezwykle interesujący wydaje się problem granicy klasycznej w obydwu wariantach modelu TRK, dla rotatorów innych niż grupa metylowa, a szczególnie dla rotatorów „masywnych”. Przy przejściu od grupy metylowej (to znaczy  $\text{CH}_3$  lub  $\text{CD}_3$ ) do tego typu rotatorów, na przykład pierścieni aromatycznych, stała rotacyjna  $B$  ulega istotnym zmianom (dla  $\text{CH}_3$  jest ona równa  $5.28 \text{ cm}^{-1}$  [13], ale już dla  $\text{C}_6\text{H}_6$  wynosi tylko  $0.095 \text{ cm}^{-1}$  [52]). Niezależnie od wysokości bariery torsyjnej, układ poziomów energetycznych takiego masywnego rotatora zmieni się w zasadniczy sposób. Zdrowy rozsadek podpowiada, że charakter dynamiki rotatora musi również ulec zasadniczej zmianie, a ściślej biorąc musi stać się bardziej klasyczny.

Zatem, w tej części pracy, postaram się przedstawić obraz dynamiki rotatora „masywnego”, jaki wyłania się z symulacji opartych na modelu TRK. W szczególności postaram się odpowiedzieć na pytanie, czy rzeczywiście dochodzi do jej

„uklasyfikacji”. Pojawia się w tym miejscu pytanie o potencjalną rolę dodatkowych elementów macierzy relaksacji związanych z przejściami między kolejnymi poziomami torsyjnymi. Takie podejście do problemu narzuca sposób dalszej dyskusji, która winna być przeprowadzona z perspektywy pełnego oraz ograniczonego wariantu TRK.

Mówiąc o „uklasyfikacji”, trzeba przypomnieć treść podrozdziału II.3, a szczególnie fakt, że dynamika rotatorów kwantowych jest opisywana za pomocą większej ilości parametrów niż przewiduje to klasyczny model przeskoków. W miarę wzrostu  $N$  nadwyżka ta staje się coraz większa. W podrozdziale II.3 pokazano również, iż w pewnych warunkach, model kwantowy staje się równoważny klasycznemu schematowi przeskoków, a relacje pomiędzy kwantowymi i klasycznymi stałymi szybkości dla rotatorów o  $N = 3 - 7$  podane są w tabeli (II.3-2.). Do tej ostatniej będę się wielokrotnie odwoływał. Zanim przejdę do głębszej analizy problemu, zmuszony jestem przeprowadzić techniczną dyskusję, która pozwoli uprościć dalsze rozważania dynamiki rotatorów „masywnych”.

W przypadku rotatora 3-krotnego, wprowadzony przez Szymańskiego [19], współczynnik nieklasyczności  $c$  „mierzący” w jakim stopniu dynamika rotatora 3-krotnego jest bliska obrazowi klasycznych przeskoków, jest zdefiniowany jednoznacznie. Niestety dla rotatorów o krotności wyższej niż 3, z racji większej nadwyżki stałych kwantowych w stosunku do ilości możliwych stałych klasycznych, wprowadzenie podobnego parametru nastęrcza trudności. Dla rotatora 6-krotnego, dzięki jego wysokiej symetrii, możemy wprowadzić „proteżę” takiego parametru, zdefiniowaną następująco:  $c = (k_{AEa} + k_{EaB}) / (k_{EaEb} + k_{Ea'Eb'})$  [21]. Jednakże ta miara odstępstw od modelu klasycznego jest niedokładna, a ponadto nie można jej przenieść na inne rotatory (na przykład dla  $N=5$ ). Zatem, z punktu widzenia dalszej dyskusji konieczne jest wprowadzenie wielkości, która pozwoli w ścisły sposób opisać odstępstwa od granicy klasycznej dla rotatora o dowolnej krotności. Aby ułatwić dalszą dyskusję, problem ten przeanalizuję na przykładzie rotatora 6-krotnego. Jak się jednak okaże, rozważania te będzie można łatwo uogólnić na inne rotatory.

Zatem, dla rotatora 6-krotnego (zgodnie z danymi z kolumny 2 z tabeli (II.3-2)), minimalny zbiór niezależnych stałych kwantowych dany jest przez  $\{k_{AEa}, k_{AEa'}, k_{AB}, k_{EaEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb'}, k_{EaEb}, k_{Ea'B}, k_{Ea'Eb'}\}$ . Aby równanie kształtu linii mogło osiągnąć postać klasyczną, zbiór ten musiałby podzielić się w specjalny sposób na trzy podzbiory,

w każdym z których wartości stałych mają tę samą wartość. Jednym z nich jest podzbiór czteroelementowy  $\{k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}\}$  (kolumna 4 z tabeli (II.3-2)). Oceniając wyniki numerycznych symulacji wartości stałych z punktu widzenia odległości dynamiki układu od granicy klasycznej, musimy umieć zwięźle określić, w jakim stopniu stałe w zbiorze  $\{k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}\}$  (i w pozostałych dwóch zbiorach) są sobie bliskie. Oczywisty wybór pada na parametr RMS (od angielskiej nazwy *root-mean-square*) określany dla każdego zbioru [59]. Należy go jednak zmodyfikować, aby powiązać go bardziej z istotą zjawiska. Mianowicie, z równania kształtu linii (II.3-39) wynika, iż stałe tunelowe należy uwzględnić podwójnie [20,21], gdyż odpowiadające im człony stochastyczne występują tam dwukrotnie częściej niż człony kramersowskie. Dodatkowo, aby oderwać się od bezwzględnych wielkości stałych, parametr RMS powinien być znormalizowany, czego można łatwo dokonać dzieląc go przez odpowiednio ważoną (stałe tunelowe wzięte z wagą 2) średnią arytmetyczną dla zbioru stałych kwantowych, dla którego jest on zdefiniowany. Dla wybranego powyżej przypadku rotatora 6-krotnego, dla zbioru  $\{k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}\}$ , znormalizowany parametr RMS ma postać:

$$c_{RMS2} = \frac{\sqrt{\frac{1}{6} [2(k_{AEa'} - A)^2 + 2(k_{EaB} - A)^2 + (k_{EaEb} - A)^2 + (k_{Ea'Eb'} - A)^2]}}{A}, \quad (\text{III.2.2.3-56})$$

gdzie  $A = (2k_{AEa'} + 2k_{EaB} + k_{EaEb} + k_{Ea'Eb'})/6$ . Dla rotatora 6-krotnego mamy jeszcze dwa inne podzbiory, trój- i dwuelementowy, w których, zgodnie z treścią podrozdziału II.3, w granicy klasycznej, wyrównane stałe szybkości miałyby odpowiednio wartości  $k(1+a_1)$  i  $k(1+a_2)$ . Dla tych podzbiorów znormalizowane parametry RMS będą dalej oznaczał, odpowiednio, symbolami  $c_{RMS1}$  oraz  $c_{RMS3}$ . Zatem informacja o odstępstwach dynamiki rotatora 6-krotnego od granicy klasycznej zawarta jest w wartościach trzech wielkości:  $c_{RMS1}$ ,  $c_{RMS2}$  i  $c_{RMS3}$ . W granicy klasycznej wszystkie trzy mają zniknąć. Użycie trzech wielkości jest oczywiście niezbyt wygodne. Syntetycznym wskaźnikiem będzie ich średnia arytmetyczna:  $c_{RMS} = (c_{RMS1} + c_{RMS2} + c_{RMS3})/3 = \langle c_{RMS1}, c_{RMS2}, c_{RMS3} \rangle$ .

Dla  $N = 3-7$ , zestawienie parametrów RMS, oraz odpowiadających im zbiorów stałych kwantowych, skopiowanych z tabeli (II.3-2), przedstawione jest w tabeli (III.2.2.3-6).

Tabela III.2.2.3-6. Parametry statystyczne określające odstępstwa dynamiki rotatora  $N$ -krotnego od granicy klasycznej

$N$	Podzbiory zbioru minimalnego stałych kwantowych, w których w granicy klasycznej stałe mają być sobie równe.	Znormalizowane parametry RMS*	Średni znormalizowany parametr RMS*
3	$\{k_{AEa}, k_{EaEb}\} = k$	$c_{RMS1}$	$c_{RMS} = c_{RMS1} (c)^{**}$
4	$\{k_{AEa}, k_{EaB}\} = k(1+a_1)$ $\{k_{AB}, k_{EaEb}\} = k$	$c_{RMS1}$ $c_{RMS2}$	$c_{RMS} = c_{RMS1}$
5	$\{k_{AEa}, k_{EaEa'}, k_{Ea'Eb'}\} = k(1+a_1)$ $\{k_{AEa'}, k_{EaEb'}, k_{EaEb}\} = k$	$c_{RMS1}$ $c_{RMS2}$	$c_{RMS} = \langle c_{RMS1}, c_{RMS2} \rangle$
6	$\{k_{AEa}, k_{EaEa'}, k_{Ea'B}\} = k(1+a_1)$ $\{k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}\} = k$ $\{k_{AB}, k_{EaEb'}\} = k(1+a_2)$	$c_{RMS1}$ $c_{RMS2}$ $c_{RMS3}$	$c_{RMS} = \langle c_{RMS1}, c_{RMS2}, c_{RMS3} \rangle$
7	$\{k_{AEa}, k_{EaEb''}, k_{EaEb'}, k_{Ea'Ea''}\} = k(1+a_1)$ $\{k_{AEa'}, k_{EaEa'}, k_{EaEb}, k_{Ea''Eb''}\} = k(1+2a_2)$ $\{k_{AEa''}, k_{EaEa''}, k_{Ea'Eb''}, k_{Ea'Eb'}\} = k(1+a_1+a_2)$	$c_{RMS1}$ $c_{RMS2}$ $c_{RMS3}$	$c_{RMS} = \langle c_{RMS1}, c_{RMS2}, c_{RMS3} \rangle$

\*patrz dyskusja równania (II.2.2.3-56). \*\* dla grupy metylowej zamiast parametru  $c_{RMS}$  stosowany był dotychczas współczynnik nieklasyczności  $c$ .

Obecnie mogę już przejść do dyskusji dynamiki dowolnego rotatora  $N$ -krotnego. Obliczenia przeprowadzone w poprzednim podrozdziale, odtwarzające wyniki eksperymentalne dla grup metylowych, osadzają dalszą dyskusję problemu w realnym świecie. Szczególnie ważne jest spostrzeżenie, że przy zachowaniu stosunku  $f_c/\omega_c$  oraz  $f_s/\omega_c$  wyniki otrzymywane na podstawie modelu TRK okazały się być zasadniczo podobne. Możemy również ocenić, jakie wartości stosunków  $f_c/\omega_c$  oraz  $f_s/\omega_c$  są fizycznie rozsądne. Z uwagi na wyniki otrzymane dla grup metylowych, w dalszych rozważaniach będę przyjmował  $f_c = f_s$ .

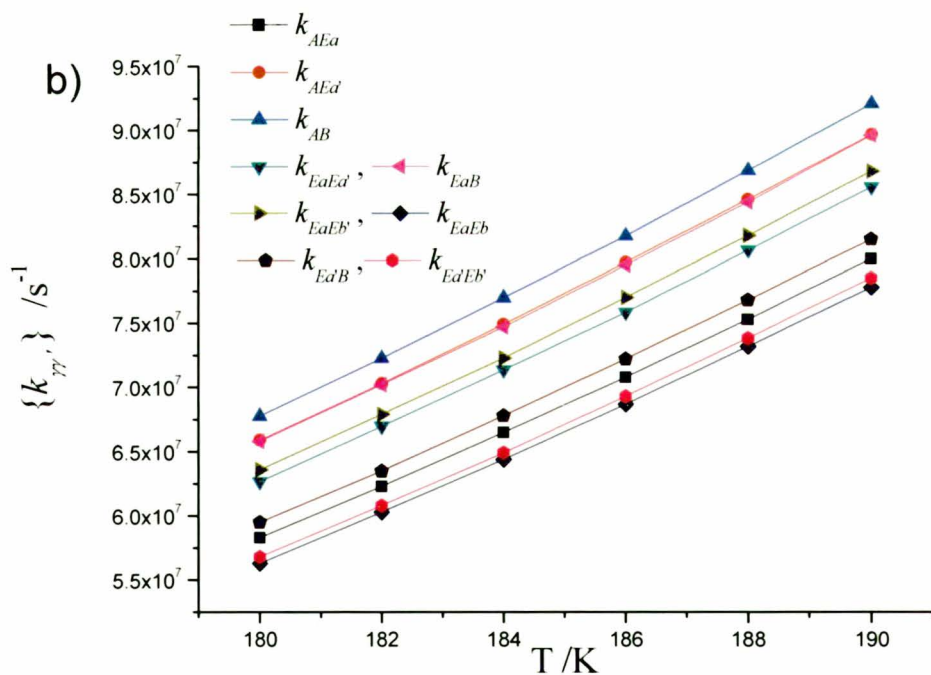
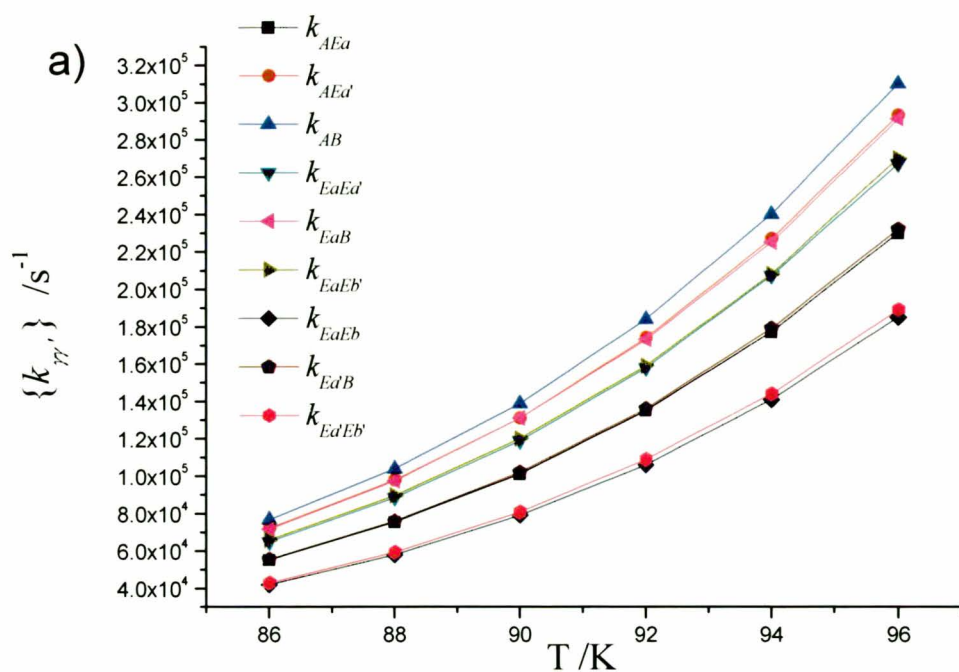
Dodatkowo, w odróżnieniu od grupy metylowej, dla rotatorów masywnych częstotliwości tunelowania  $\Delta_{\gamma\gamma'}$  wydają się mieć dużo mniejsze znaczenie niż stałe



szybkości  $k_{\gamma\gamma}$ , gdyż wartości  $\Delta$  są mniejsze od stałych szybkości o około dwa rzędy wielkości [21]. Ostatecznie więc wielkości tych nie będę dalej rozważał.

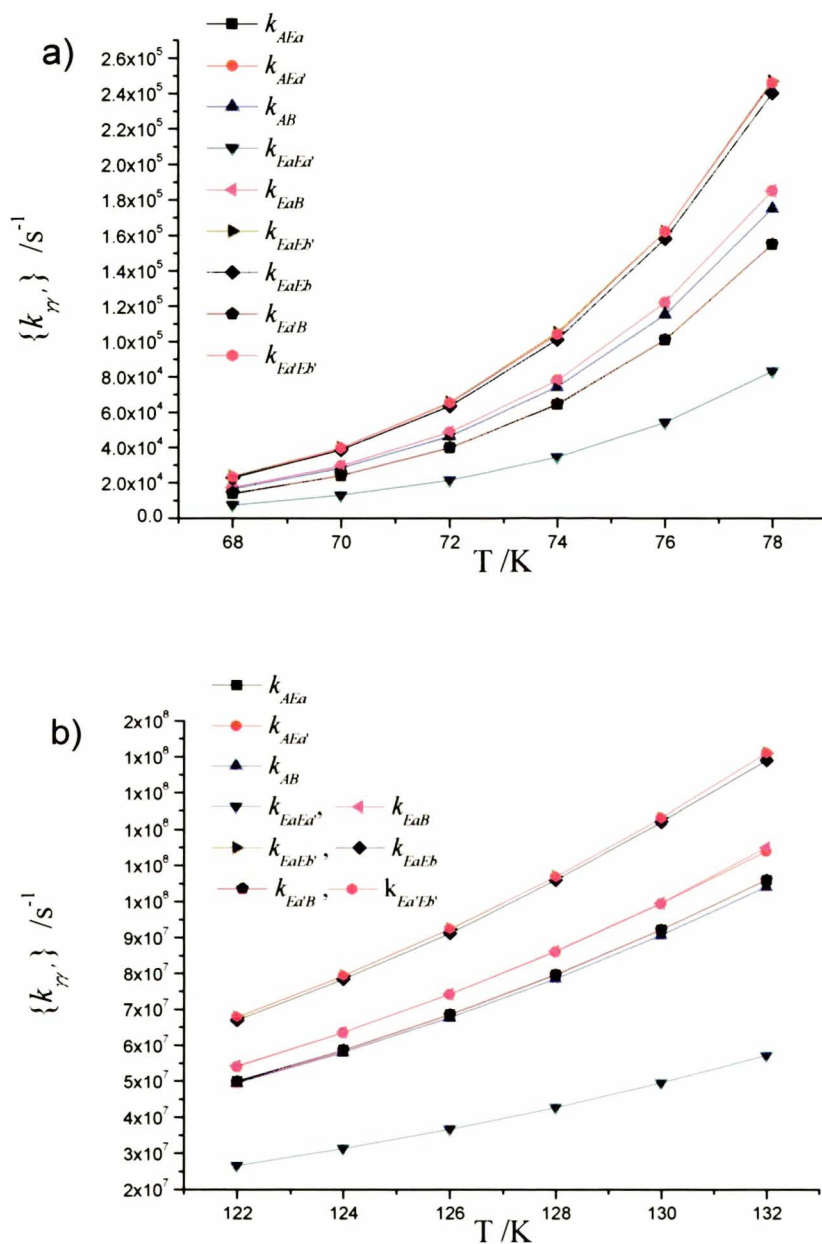
Dyskusję rozpocznę od symulacji dla rotatora 6-krotnego. Rozważania te przeprowadzę na konkretnym przykładzie molekularnym, którym jest benzen (a ściślej biorąc dwa jego izotopomery  $C_6D_6$  oraz  $C_6H_6$ ), arbitralnie zakładając wysokość bariery potencjału  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ . Uzasadnię później, że jest to wartość rozsądna. Zacznę od pytania, czy w obydwu wariantach modelu TRK, wraz z wzrostem temperatury oraz sprzężenia z otoczeniem, dynamika pierścienia benzenowego osiąga klasyczny limit? Inaczej, z perspektywy wyników z podrozdziału II.3, czy dochodzi do „rozdzielenia” całkowitego zbioru kwantowych stałych szybkości na odpowiednie podzbiory, w których stałe są sobie równe?

Jak pokazują to symulacje z użyciem niepełnego modelu TRK, prezentowane na rysunku (III.2.2.3-15), przy słabym sprzężeniu rotatora z otoczeniem,  $f_c = f_s = 40 \text{ cm}^{-1}$ , zarówno w zakresie niskich temperatur (sprecyzujmy, że jest to zakres, w którym stałe szybkości nie przekraczają wartości  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) jak i wysokich (gdzie stałe szybkości są większe niż  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) nie dochodzi do rozdzielenia stałych kwantowych na odpowiednie zbiory, w których byłyby one sobie bliskie.



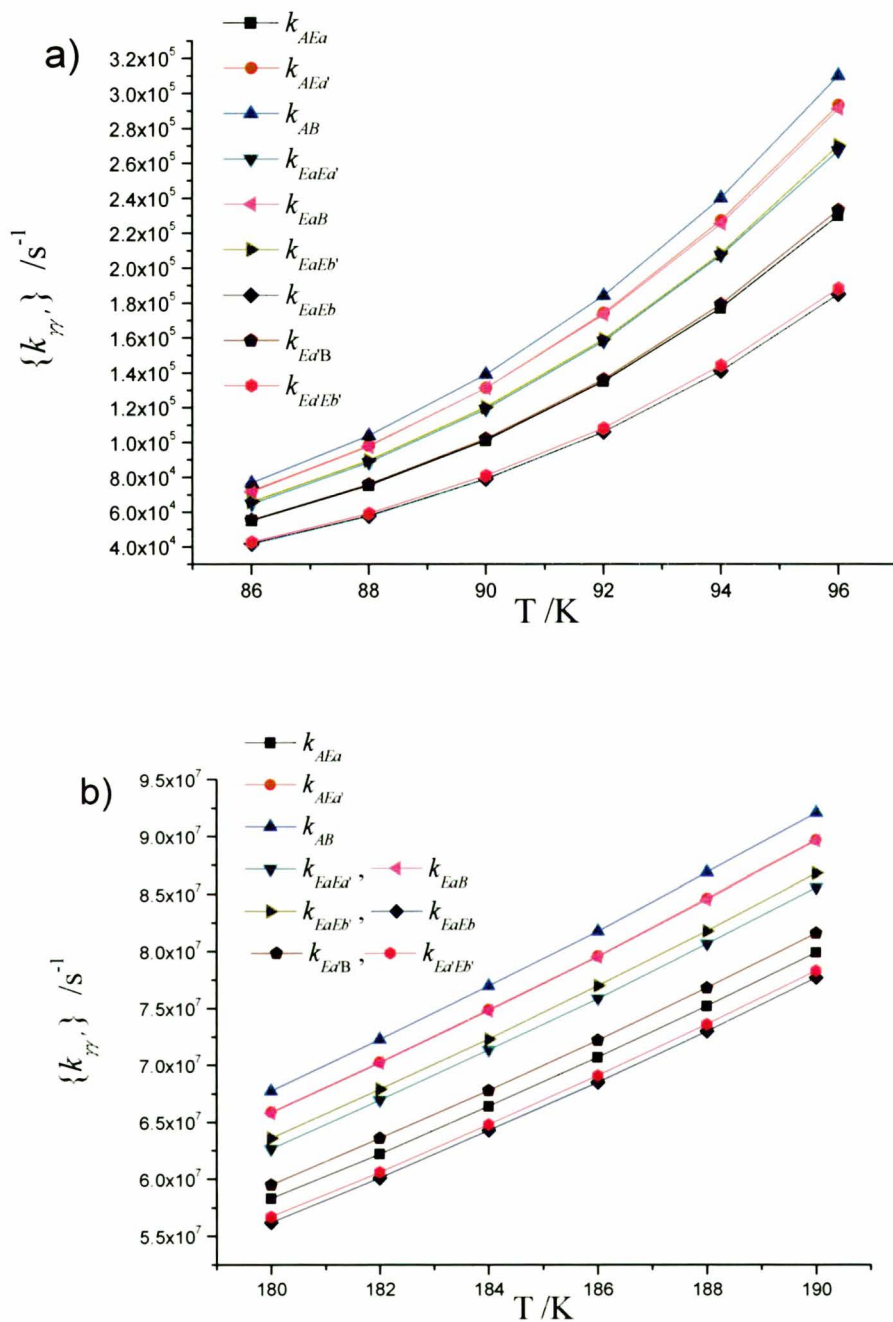
Rysunek III.2.2.3-15. Przebiegi temperaturowe zbioru niezależnych stałych kwantowych  $\{k_{\gamma\gamma'}\}$  obliczone z użyciem niepełnego modelu TRK dla układu  $\text{C}_6\text{D}_6$  przy następujących wartościach parametrów:  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Zakres niskich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). (b) Zakres wysokich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ )

Dla niepełnego modelu TRK, w całym zakresie temperatur, okazało się, iż nawet silne sprzężenie rotatora z kąpielą termiczną, nie jest w stanie „zmusić” dynamiki układu do zbliżenia się do granicy klasycznej (rysunek (III.2.2.3-16)). Jest to obserwacja sprzeczna z oczekiwaniami opartymi o intuicję fizykochemiczną.

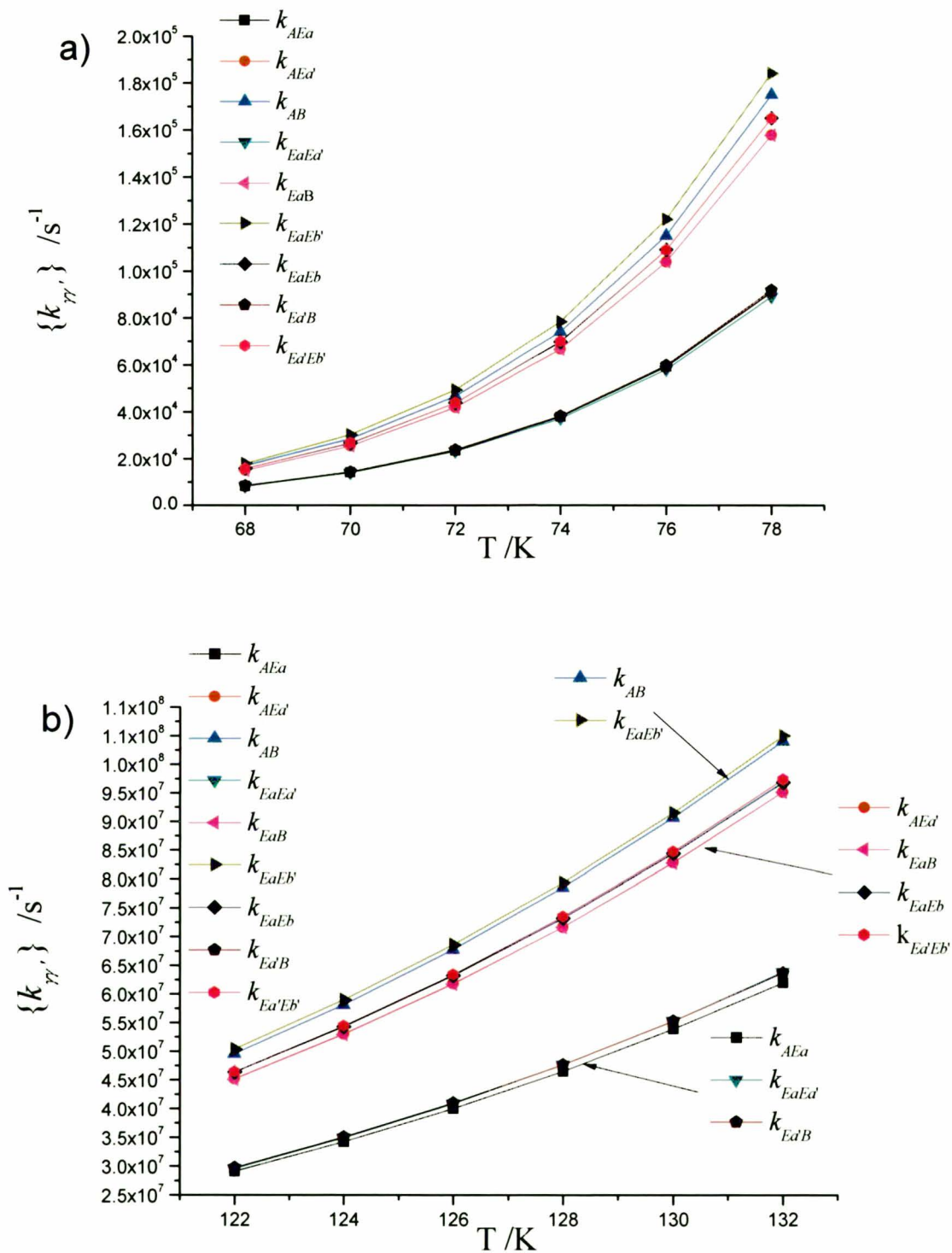


Rysunek III.2.2.3-16. Przebiegi temperaturowe zbioru niezależnych stałych kwantowych  $\{k_{\gamma\gamma'}\}$  obliczone z użyciem niepełnego modelu TRK dla układu  $\text{C}_6\text{D}_6$  przy następujących wartościach parametrów:  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Zakres niskich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). (b) Zakres wysokich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ )

Zatem bardzo interesującą kwestią jest, jak w tych samych warunkach zachowuje się pełny model TRK. Wyniki symulacji są przedstawione na rysunkach (III.2.2.3-17, III.2.2.3-18).



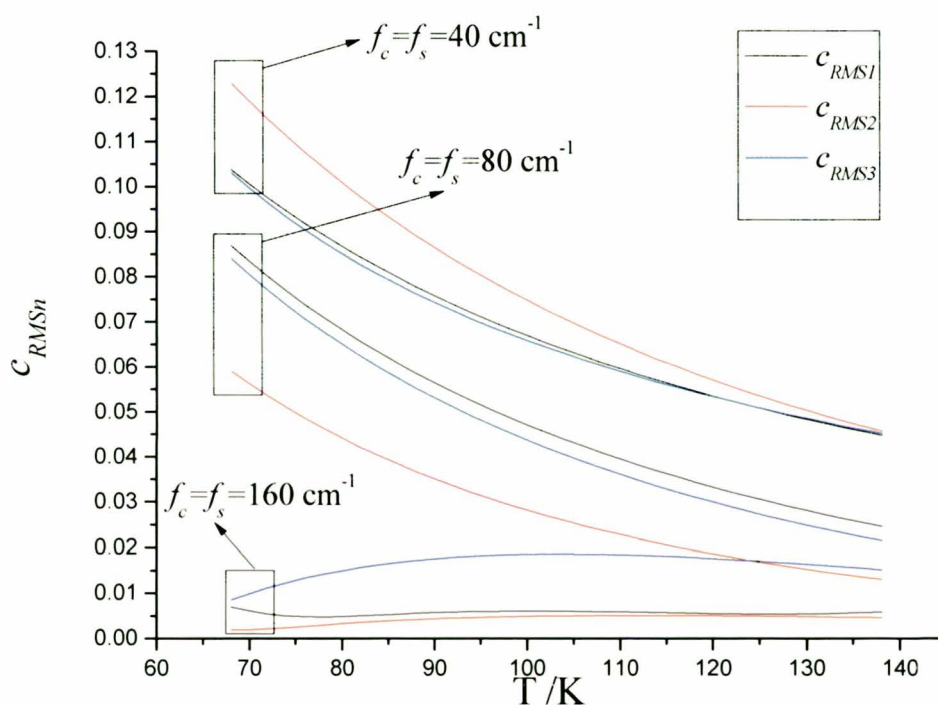
Rysunek III.2.2.2-17. Przebiegi temperaturowe zbioru niezależnych stałych kwantowych  $\{k_{\gamma\gamma'}\}$  obliczone z użyciem pełnego modelu TRK dla układu  $\text{C}_6\text{D}_6$  przy następujących wartościach parametrów:  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Zakres niskich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). (b) Zakres wysokich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ )



Rysunek III.2.2.3-18. Przebiegi temperaturowe zbioru niezależnych s. wych  $\{k_{\gamma}\}$  obliczone z użyciem pełnego modelu TRK dla układu  $\text{C}_6\text{D}_6$  przy nastę, ściach parametrów:  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Zakres n. (b) Zakres wysokich temperatur ( $k_{\gamma} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ )

Zatem w przypadku pełnego wariantu modelu TRK, sytuacja jest inna. Mianowicie, przy niskich wartościach współczynników  $f_c$  i  $f_s$  symulowana dynamika rotatora ma podobny, silnie kwantowy charakter jak dla wariantu niepełnego. Jednakże wraz ze wzrostem  $f_c$  i  $f_s$  w zakresie wyższych temperatur model pełny osiąga klasyczną granicę; kwantowe stałe szybkości grupują się w dokładnie taki sposób, jak przewidywały to rozważania z podrozdziału II.3!

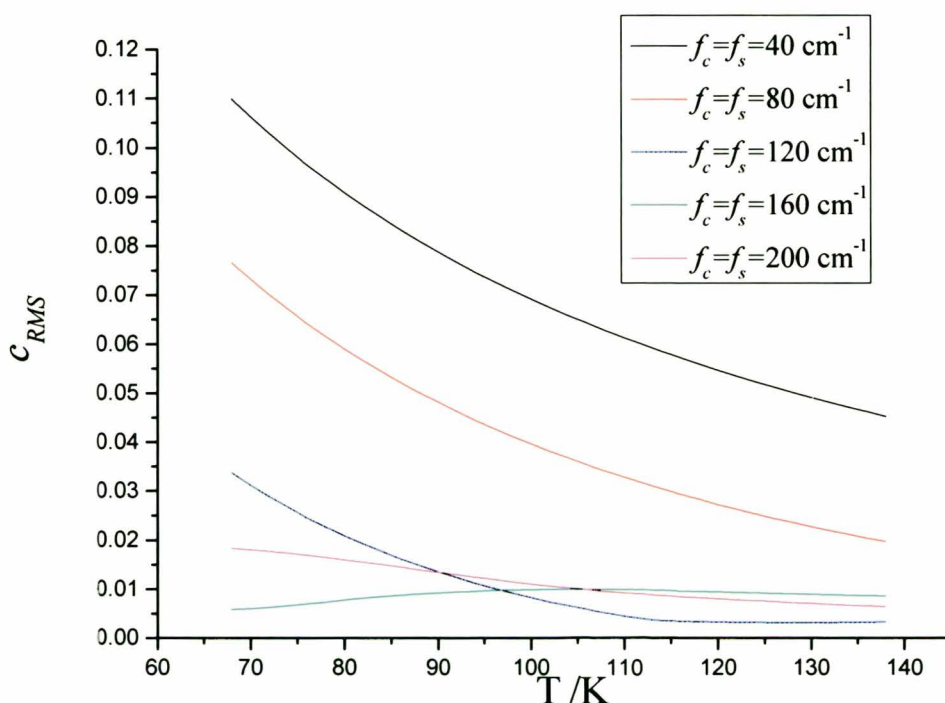
Poniżej postaram się efekt ten przeanalizować dokładniej, bardziej ilościowo, posługując się parametrami statystycznymi wprowadzonymi na początku tego podrozdziału.



Rysunek III.2.2.3-19. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMSn}$  dla układu  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą pełnego modelu TRK dla  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Dla  $f_c = f_s = 160 \text{ cm}^{-1}$ , maksymalny rozrzut stałych szybkości wokół wartości średniej nie przekracza 2 % w całym zakresie temperatur.

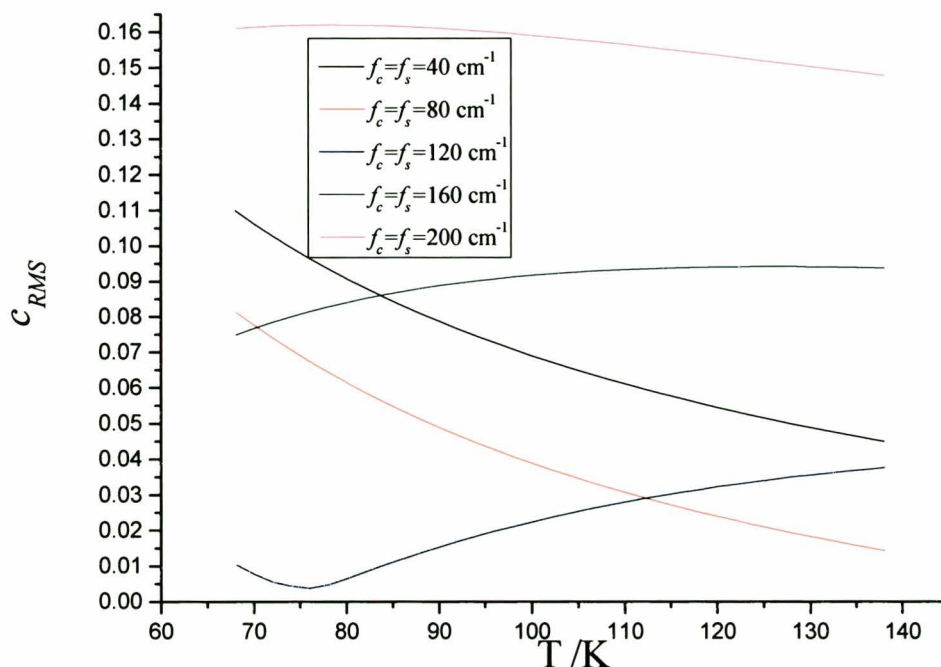
Okazuje się, iż w pełnym modelu TRK, stopnie zróżnicowania stałych szybkości w poszczególnych podzbiorach mogą znacznie od siebie odbiegać. Obserwacja ta utwierdza mnie w przekonaniu, że dla całościowej oceny charakteru dynamiki rotatora wygodnie jest stosować syntetyczny parametr  $c_{RMS}$ . W dalszej analizie będę używał

właśnie tego miernika. Niemniej jednak, na podstawie powyższych wyników wyraźnie jest widoczne, iż wraz z wzrostem temperatury z jednej strony, a sprężenia z kapielą termiczną z drugiej dynamika rozpatrywanego obiektu staje się coraz bardziej klasyczna. Fakt ten staje się jeszcze bardziej widoczny, jeśli posłużymy się zbiorczym wskaźnikiem  $c_{RMS}$  (rysunek (III.2.2.3-20))



Rysunek III.2.2.3-20. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą pełnego modelu TRK dla  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Dla  $f_c = f_s = 160$  oraz  $200 \text{ cm}^{-1}$  średni rozrzut stałych szybkości wokół ich odpowiednich wartości średnich nie przekracza 2 % w całym zakresie temperatur.

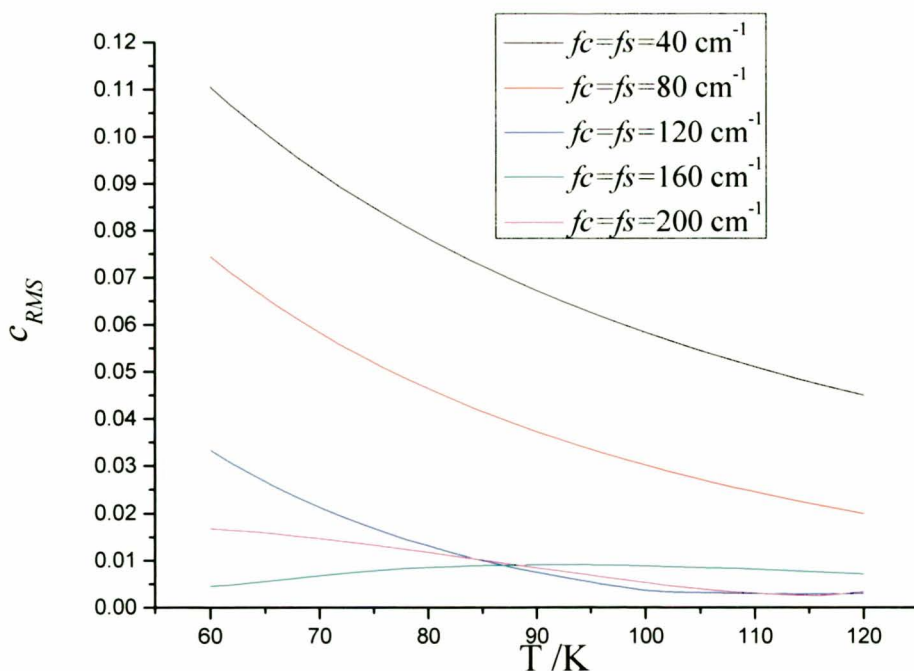
Natomiast, inny obraz dynamiki wyłania się z symulacji z użyciem niepełnego wariantu modelu TRK (rysunek (III.2.2.3-21)). Mianowicie, wraz z wzrostem oddziaływania dynamika staje się coraz bardziej kwantowa! Niewątpliwie stawia to pod znakiem zapytania poprawność tego modelu dla powyższego układu molekularnego.



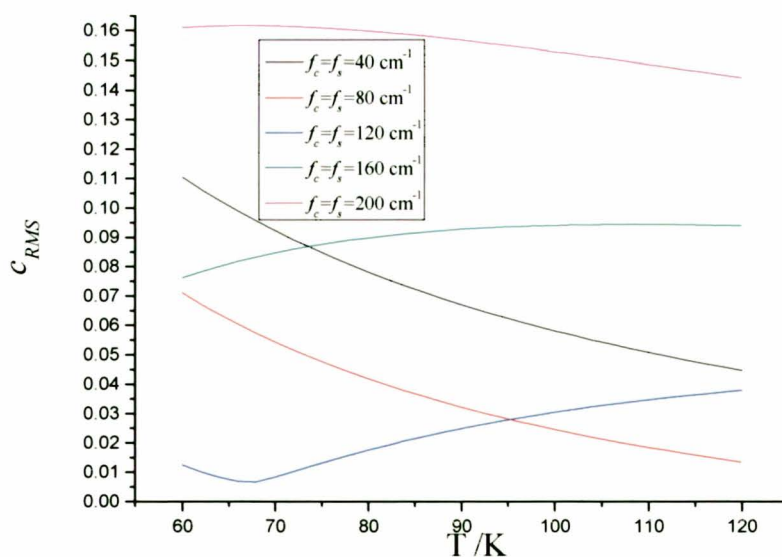
Rysunek III.2.2.3-21. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą niepełnego modelu TRK dla  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Dla  $f_c = f_s = 200 \text{ cm}^{-1}$  obserwowany wzrost średniego rozrzutu stałych szybkości wokół ich odpowiednich wartości średnich, przekraczający 14 % w całym zakresie temperatur, świadczy o niestosowności tego modelu w rozpatrywanym przypadku.

Okazuje się, iż wnioski wyciągnięte z symulacji dla  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$  słuszne są również w przypadku innych wartości potencjału. Wyniki dla innych wartości potencjału są prezentowane na rysunkach (III.2.2.3-22 - III.2.2.3-24). Ponadto, w trakcie symulacji okazało się również, iż zmiana układu molekularnego z  $C_6D_6$  na  $C_6H_6$  nie pociąga za sobą żadnych jakościowych zmian w obrazie dynamiki rotatora 6-krotnego (rysunek III.2.2.3-25)).

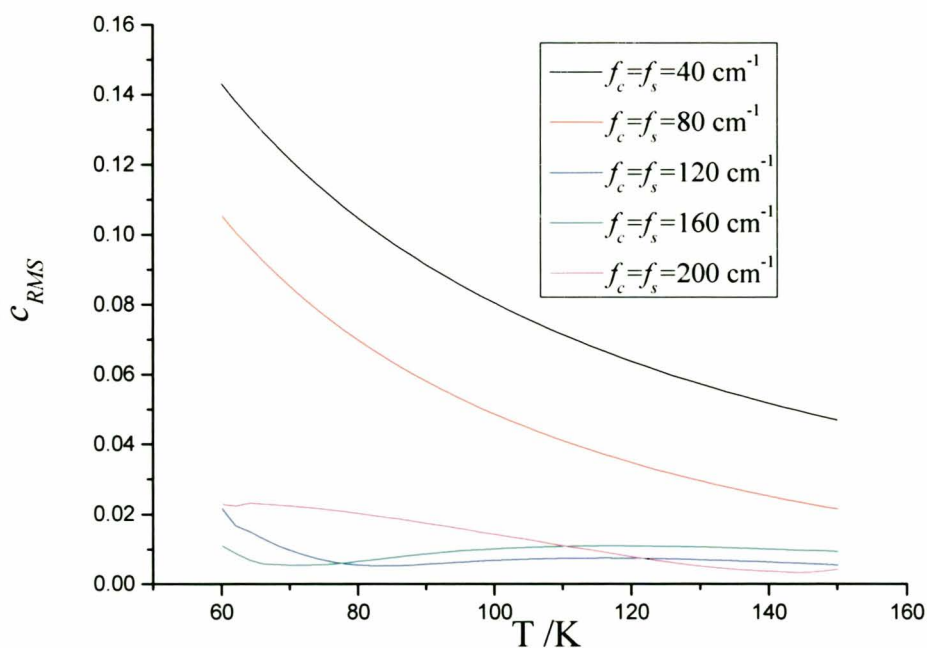




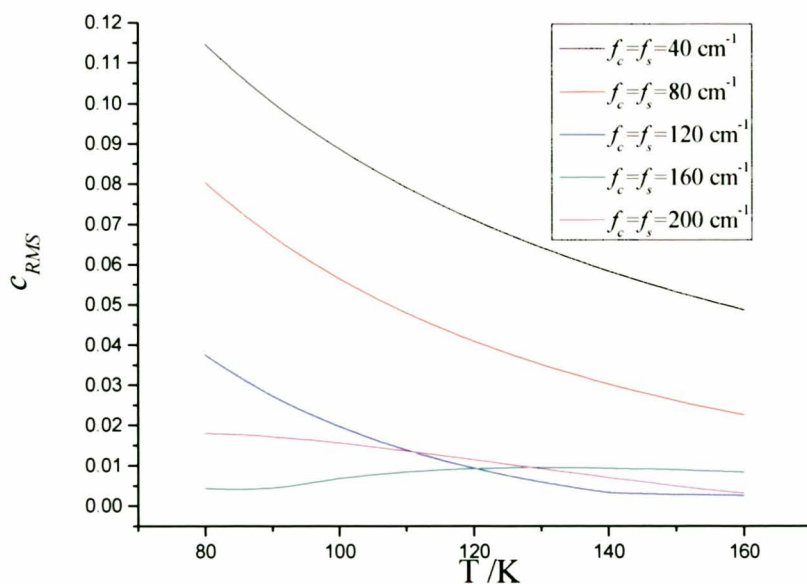
Rysunek III.2.2.3-22. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą pełnego modelu TRK dla  $V_6 = 700 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ .



Rysunek III.2.2.3-23. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą niepełnego modelu TRK dla  $V_6 = 700 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ .



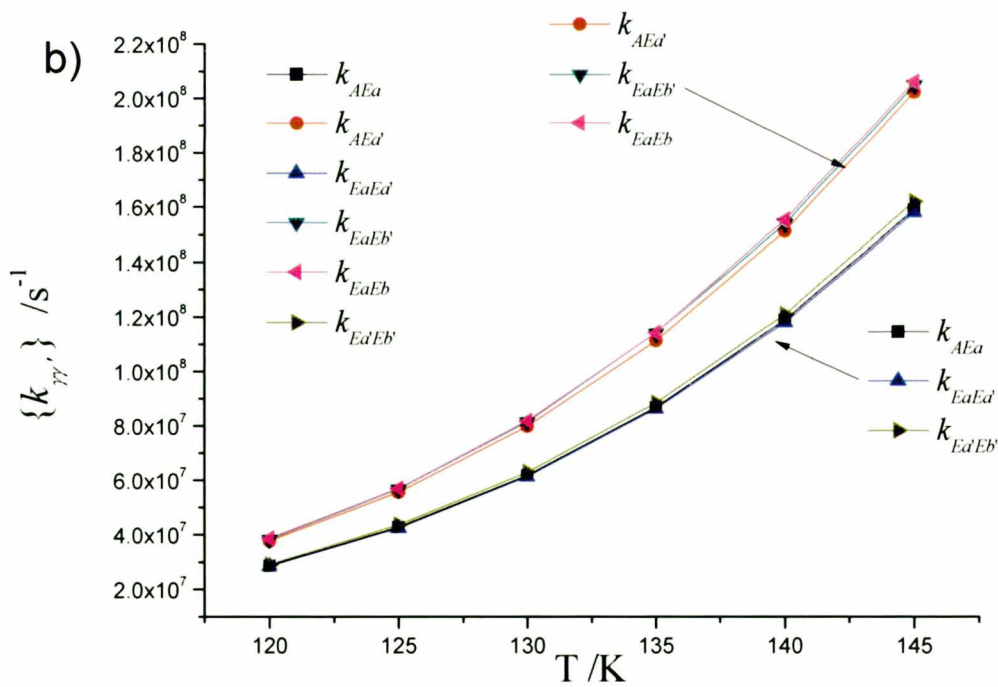
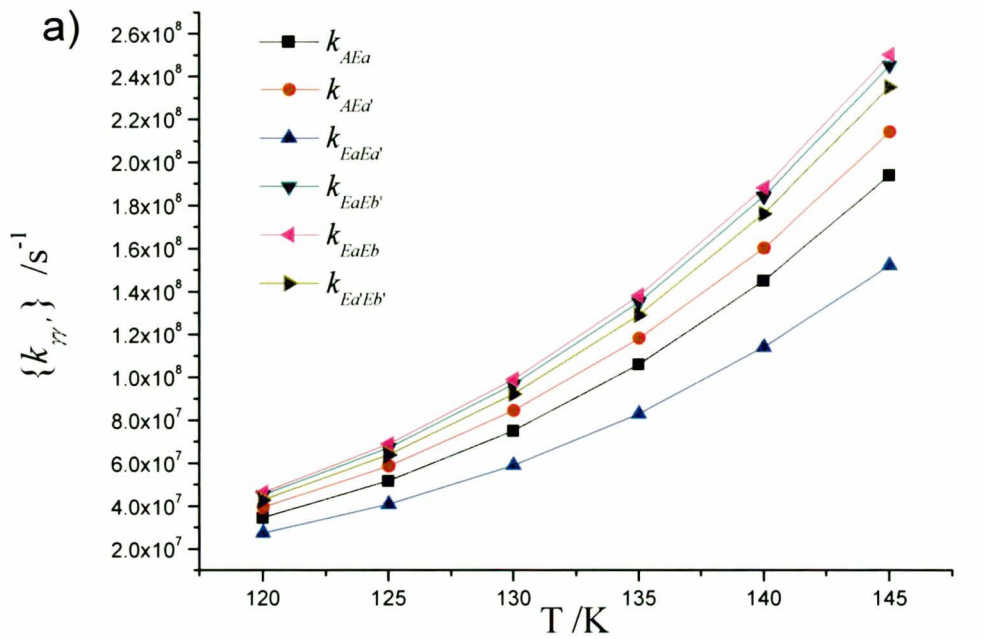
Rysunek III.2.2.3-24. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6D_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą pełnego modelu TRK dla  $\nu_6 = 1100 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ .



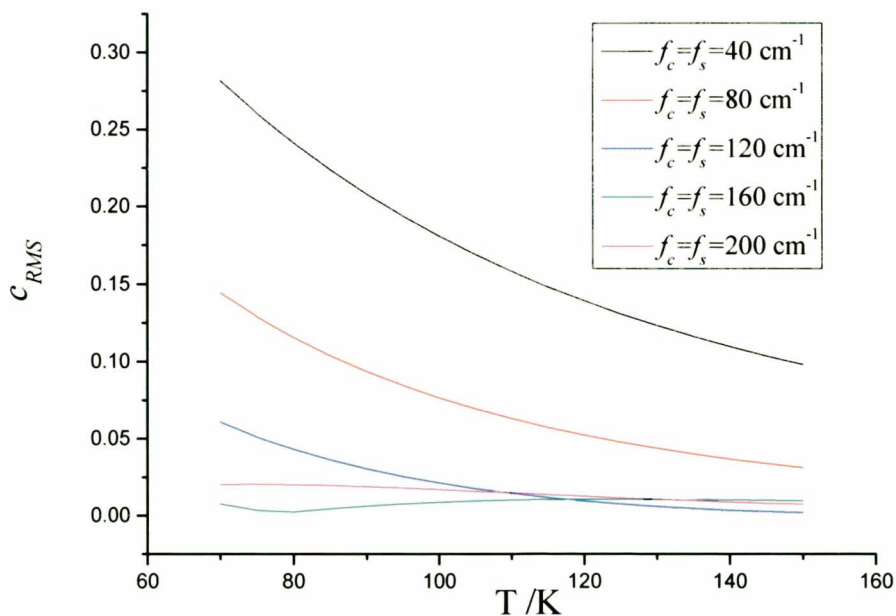
Rysunek III.2.2.3-25. Przebiegi temperaturowe zbiorczego wskaźnika  $c_{RMS}$  dla  $C_6H_6$ , dla serii wartości współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (podanych na rysunku), symulowane za pomocą pełnego modelu TRK dla  $\nu_6 = 1100 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ .

Otrzymane powyżej rezultaty, w szczególności dlatego, że dotyczą one bardzo ważnego układu molekularnego, są wielkim sukcesem pełnego modelu TRK w wyjaśnianiu procesu zdyżania kwantowej dynamiki rotatora do granicy klasycznej. Problem granicy klasycznej w mechanice kwantowej jest szeroko dyskutowany nieomal od momentu narodzin tej teorii. Jednakże, według mojej wiedzy, problem ten w odniesieniu do rotatora kwantowego, którego dynamika stochastyczna jest kontrolowana przez zasadę Pauliego, nie był dotychczas poruszany.

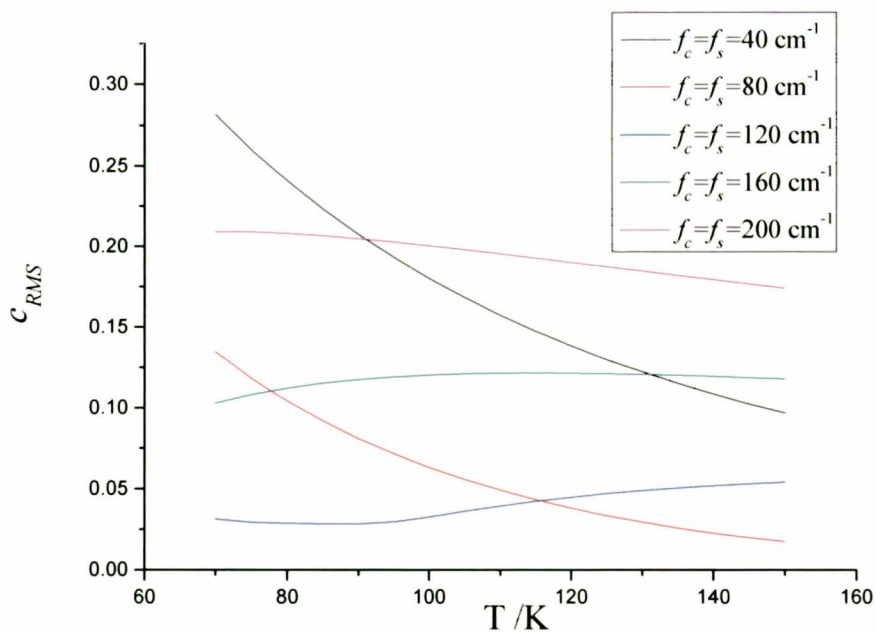
Należy w tym miejscu zadać pytanie, czy obydwa warianty modelu TRK podobnie zachowują się w przypadku rotatorów o innych krotnościach niż 6. W przypadku rotatora 5-krotnego, odpowiednim układem molekularnym może być na przykład pierścień cyklopentadienyłowy  $C_5H_5^-$ . Dla tego układu stała rotacyjną wyznaczyłem na podstawie geometrii, zoptymalizowanej programem GAUSSIAN03 [60], przy użyciu metody DFT [61,62] z potencjałem B3LYP [63,64] w bazie 6-31G [65]. Tak wyznaczona stała  $B$  wynosi  $0.148 \text{ cm}^{-1}$ . Również i w tym przypadku okazało się, iż zdyżania kwantowej dynamiki rotatora do granicy klasycznej jest w stanie odtworzyć tylko pełny wariant modelu TRK. Mianowicie, w przeciwieństwie do modelu niepełnego (rysunek (III.2.2.3-26a)), w symulacjach z użyciem pełnego modelu TRK dochodzi do rozdzielenia całkowitego zbioru stałych kwantowych na odpowiednie podzbiory, w tym przypadku obydwa zawierające po trzy stałe (tabela (III.2.2.3-6) i rysunek (III.2.2.3-26b)). Aby ująć powyższe zagadnienie w sposób syntetyczny, dla obydwu wariantów modelu TRK, na rysunkach (III.2.2.3-27, III.2.2.3-28) prezentuję temperaturowe przebiegi parametru  $c_{RMS}$ . Potwierdzają one ostatecznie, iż wnioski wyciągnięte dla rotatora 6-krotnego są słuszne również i w tym wypadku. Wynik te nie są zaskakujące. Można powiedzieć, iż w zasadzie rotatory te nie różnią się od siebie aż tak bardzo, bo krotność rotatora zmienia się z 6 na 5, a stała rotacyjna z  $0.095 \text{ cm}^{-1}$  dla  $C_6H_6$  na  $0.148 \text{ cm}^{-1}$  dla  $C_5H_5$ .



Rysunek III.2.2.2-26. Przebiegi temperaturowe zbioru niezależnych stałych kwantowych  $\{k_{\gamma\gamma'}\}$  obliczone z użyciem modelu TRK dla  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  w zakresie wysokich temperatur ( $k_{\gamma\gamma'} > 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) przy następujących wartościach parametrów:  $V_6 = 900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Model niepełny. (b) Model pełny.



Rysunek III.2.2.3-27. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMS}$  dla  $C_5H_5^-$  z potencjałem  $V_5 = 900\text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600\text{ cm}^{-1}$ , dla serii współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (wartości na rysunku) obliczone za pomocą pełnego modelu TRK.



Rysunek III.2.2.3-28. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMS}$  dla  $C_5H_5^-$  z potencjałem  $V_5 = 900\text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600\text{ cm}^{-1}$ , dla serii współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (wartości na rysunku) obliczone za pomocą niepełnego modelu TRK.

Bardzo interesujące jest pytanie o charakter dynamiki rotatora masywnego różniącego się znacznie od benzenu i anionu cyklopentadienylowego. Takim układem, również aromatycznym, może być kation  $C_3H_3^+$ , dla którego  $B = 0.5 \text{ cm}^{-1}$  (stała ta została wyznaczona dokładnie w ten sam sposób jak dla  $C_5H_5^-$ ) i oczywiście  $N = 3$ . Co prawda, z praktycznego punktu widzenia układ taki jest dość abstrakcyjny, jednak wydaje się on interesujący z punktu widzenia problemu granicy klasycznej w modelu TRK. Napotykamy tutaj jednak pewien problem. O ile porównywanie wyników dla  $C_6H_6$ ,  $C_6D_6$  i  $C_5H_5^-$  przy tym samym potencjale jest uprawnione, to dla  $C_3H_3^+$ , nie jest to już tak oczywiste. Porównując  $C_3H_3^+$  z  $C_6H_6$ , należy tak przeskalować potencjał tego pierwszego, aby struktura poziomów torsyjnych (to znaczy różnice energii między nimi) była podobna dla obydwu rotatorów. W szczególności dotyczy to nisko leżących poziomów torsyjnych. Przeskalowania tego można dokonać rozwijając potencjał, którego doświadcza rotator, w szereg Taylora i rozpatrywać tylko małe wychylenia z położenia (orientacji) równowagi. Dla małych wychyleń, równanie (III.2.1-44) przechodzi w następujące wyrażenie:

$$\hat{H} = -B \frac{d^2}{d\varphi^2} + \frac{V_N N^2}{4} \varphi^2, \quad (\text{III.2.2.3-57})$$

Wyrażenie to jest analogiczne do równania kwantowego oscylatora harmonicznego. Żądając, aby różnica między pierwszymi dwoma stanami własnymi była taka sama, zarówno w przypadku równania (III.2.2.3-57) odniesionego do rotatora 6-krotnego jak i 3-krotnego, dochodzimy do warunku wiążącego potencjały  $V_3$  oraz  $V_6$ . Ma ono następującą postać:

$$V_3 = \frac{36B_6}{9B_3} V_6, \quad (\text{III.2.2.3-58})$$

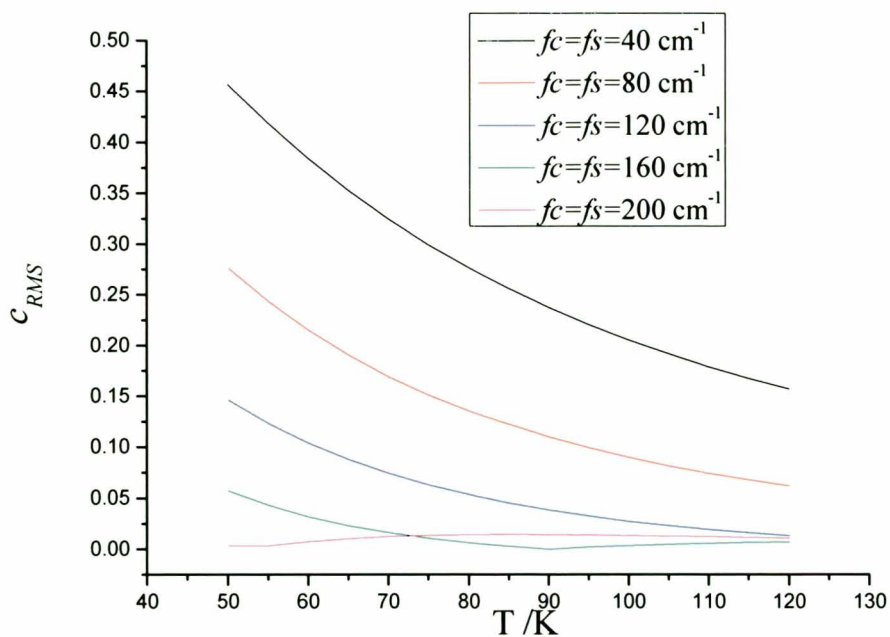
Aby struktura niskich poziomów torsyjnych była podobna dla obu rotatorów, przy potencjale  $C_6H_6$  równym  $900 \text{ cm}^{-1}$ , potencjał  $C_3H_3^+$  powinien wynosić  $684 \text{ cm}^{-1}$ .

Dla tego właśnie potencjału symulacje parametrów TRK przedstawione są na rysunkach (III.2.2.3-29, III.2.2.3-30). Okazują się one być dość interesujące. Mianowicie, analizując wyniki dla obu porównywanych rotatorów można dojść do wniosku, iż wraz z zwiększeniem stałej  $B$  (ale przy zachowaniu struktury dolnych poziomów torsyjnych), charakter dynamiki rotatora staje się bardziej kwantowy. Obserwacja ta jest mniej trywialna, niż mogłoby się wydawać na pierwszy rzut oka. Dla kationu cyklopropyliowego  $C_3H_3^+$  droga tunelowania, mierzona odległością kątową pomiędzy

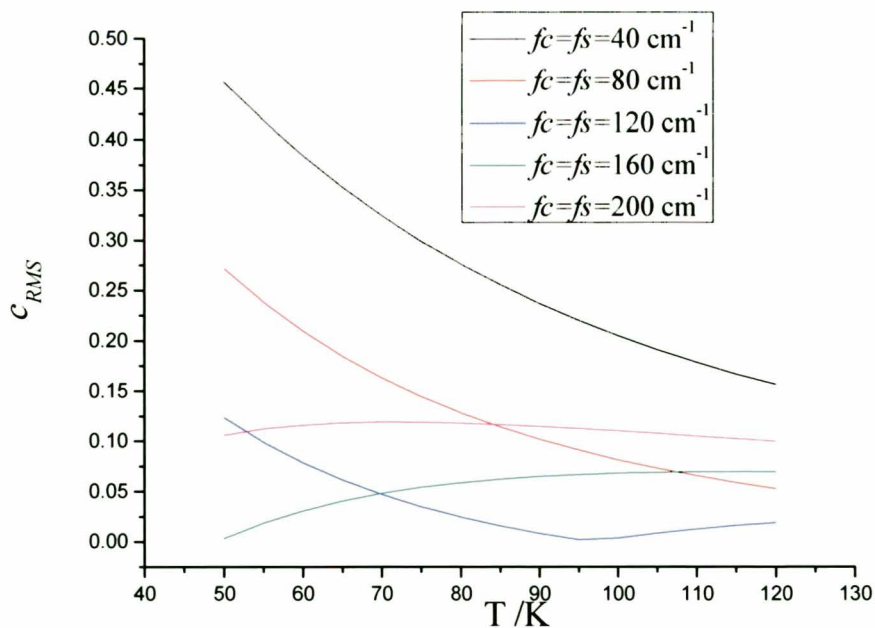
dwoma sąsiednimi orientacjami równowagowymi, jest bowiem dwukrotnie większa niż dla  $C_6H_6$ . Czynniki ten, wzmacniający klasyczny charakter dynamiki, jest najwyraźniej z nadmiarem kompensowany przez wzrost stałej rotacyjnej (spadek momentu bezwładności) przy przejściu od  $C_6H_6$  do  $C_3H_3^+$ . Gdyby porównać  $C_6H_6$  z  $CF_3$ , wnioski byłyby odmienne i wpływ drogi tunelowania na charakter dynamiki byłby wyraźnie zaznaczony.

Rolę momentu bezwładności, przy zachowaniu tej samej drogi tunelowania, ilustrują symulacje przeprowadzone dla kilku hipotetycznych rotatorów 3-krotnych o różnych stałych  $B$  i potencjałach  $V$  tak dobranych, aby układ nisko leżących poziomów torsyjnych był podobny. Są one przedstawione na rysunku (III.2.2.3-31). Wynika z nich ewidentnie, iż ze wzrostem  $B$  (zatem ze zmniejszaniem momentu bezwładności), dynamika rotatora staje się coraz bardziej kwantowa, przy czym zakres szybkości interesujący z punktu widzenia NMR występuje przy coraz niższych temperaturach. Jest rzeczą ciekawą, że stopień „nieklasyczności” dynamiki wzrasta gładko i monotonicznie ze wzrostem stałej rotacyjnej. Taki gładki przebieg przy przejściach pomiędzy kolejnymi rotatorami wynika stąd, że ich potencjały zostały tak dobrane aby wszystkie rotatory miały taką samą strukturę poziomów torsyjnych.

Podsumowując, aby poprawnie opisać dynamikę rotatorów „masywnych”, konieczne staje się uwzględnienie elementów macierzy relaksacji sprzęgających mody kramersowskie i tunelowe, obserwowane w widmach NMR, z koherencjami torsyjnymi. Te ostatnie tworzą „generator klasyczności” dla dynamiki rotatora. Dla rotatorów o małej bezwładności, przedział częstotliwościowy oddzielający mody kramersowskie i tunelowe od modów torsyjnych jest zbyt wielki, aby relaksacja wibracyjna mogła skutecznie narzucić dynamice charakter klasyczny.

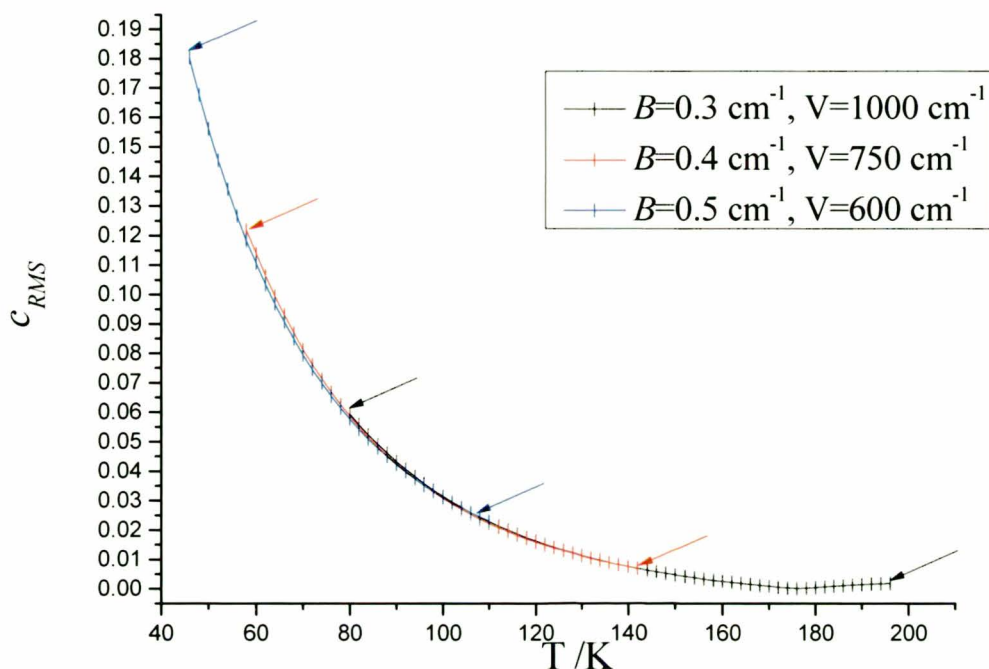


Rysunek III.2.2.3-29. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMS}$  dla układu  $C_3H_3^+$ , przy potencjale  $V_6=680\text{cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c=600\text{cm}^{-1}$ , dla serii współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (wartości na rysunku) obliczone za pomocą pełnego modelu TRK.



Rysunek III.2.2.3-30. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMS}$  dla układu  $C_3H_3^+$ , przy potencjale  $V_6=680\text{cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c=600\text{cm}^{-1}$ , dla serii współczynników  $f_c$  i  $f_s$  (wartości na rysunku) obliczone za pomocą niepełnego modelu TRK.





Rysunek III.2.2.3-31. Przebiegi temperaturowe parametrów  $c_{RMS}$  (model pełny) dla rotatora 3-krotnego, obliczone z użyciem pełnego modelu TRK dla takich parametrów  $B$  i  $V$  (podanych na rysunku), aby był spełniony warunek (III.2.2.3-58). Dla każdego z przebiegów parametry kąpieli i oddziaływań rotator-kąpiel są te same:  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 100 \text{ cm}^{-1}$ . Strzałki tego samego koloru oznaczają początek i koniec przebiegu temperaturowego dla danego rotatora. Dla każdej pary wartości  $B$  i  $V$ , przebieg dotyczy tego samego zakresu szybkości, od  $10^4$  do  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

Kończąc dyskusję tego podrozdziału, nie sposób pominąć pytanie o eksperymentalną możliwość weryfikacji powyższych przewidywań teorii TRK w spektroskopii NMR. W chwili obecnej wydaje się, iż jedynym układem molekularnym, dającym szanse obserwacji nieklasycznych efektów dynamiki dla rotatorów masywnych w widmach NMR ciała stałego jest klatrat 1-(9-antroktylo)-antrachinon/ $C_6H_6$  [66].

Układ z  $C_6H_6$  nie był badany, opublikowano jednak zmienne z temperaturą widma NMR deuteronów dla  $C_6D_6$  w układzie 1-(9-antroktylo)-antrachinon/ $C_6D_6$  [66]. W pracy [21] zależność tych widm od temperatury zinterpretowano z użyciem modelu

klasycznego. W modelu klasycznym dynamika pierścienia benzenowego, ze względu na jego symetrię, opisana jest tylko jedną stałą szybkości, równą średniej ze stałych szybkości przeskoków ponad jednym i dwoma maksimumami potencjału,

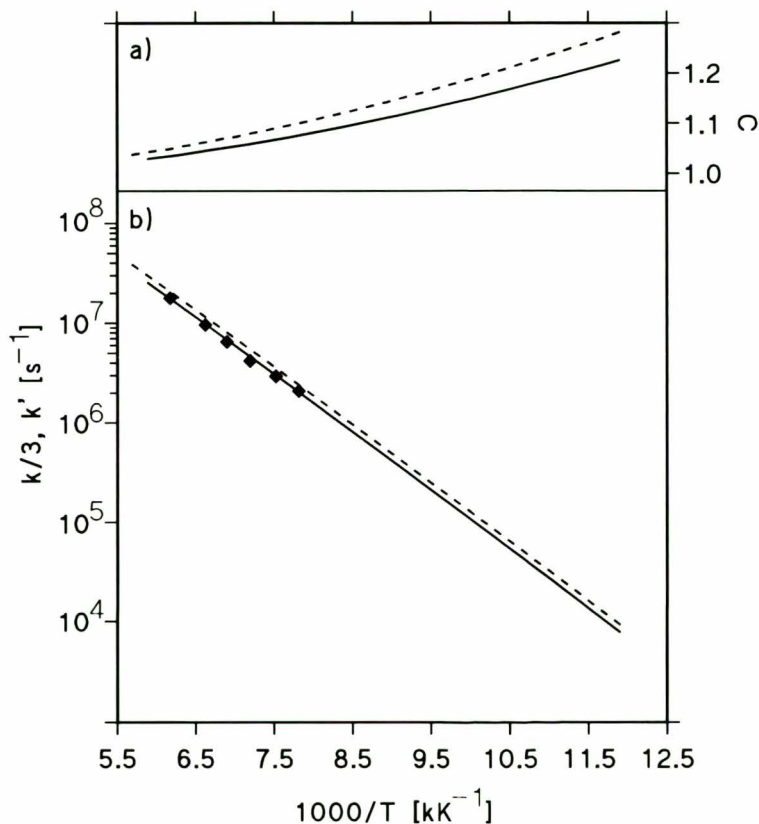
$$k'' = \frac{k_1 + k_2}{2}, \quad (\text{III.2.2.3-59})$$

Z równań w ostatniej kolumnie tabeli (II.3-2) dla  $N = 6$  wynika, że w granicy klasycznej wielkość  $k''$  byłaby identyczna z dowolną ze stałych kwantowych (równych sobie nawzajem) w zbiorze  $\{k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}\}$ . Na podstawie symulacji przeprowadzonych w pracy [21] ustalono, że w przypadku gdy stałe w tym zbiorze nie są równe (granica klasyczna nie jest osiągnięta), najlepsze podobieństwo pomiędzy widmami rotatora 6-krotnego symulowanymi na podstawie równań AB i TRK osiąga się, gdy stała  $k''$  przyjęta w tych pierwszych symulacjach jest równa średniej ważonej ze stałych  $k_{AEa'}, k_{EaB}, k_{EaEb}, k_{Ea'Eb'}$ , a mianowicie

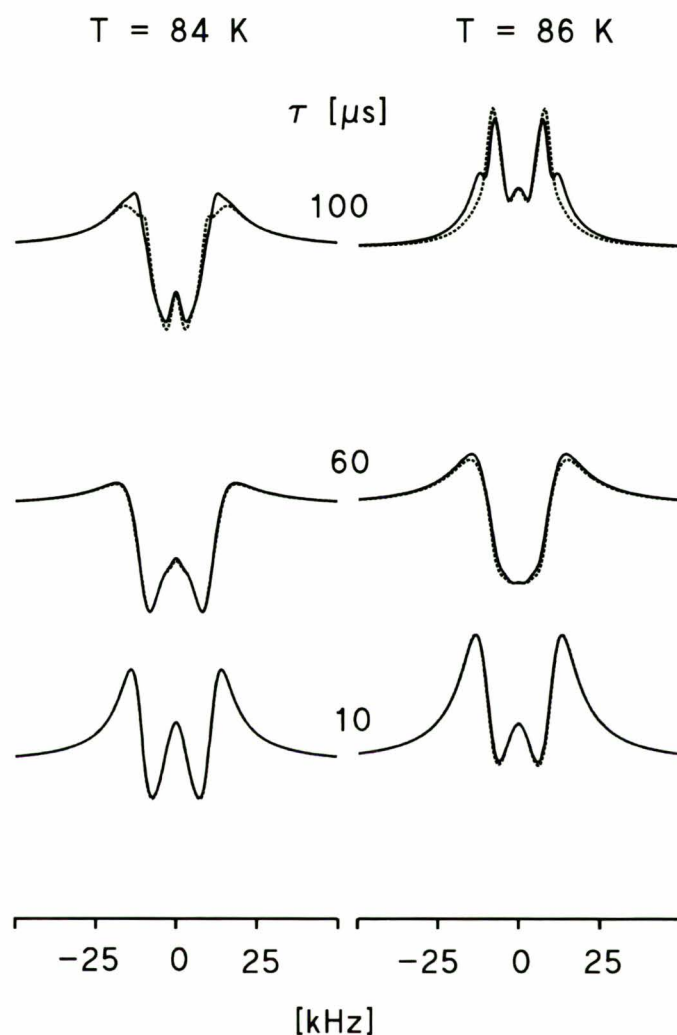
$$k'' = \frac{2k_{AEa'} + 2k_{EaB} + k_{EaEb} + k_{Ea'Eb'}}{6} = k, \quad (\text{III.2.2.3-60})$$

W pracy [21] z eksperymentalnych widm klatratu z cząsteczką  $C_6D_6$  jako gościem [66] wyznaczono energię aktywacji i czynnik przedeksponencjalny w równaniu Arrheniusa dla stałej klasycznej  $k' = k''/3$ , zdefiniowanej w taki sposób, aby uczynić zadość pewnym konwencjom literaturowym. Metodą symulacji z użyciem pełnego modelu TRK ustaliłem, że dla  $V_6 = 1020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 88 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$  efektywna stała klasyczna  $k/3$ , obliczona z zależności (III.2.2.3-60), dobrze odtwarza wspomniane eksperymentalne parametry Arrheniusa dla  $C_6D_6$  (patrz rysunek (III.2.2.3-32)). Zakładając, że dynamika pierścienia  $C_6H_6$  w tym samym klatracie będzie również opisywana przez parametry  $V_6 = 1020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 88 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ , przeprowadziłem symulację stałych kwantowych dla  $C_6H_6$ . Na podstawie tych stałych, używając równania kształtu linii (II.3-39), obliczyłem teoretyczne widma protonowe hipotetycznego monokryształu rozpatrywanego klatratu, w którym protony molekuł gospodarza są zastąpione deuteronami, a gościem jest cząsteczka  $C_6H_6$ . Obliczenia symulowały eksperymenty echa Carra-Purcella dla kryształu zorientowanego względem pola magnetycznego w taki sposób, jak pokazano na rysunku (III.2.2.3-34). Do symulacji użyłem programu opracowanego przez Szymańskiego [67]. Obliczone w ten sposób widma echa CP poddałem następnie analizie iteracyjnej używając klasycznego równania AB. Jak można zauważyć na rysunku (III.2.2.3-33), model klasyczny nie pozwolił na

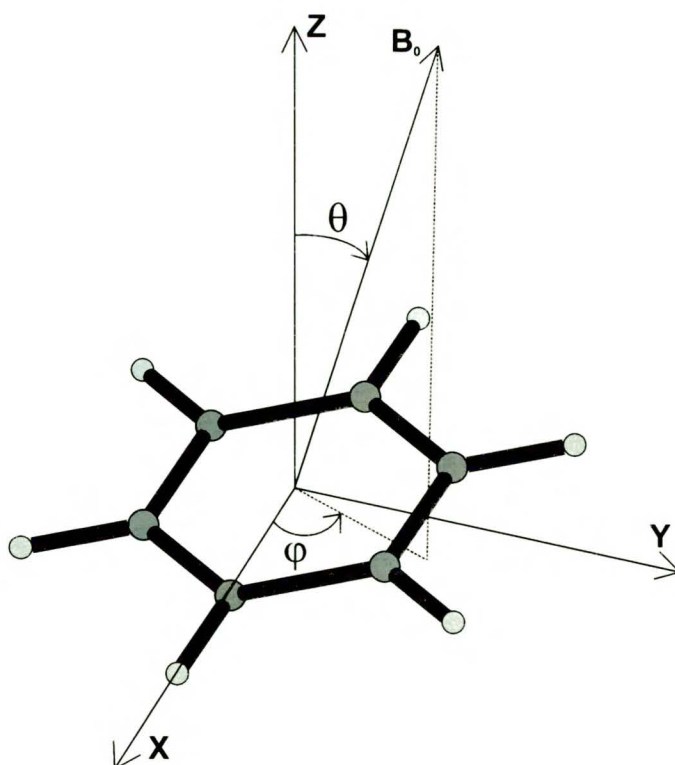
dokładne odtworzenie teoretycznych widm uwzględniających efekty nieklasyczne. Rokuje to poważne nadzieje na wykrycie takich efektów w widmach eksperymentalnych omawianego izotopomeru klatratu układu 1-(9-antroktylo)-antrachinon-d<sub>16</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [66].



Rysunek III.2.2.3-32. (a) temperaturowy przebieg przybliżonego współczynnika nieklasyczności  $c = (k_{AEa} + k_{EaB}) / (k_{EaEb} + k_{Ea'Eb'})$  dla  $\text{C}_6\text{H}_6$  (linia przerywana) oraz  $\text{C}_6\text{D}_6$  (linia ciągła), wyznaczony dla  $V_6 = 1020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_c = f_s = 88 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $\omega_6 = 600 \text{ cm}^{-1}$ . (b) Teoretyczne krzywe Arrheniusa dla efektywnych stałych klasycznych,  $k/3$  dla  $\text{C}_6\text{H}_6$  (linia przerywana) oraz  $\text{C}_6\text{D}_6$  (linia ciągła) omówionych w tekście oraz eksperymentalne wartości efektywnej stałej klasycznej  $k'$  (patrz tekst) dla  $\text{C}_6\text{D}_6$  (romby) [21,66].



Rysunek III.2.2.3-33. Hipotetyczne widma echa CP monokryształu 1-(9-antrokpsylo)-antrachinon/ $\text{C}_6\text{H}_6$ , przy orientacji pierścienia benzenu  $\theta = 85^\circ$  (kąt  $\varphi$  nieistotny, patrz definicja kątów podana na rysunku (III.2.2.2-34)). Linia ciągła: widmo obliczone z użyciem kwantowego modelu TRK dla teoretycznych stałych kwantowych w temperaturach 84 i 86 K. Linia przerywana: najlepsze dopasowania, obliczone z użyciem modelu klasycznych przeskoków.



Rysunek III.2.2.3-34. Orientacja pierścienia benzenowego w polu magnetycznym. Kierunek pola wyznacza wektor  $B_0$ ; kąty  $\theta$  i  $\varphi$  definiują ułożenie molekuly względem pola.

### III.3 BADANIA ZAHAMOWANEJ ROTACJI GRUPY SILILOWEJ W WDMACH NMR CIECZY.

Część druga mojej pracy poświęcona jest badaniom hamowanej dynamiki grupy siliłowej za pomocą cieczowej spektroskopii NMR w kontekście teorii TRK. Zaprezentuję tutaj syntezę związków modelowych z hamowaną grupą siliłową, przedstawię szereg badań eksperymentalnych w cieczowej spektroskopii NMR i omówię analizę tych wyników za pomocą odpowiednich modeli teoretycznych. Skupię się także nad kwestią czynników kształtujących barierę torsyjną grupy  $\text{SiH}_3$  w badanych związkach.

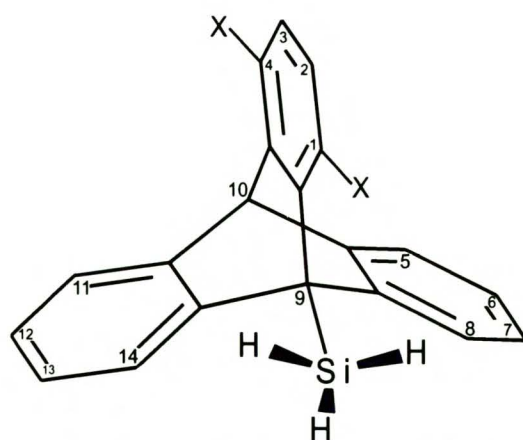
Aspekty eksperymentalne, a w tym szczegółowy opis przeprowadzonych syntez, warunków pomiarów widm NMR oraz przygotowywania próbek do badań NMR jak również opis procedur numerycznych omówione są w części IV pod tytułem „Część Eksperymentalna”

### III.3.1 Synteza związków modelowych

Ponieważ interesujące z punktu widzenia moich badań związki modelowe są niedostępne w handlu, podjąłem pracę nad ich syntezą. W tym podrozdziale przedstawię główne problemy z tym związane.

Jak już zaznaczyłem w podrozdziale II.4, wybór grupy silylowej  $\text{SiH}_3$  jako obiektu do badań efektu TRK jest oczywisty, ze względu na bliską analogię z grupą  $\text{CH}_3$ . Ostatecznie, jako modele postanowiłem wybrać pochodne 9-silylotryptycenu, przedstawione na rysunku (III.3.1-35). Wybór pochodnych tryptycenu okazał się prawidłowy, gdyż dynamika grupy  $\text{SiH}_3$  w tego typu związkach może być z powodzeniem badana w cieczonej spektroskopii NMR. Natomiast użycie konkretnych pochodnych, a mianowicie 1,4-dimetylo-9-silylotryptycenu (**DMST**), 1,4-dichloro-9-silylotryptycenu (**DCST**) oraz 1,4-dibromo-9-silylotryptycenu (**DBST**) było w głównej mierze podyktowane istnieniem dokładnych lub szacunkowych danych porównawczych, dotyczących grupy metylowej w analogicznych pochodnych 9-metylotryptycenu [39,47]. W metylowym analogu **DMST**, to jest w 1,4,9,10-tetrametylotryptycenie (**TMT**) interesująca grupa metylowa (w pozycji 9) charakteryzuje się na tyle niską barierą rotacji, iż w temperaturach nawet poniżej 170K nie osiągnięto dekoalescencji uśrednionego sygnału protonów metylowych, a jedynie jego poszerzenie [44]. Z kolei dla 1,4-dibromo-9-metylotryptycenu (analog **DBST**), w którym bariera rotacji grupy metylowej jest relatywnie wysoka, odnotowano jak dotychczas najwyższe wartości współczynnika nieklasyczości  $c$  w roztworze, średnio około 1.25 [39]. W przypadku 1,4-dichloro-9-metylotryptycenu **DCMT** (analog **DCST**) sytuacja jest podobna jak w **DBMT**, choć współczynnik nieklasyczości mniej odbiega od jedności [47]. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę, iż w wyborze związków modelowych ograniczyłem się tylko do takich dla których „wymrożona” grupa silylowa będzie układem spinowym  $A_2B$ . Wybór taki ułatwia teoretyczną analizę kształtu linii z punktu widzenia minimalizacji zbioru optymalizowanych parametrów spektralnych, czyli wiarygodności otrzymanych wyników [39,41].

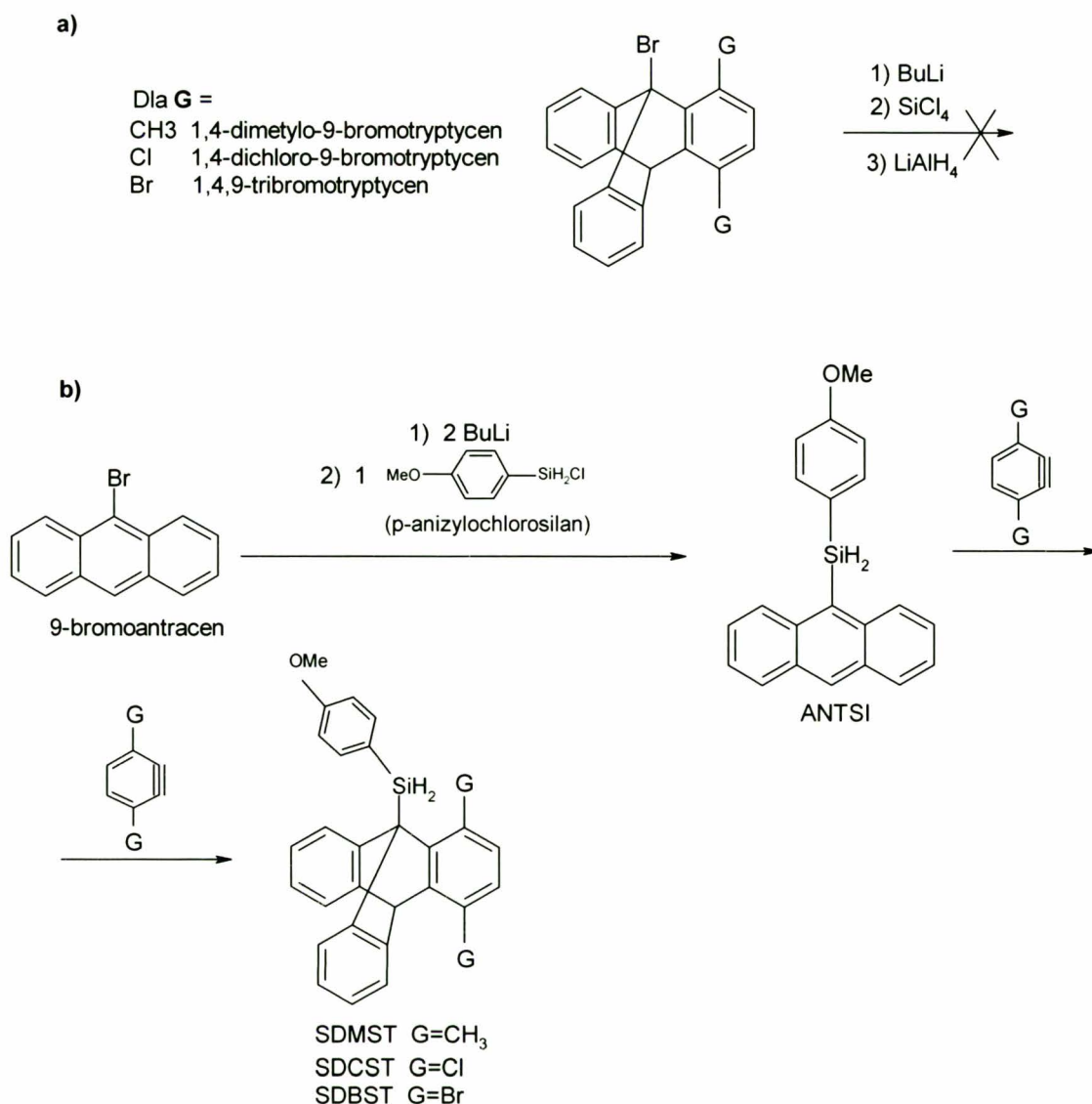
Badania dynamiki grupy  $\text{SiH}_3$  w trzech powyższych związkach modelowych powinny dać dość pełny obraz problemu, gdyż podstawniki w pozycji *peri*, decydujące o wysokości bariery torsyjnej, są tu względnie zróżnicowane.



Rysunek III.3.1-35. Związki modelowe. X=CH<sub>3</sub>: 1,4-dimetylo-9-sililotryptycen (**DMST**); X=Cl: 1,4-dichloro-9-sililotryptycen (**DCST**); X=Br: 1,4-dibromo-9-sililotryptycen (**DBST**).

Moje pierwsze próby syntezy związków modelowych polegały na adaptacji schematu Bryndy [48] (rysunek (III.3.1-36a)). Jak się jednak okazało, metoda ta, pozwalająca otrzymać 9-sililotryptycen z dość dużą wydajnością, całkowicie zawodzi w przypadku, gdy substrat organiczny zawiera w pozycji *peri* podstawnik CH<sub>3</sub>, Cl lub Br. Jedynym produktem reakcji jest wówczas odpowiednia 1,4-dipochodna trypticenu z atomem wodoru w pozycji 9. W dalszej części tej rozprawy postaram się krótko wyjaśnić prawdopodobne przyczyny, dla których ta prosta metoda nie mogła być zastosowana do otrzymania **DMST**, **DCST** oraz **DBST**.

Ostatecznie postanowiłem zaadaptować dwuetapową metodę wprowadzania grupy sililowej zaproponowaną przez Schrocka [49,50]. Schemat tego postępowania jest przedstawiony na rysunkach (III.3.1-36b, III.3.1-37).

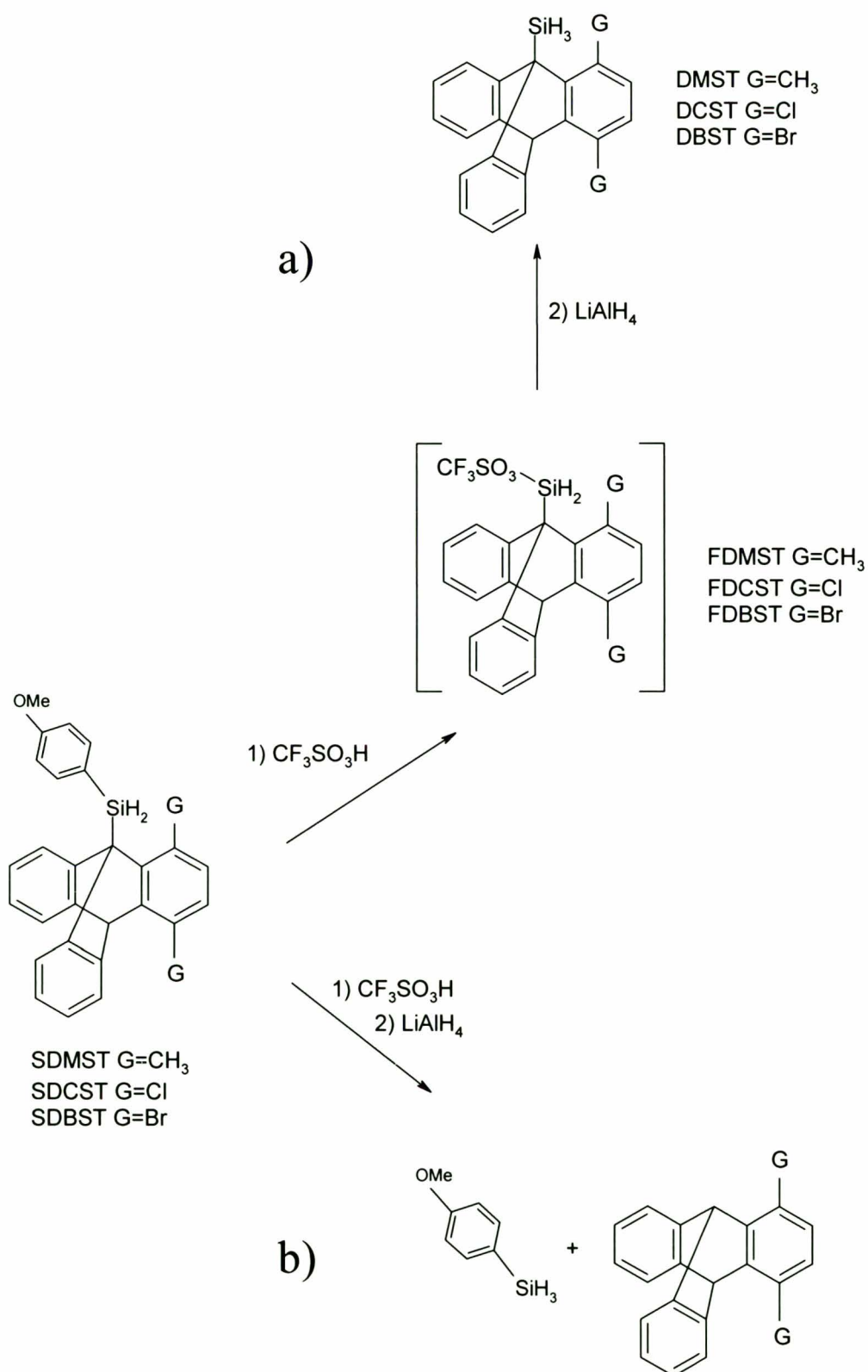


Rysunek III.3.1-36. a) Zmodyfikowany schemat Bryndy [48] b) Schemat syntezy p-anizylosililowych pochodnych tryptycenu z zastosowaniem 1-szego etapu Schrocka [49] metody wprowadzania grupy sililowej. **SDMST**, **SDCST** oraz **SDBST** są prekursorami związków docelowych.

W pierwszym etapie (rysunek (III.3.1-36b)) tworzona jest odpowiednia p-anizylosililowa pochodna antracenu 9-(4-metoksylfenylosililo)-antracenu (**ANTSI**). Związek ten jest trwały i odporny na działanie wilgoci oraz powietrza. Wydajność tego etapu jest determinowana głównie przez efektywność generowania soli litowej 9-bromoantracenu i wynosi około 70%, co jest całkowicie zadowalające. W celu uzyskania p-anizylosililowych pochodnych tryptycenu 9-(4-metoksylfenylosililo)-1,4-dimetylo-tryptycenu (**SDMST**), 1,4-dichloro-9-(4-metoksylfenylosililo)-tryptycenu (**SDCST**) oraz



1,4-dibromo-9-(4-metoksyfenylosililo)-tryptycyn (SDBST), wykorzystałem metody cykloaddycji, które są szeroko wykorzystywane przy syntezie szkieletu tryptycenu [43,45,46]. Mianowicie, związek **ANTSI** został poddany reakcji cykloaddycji z pochodną benzynu, która była generowana *in situ* z odpowiedniej pochodnej kwasu antranilowego za pomocą azotynu butylu. W wyniku powyższej reakcji otrzymane zostały wyżej wymienione pochodne 9-(p-anizylosilylo)-tryptycenu. Niestety, jak to zwykle ma miejsce w reakcjach cykloaddycji z użyciem benzynu [43,45,46], wydajności były niskie i w zależności od podstawników w pozycji 1 i 4 wahały się w granicach 30-40%, przy czym jednym z produktów ubocznych był antrachinon. Ponieważ sama synteza nie była głównym tematem moich badań, wydajność tego etapu nie była optymalizowana. Moja dalsza praca skupiona była na otrzymaniu związków docelowych o wysokiej czystości w ilościach niewielkich, wystarczających do wykonania eksperymentów NMR. Powyższe pochodne tryptycenu, podobnie jak **ANTSI**, okazały się być odporne na działanie wilgoci oraz powietrza.



Rysunek III.3.1-37. Ostatni etap syntezy **DMST**, **DCST** oraz **DBST** z prekursorów **SDMST**, **SDCST** oraz **SDBST** (patrz rysunek (III.3.1-36b)). (a) Główne produkty ostatecznej reakcji **DMST**, **DCST** oraz **DBST**. (b) Możliwe produkty uboczne (1,4-dipodstawione tryptyceny) powstające w ilościach śladowych.

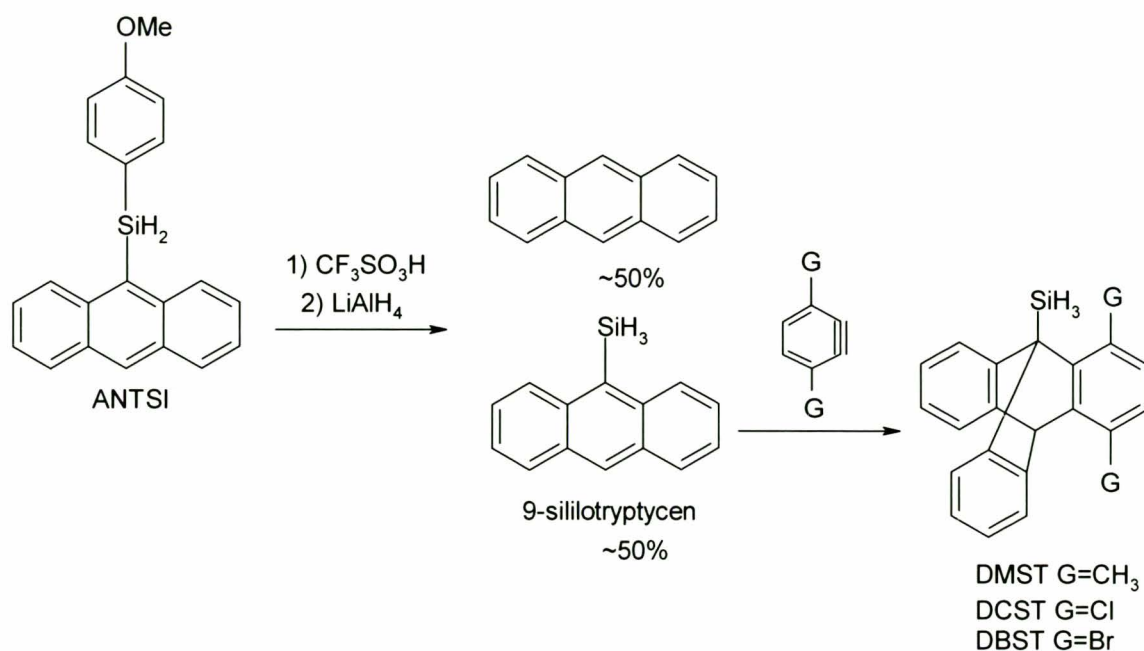
Kluczowym elementem całego powyższego schematu jest etap, na którym ostatecznie otrzymywane są związki docelowe **DMST**, **DCST** oraz **DBST**. Etap ten obejmuje „odcięcie” grupy p-anizolowej od **SDMST**, **SDCST** i **SDBST** za pomocą kwasu trifluorometanosulfonowego, a następnie redukcję produktu „odcinania” (rysunek (III.3.1-37)). Z uwagi na jego krytyczny charakter dla całej syntezy, omówię go dokładniej.

Podobnie jak w pracy [49,50], grupa p-anizolowa została wybrana ze względu na jej bardzo dobre właściwości jako grupy opuszczającej. Działając kwasem trifluorometanosulfonowym możemy zastąpić grupę p-anizolową grupą trifluorometanosulfonową  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Powstałe w ten sposób produkty **FDMST**, **FDCST** oraz **FDBST** nie były izolowane, lecz od razu poddano je redukcji za pomocą  $\text{LiAlH}_4$ , co ostatecznie doprowadziło do odpowiednich związków docelowych **DMST**, **DCST** oraz **DBST**. Wydajność tej dwuetapowej reakcji prowadzonej w jednym naczyniu waha się w granicy od 60 do 70%, w zależności od pochodnej. Wydajność ta jest całkowicie satysfakcjonująca.

W tym miejscu chciałbym podkreślić bardzo istotny element. W wyniku analizy produktów reakcji okazało się, iż brak jest wśród nich 1,4-dipodstawionych tryptyceniów, mogących powstawać w wyniku reakcji ubocznej przedstawionej na rysunku (III.3.1-37b). Grupa p-anizolowa dużo łatwiej ulega odcięciu niż fragment tryptyceniowy. Prawdopodobnie w przypadku powyższej klasy związków tę regioselektywność możemy wytłumaczyć budową przestrzenną **SDMST**, **SDCST** oraz **SDBST**, a ściślej biorąc zatłoczeniem przestrzennym, które ostatecznie decyduje, iż proces odcięcia za pomocą kwasu trifluorometanosulfonowego możliwy jest tylko dla jednego z dwóch wiązań Si-C. Oczywiście w tym przypadku nie można wykluczyć też czynników elektronowych, bowiem „rozcinane” mogą być tutaj dwa typy wiązań C-Si, mianowicie  $\text{C}(sp^3)\text{-Si}(sp^3)$  oraz  $\text{C}(sp^2)\text{-Si}(sp^3)$ . Na tym poziomie rozważań trudno jednak jest podać jednoznaczną odpowiedź, który z czynników ma dominujący wpływ na regioselektywność.

Podsumowując chciałbym zwrócić uwagę na istotną zaletę wybranej przeze mnie drogi syntezy związków docelowych.

Mogłem zastosować wariant, w którym otrzymałbym 9-sililoantracen (rysunek (III.3.1-38)) i następnie poddał go reakcji cykloaddycji z odpowiednim kwasem antranilowym, otrzymując w ten sposób ostateczny produkt.



Rysunek III.3.1-38. Alternatywny (teoretyczny) schemat syntezy związków docelowych **DMST**, **DCST** oraz **DBST**.

Jednak chcę zwrócić uwagę na element, który w pełni uzasadnia mój wybór, przedstawiony na rysunkach (III.3.1-36b , III.3.1-37a). Mianowicie, opierając się na wynikach pracy [49] można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, iż etap prowadzący do 9-sililoantracenu będzie się charakteryzował niską wydajnością (drugim głównym produktem będzie antracen), gdyż w tym przypadku nie należy oczekiwać regioselektywności obserwowanej dla **SDMST**, **SDCST** i **SDBST**. Również nie należy oczekiwać, iż etap cykloaddycji z odpowiednią pochodną kwasu antranilowego będzie przebiegał z wydajnością lepszą niż 40-50%. Zatem, podsumowując, możemy wyciągnąć wniosek, iż metoda wykorzystana przez mnie jest optymalna z punktu widzenia całkowitej wydajności.

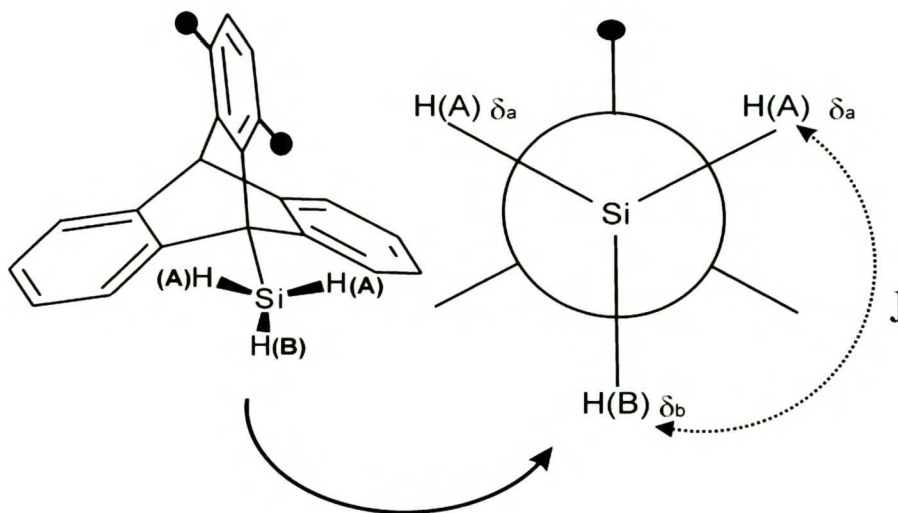
### III.3.2 Badania hamowanej dynamiki grupy sililowej

W tym podrozdziale przedstawię wyniki badań hamowanej dynamiki grupy sililowej w kontekście teorii TRK. Badania przeprowadziłem dla trzech związków modelowych: **DMST**, **DCST** i **DBST**, których synteza była dyskutowana w podrozdziale

III.3.1. Na podstawie analizy temperaturowych widm NMR tych związków postaram się odpowiedzieć na pytanie, jaki charakter ma obserwowana w widmach dynamika? Czy może ona być opisana za pomocą modelu AB [14,15], czy też konieczne będzie użycie modelu TRK [16,20,21] uwzględniającego zasadę Pauliego? Wnioski skonfrontuje z wynikami teoretycznymi, otrzymanymi dla rotatorów masywnych i, jak się okaże, rezultaty te będą pozostawały w ścisłym związku. Natomiast w ostatnim paragrafie tego podrozdziału zajmę się naturą bariery rotacji grupy SiH<sub>3</sub>. Dominującym czynnikiem kształtującym barierę jest tu wiązanie wodorowe z przesunięciem niebieskim. Może ono również wpływać na „uklasyfikację” dynamiki grupy SiH<sub>3</sub>.

### III.3.2.1 Ogólna charakterystyka

Jak wspomniałem w poprzednim podrozdziale, układ spinowy tworzony przez „wymrożoną” grupę siliolową w badanych przeze mnie związkach modelowych jest typu A<sub>2</sub>B (rysunek (III.3.2.1-39)). Symetria taka ułatwia analizę widm, jak również, dzięki minimalizacji zbioru optymalizowanych parametrów, czyni jej wyniki bardziej wiarygodnymi [39,41].



Rysunek III.3.2.1-39. „Wymrożona” grupa SiH<sub>3</sub> jako układ spinowy A<sub>2</sub>B charakteryzowana jest za pomocą trzech wielkości spektralnych: dwóch przesunięć chemicznych  $\delta_a$  (proton H(A)),  $\delta_b$  (proton H(B)) oraz stałej sprzężenia  ${}^2J_{\text{H(A),H(B)}}$  (w tekście oznaczanej po prostu jako  $J$ ), przy czym znak tej stałej nie jest istotny.

Wartości tych parametrów, charakteryzujących w pełni układ spinowy  $A_2B$ , zostały wyznaczone w temperaturach, w których dynamika  $SiH_3$  jest „wymrożona” w skali czasu NMR; rezultaty pomiarów tych parametrów prezentuje tabela (III.3.2.1-7).

Tabela III.3.2.1-7. Przesunięcia chemiczne  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  oraz stała sprzężenia  $J$  w „wymrożonej” grupie  $SiH_3$ .

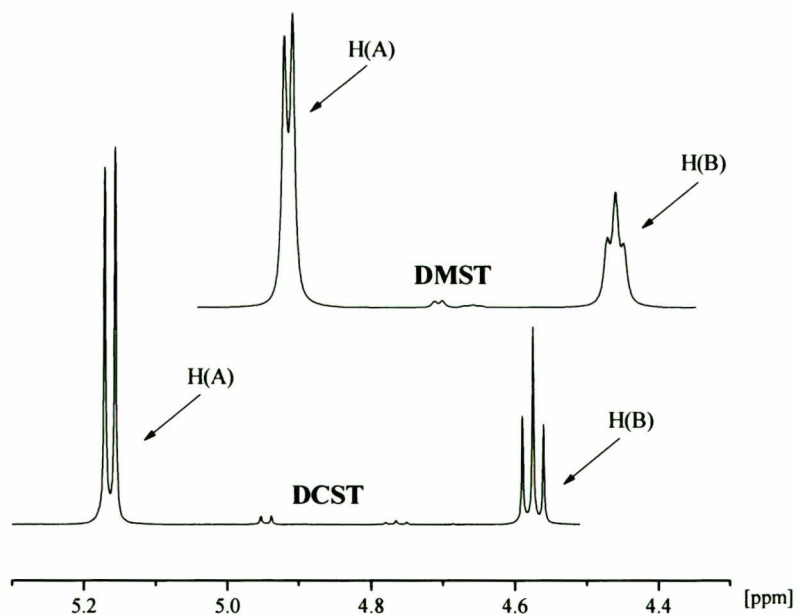
Związek	Temp. /K	$\delta_A$ /ppm	$\delta_B$ /ppm	$J$ /Hz
<b>DMST</b> <sup>b</sup>	224	4.916(1)	4.460(1)	5.95(1)
<b>DCST</b> <sup>c</sup>	234	5.153(1)	4.575(1)	7.31(1)
<b>DBST</b> <sup>c</sup>	234	5.291(1)	4.567(1)	7.33(1)

<sup>a</sup>liczba w nawiasie - błąd standardowy;

<sup>b</sup> w  $CD_2Cl_2$ ;

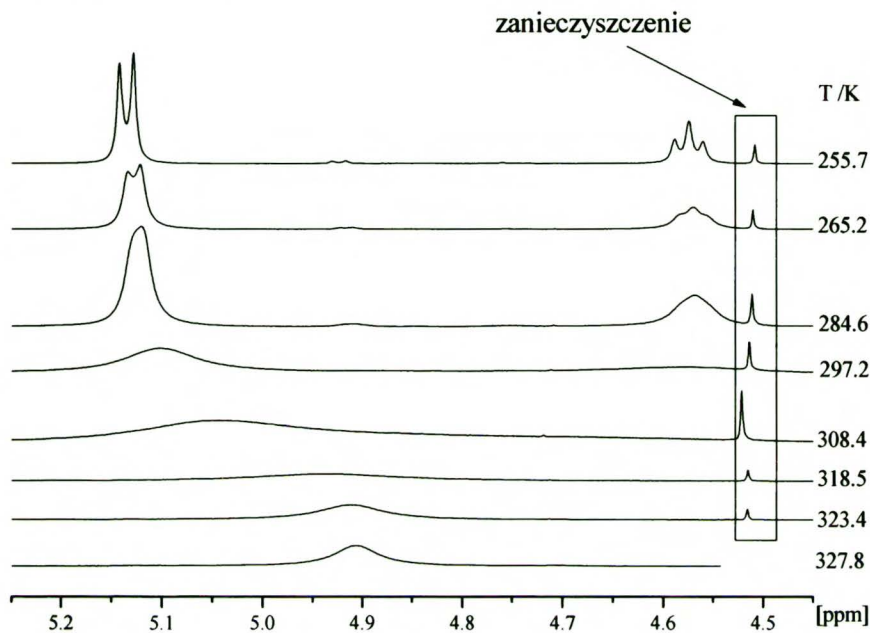
<sup>c</sup> w toluenie- $d_8$

Przykładowe widma zahamowanej grupy silylowej z bardzo wyraźnie zarysowaną strukturą subtelną prezentowane są na rysunku (III.3.2.1-40).

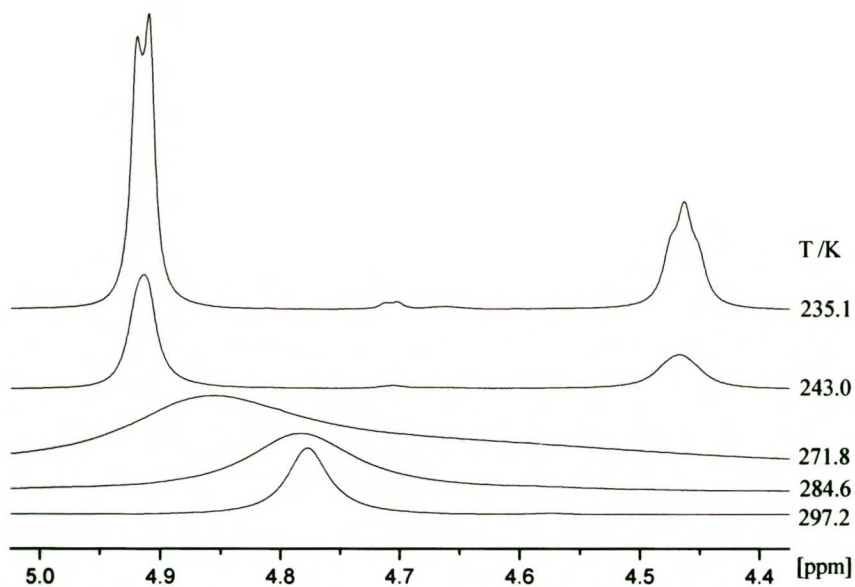


Rysunek III.3.2.1-40. Widma protonów grupy  $SiH_3$  dla dwóch związków modelowych w warunkach zahamowanej dynamiki: **DCST** (temperatura pomiaru 255.7 K) oraz **DMST** (temperatura pomiaru 227.8 K).

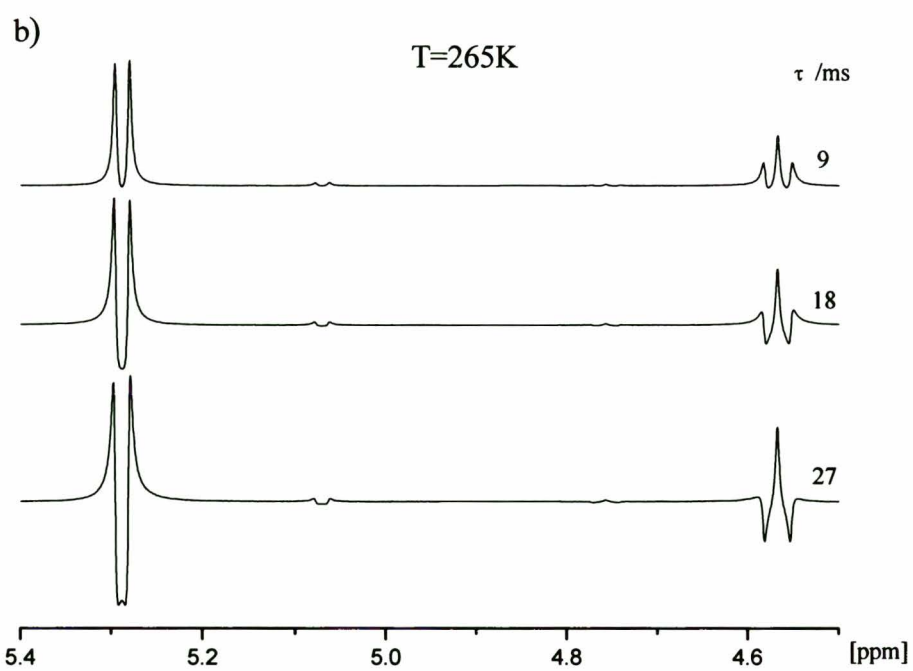
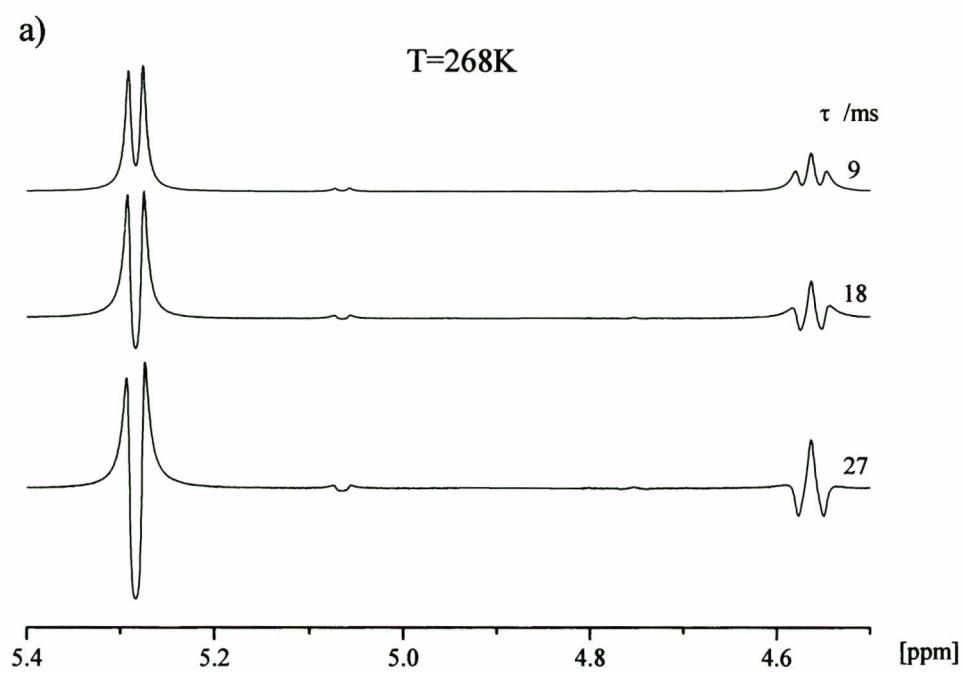
Oczywiście z punktu widzenia badań dynamiki grupy  $\text{SiH}_3$  metodą kształtu linii (w szczególności efektów TRK) interesujący jest tylko pewien zakres temperatur. Dla **DMST** jest to zakres od 220 do 300 K, natomiast dla **DCST** i **DBST** od 260 do 350 K. W tych właśnie zakresach wykonałem szereg pomiarów zwykłych widm protonowych oraz widm echa Carra-Purcella [19,40]. Przykładowe widma są prezentowane na rysunkach (III.3.2.1-41- III.3.2.1-43).



Rysunek III.3.2.1-41. Standardowe widma **DCST**. Opis podany jest na rysunku



Rysunek III.3.2.1-42. Standardowe widma **DMST**. Opis podany jest na rysunku



Rysunek III.3.2.1-43. Standardowe widma echa ( $\tau$  - czas echa ) dla DBST w wybranych temperaturach.



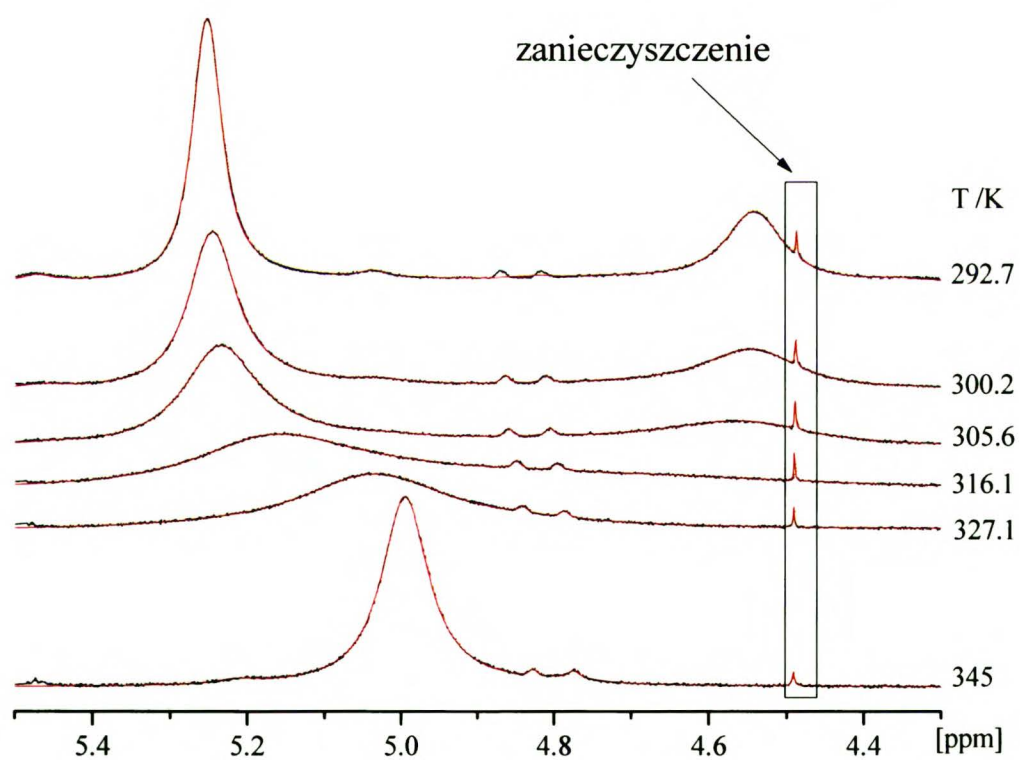
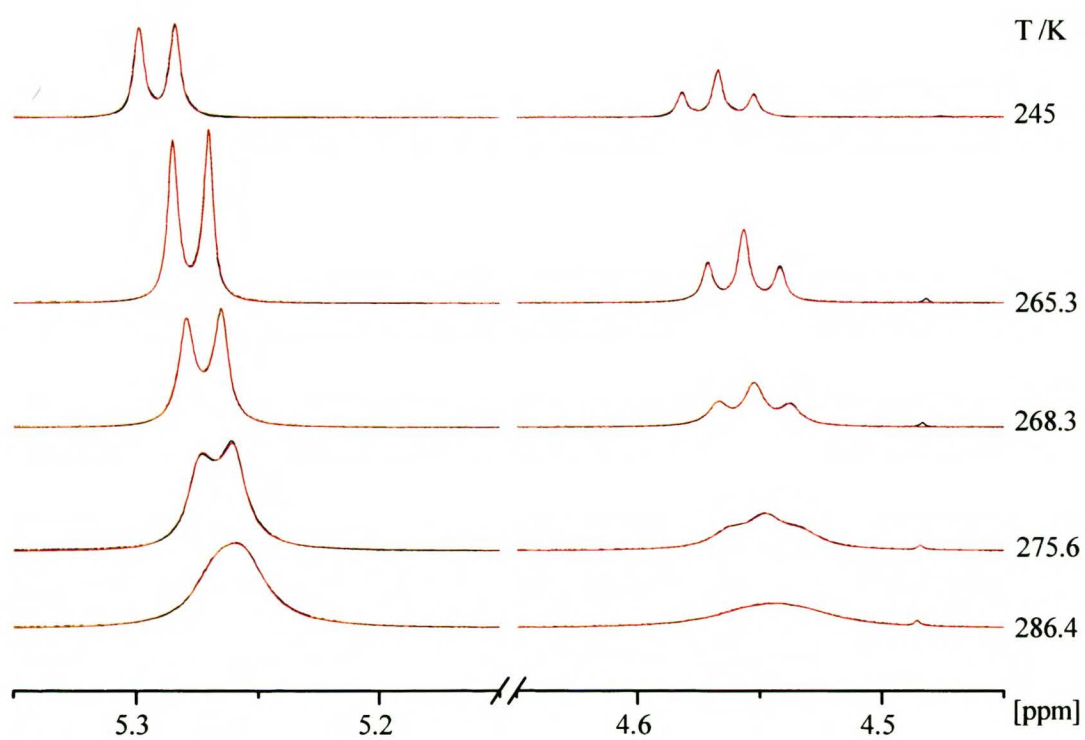
### III.3.2.2 Analiza widm dynamicznych protonów sililowych

Procedury opisane poniżej dotyczą dwóch typów danych eksperymentalnych: zwykłych widm protonowych oraz serii widm echa CP, zmierzonych w tej samej temperaturze dla różnych czasów echa (takie serie oddają w sposób bardziej wyraźny subtelne efekty związane z dynamiką). Jednak użycie metody echa jest ograniczone: w przypadku, gdy badane sygnały ulegają znacznemu poszerzeniu [41], ich widma echa dla dłuższych czasów echa mają bardzo małą amplitudę w porównaniu z sygnałami nieulegającymi poszerzeniom. Ograniczenie to w dużej mierze jest spowodowane czynnikami aparaturowymi, a w szczególności faktem, iż zakres dynamiczny spektrometru, dyktowany przede wszystkim dokładnością przetwornika analogowo-cyfrowego, jest skończony. Z tego względu w wielu przypadkach wykorzystanie echa jest też ograniczone faktem, iż ostre sygnały pochodzące od nawet śladowych zanieczyszczeń mogą stawać się bardzo intensywne, zatem badane widmo dynamiczne staje się mniej czytelne. Bardziej szczegółowy opis takich ograniczeń można znaleźć w pracach [39,41,47], dlatego też podaję tutaj tylko te najistotniejsze z punktu widzenia moich badań. Pozostałe szczegóły eksperymentalne przedstawiam w podrozdziale IV.1.3.

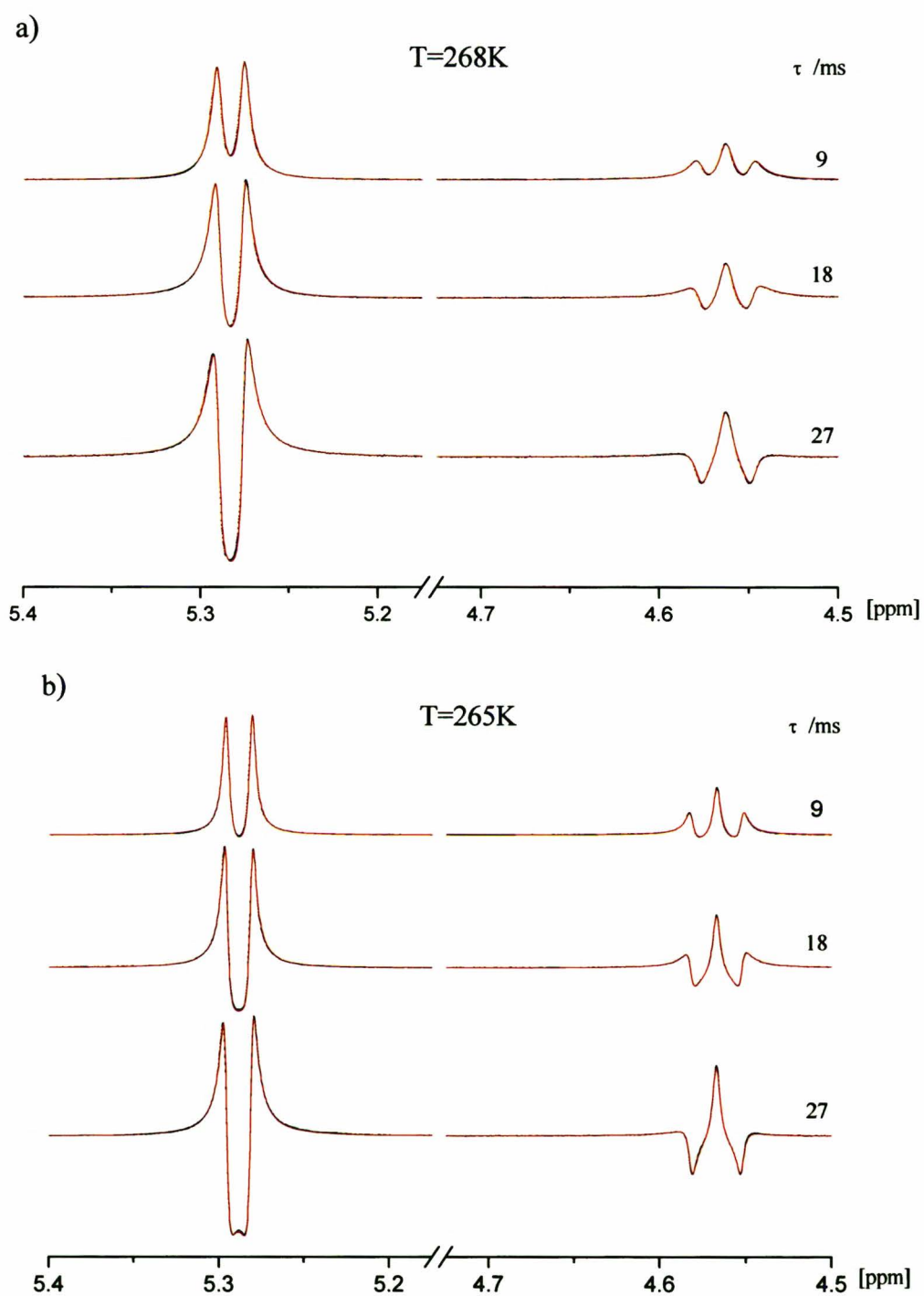
Numeryczna analiza widm eksperymentalnych, prowadzona była za pomocą modelu AB [14,15] (gdzie dynamika jest rozpatrywana jako klasyczne przeskoki, zachodzące z stałą szybkości  $k$ ) oraz modelu z zaimplementowaną teorią TRK [16] (dynamika  $\text{SiH}_3$  jest opisywana za pomocą dwóch stałych szybkości, które opisują zanik odpowiednich koherencji spinowo-przestrzennych). Wyniki otrzymane na podstawie tych dwóch modeli następnie były porównywane. Użyte do analizy widm (nieopublikowane) procedury numeryczne, były opracowane przez Szymańskiego [67]. Szczegółowy opis schematów postępowania w poszczególnych zakresach dynamiki (powolna, średnio-szybka i szybka wymiana) podany jest w podrozdziale VI.1.3 oraz w publikacji [41].

Dyskusję problemu dynamiki grupy sililowej w kontekście TRK, zacznę od zaprezentowania wyników dla **DBST**. W tym przypadku numeryczna analiza zwykłych widm protonowych doprowadziła do wniosku, iż model AB z jednym parametrem dynamicznym,  $k$ , poddanym optymalizacji jest w stanie bardzo dobrze odtworzyć widma eksperymentalne w całym zakresie badanych temperatur (rysunek (III.3.2.2-44)). Również

serie widm echa CP (rysunek (III.3.2.2-45)), dla których ewentualne niedostatki modelu AB byłyby bardziej widoczne, są bardzo dobrze odtwarzane w całym zakresie badanych temperatur przez ten klasyczny model. Zatem naturalne staje się przypuszczenie, iż dynamika grupy SiH<sub>3</sub> w badanym układzie jest klasyczna. Wniosek ten potwierdzają analizy z użyciem modelu TRK, w których optymalizowane były dwa parametry dynamiczne: współczynnik nieklasyczności  $c$  oraz stała szybkości opisująca zanik koherencji kramersowskiej  $k_k$ . Jak należało się spodziewać, współczynnik  $c$  otrzymany podczas procedury dopasowywania był praktycznie równy 1. Z analiz przeprowadzonych zarówno z użyciem modelu AB jak i TRK wynika również, iż dla **DBST** stała sprzężenia  $J$  jest niezmienna z temperaturą i wynosi 7.3 Hz (tabela (II.3.2.1-7)). Ta obserwacja sugeruje, iż zmienny z temperaturą człon stałej wymiennej Heisenberga nie ma znaczenia w przypadku grupy siliłowej. Dynamika grupy SiH<sub>3</sub> w **DBST** jest więc klasyczna w obydwu aspektach, koherentnym i niekoherentnym. Rezultat ten jest dość ciekawy, gdyż dynamika grupy CH<sub>3</sub> w analogu **DBST**, 1,4-dibromo-9-metylotryptycenie (patrz podrozdział II.2.1) jest wyraźnie nieklasyczna w obu tych aspektach [39].



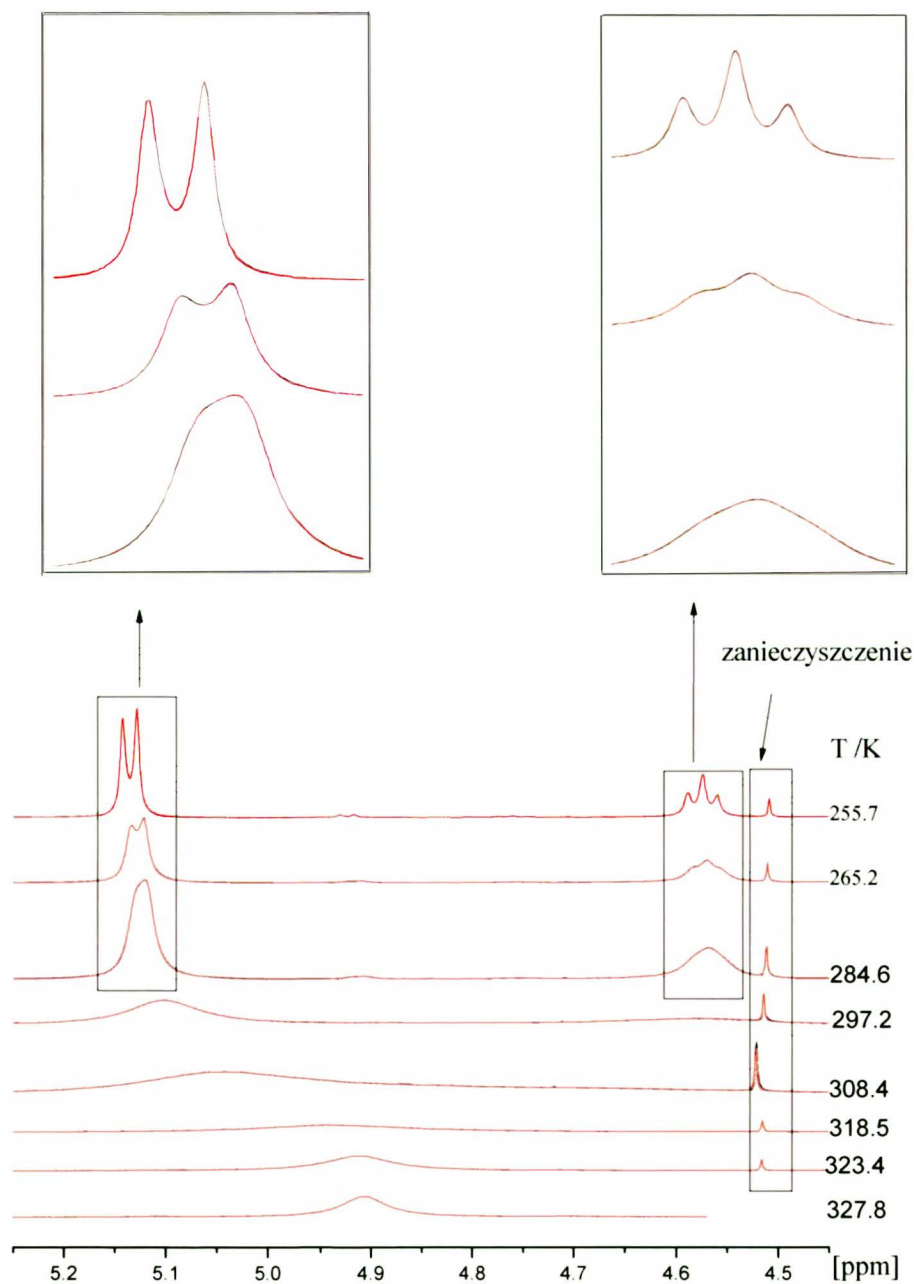
Rysunek III.3.2.2-44. Dopasowania widm dla **DBST**. Linie czarne - widma eksperymentalne. Linie czerwona - widma teoretyczne obliczone modelem AB.



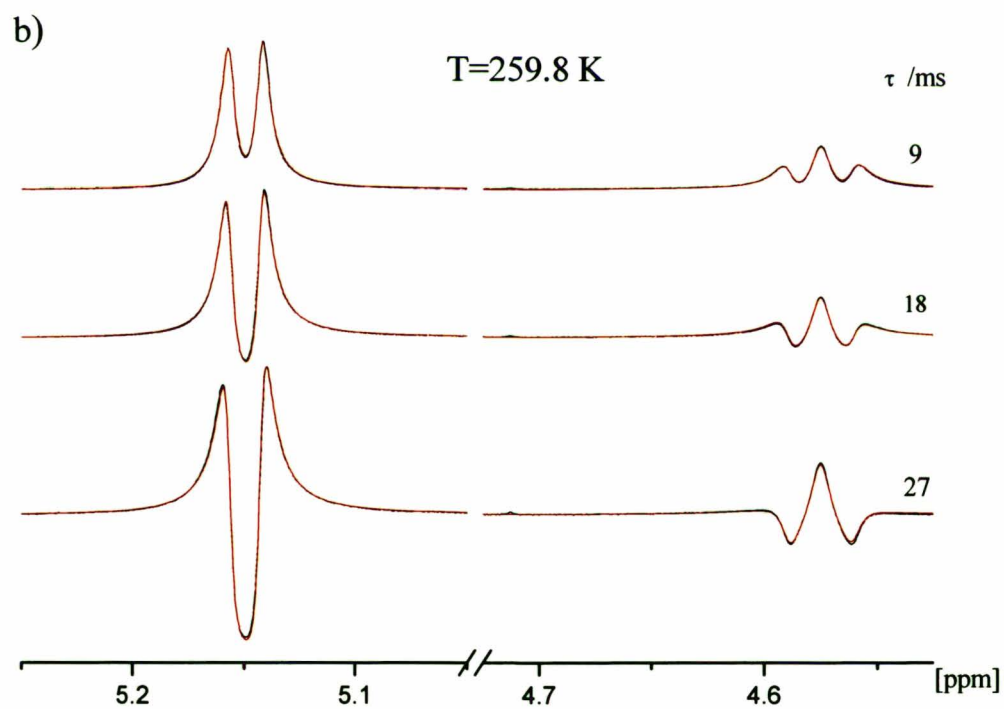
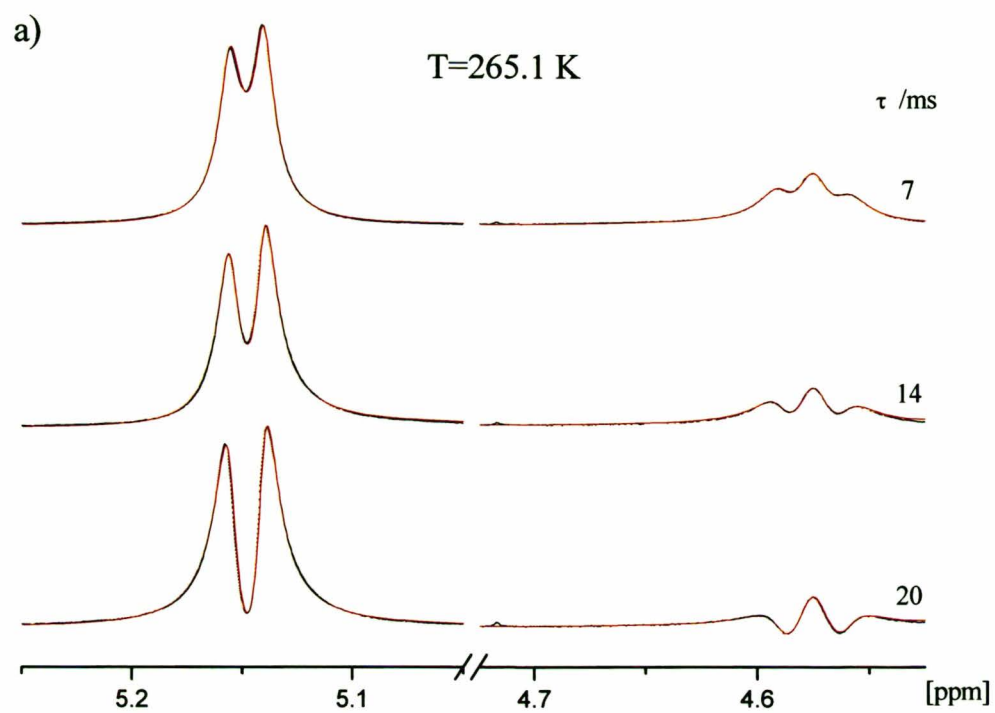
Rysunek III.3.2.2-45. Dopasowania widm echa (czas echa -  $\tau$ ) dla **DBST**. Linie czarne - widma eksperymentalne. Linie czerwona - widma teoretyczne obliczone modelem AB.

Przechodząc do dalszej dyskusji zagadnienia można stwierdzić, iż obraz dynamiki grupy  $\text{SiH}_3$ , jaki wyłania się z analizy widm **DBST** odnosi się także do tego rotatora w następnym związku modelowym, **DCST**. Dla tego związku model AB w sposób idealny

jest w stanie odtworzyć widma eksperymentalne, zarówno zwykłe widma jak i serie widm echa (rysunki (III.3.2.2-46, III.3.2.2-47)). Również i w tym przypadku współczynnik nieklasyczności oszacowany na podstawie modelu TRK wynosi praktycznie 1. Stała sprzężenia  $J$  jest niezmienna z temperaturą. Ponownie, obserwacje te kontrastują z ustaleniami na temat grupy  $\text{CH}_3$  w analogu **DCST**, 1,4-dichloro-9-metylotryptycenie, której dynamika jest wyraźnie nieklasyczna [39].

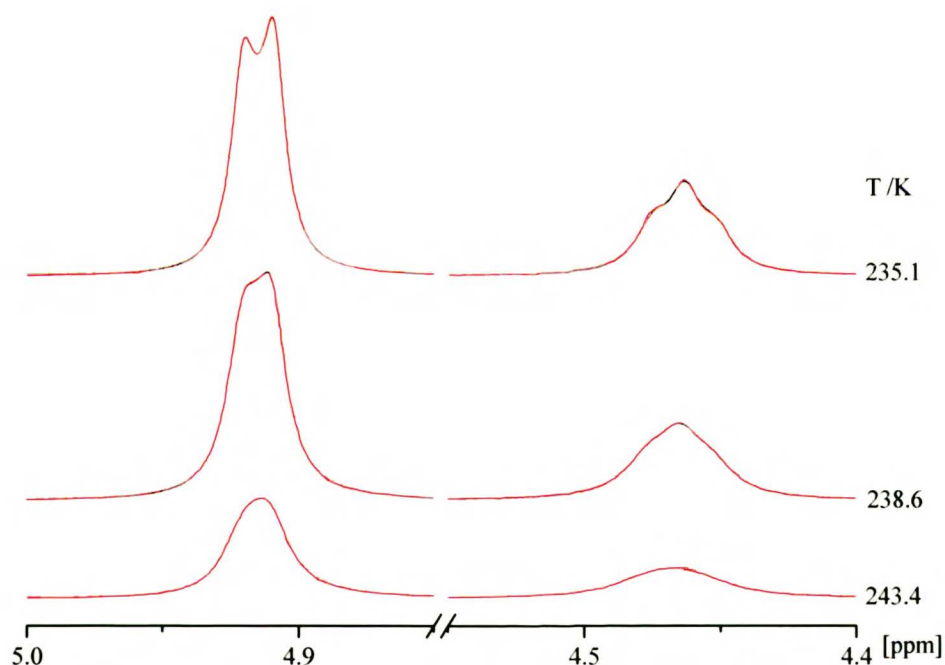


Rysunek III.3.2.2-46. Dopasowania widm dla **DCST**. Linie czarne - widma eksperymentalne. Linie czerwona - widma teoretyczne obliczone modelem AB.



Rysunek III.3.2.2-47. Dopasowania widm echa dla **DCST**. Linie czarne - widma eksperymentalne. Linie czerwona - widma teoretyczne obliczone modelem AB.

Przejdę teraz do dyskusji ostatniego związku modelowego, a mianowicie **DMST**. Jak już wspomniałem w paragrafie poświęconym syntezie, powód, dla którego został on wybrany przeze mnie do badań dynamiki grupy SiH<sub>3</sub>, jest jego bliska analogia do 1,4,9,-trimetylotryptycenu, w którym dynamiki grupy CH<sub>3</sub> w pozycji 9 nie udało się w pełni zahamować [44] (a tym samym wyznaczyć współczynnika *c*). Również w wypadku **DMST** okazało się, iż grupa SiH<sub>3</sub>, z bardzo dobrym przybliżeniem może zostać opisana za pomocą modelu AB. Dotyczy to zwykłych widm protonowych (rysunek (III.3.2.2-48)) ponieważ w przypadku tego związku dokładność analizy widm echa jest ograniczona z powodu istnienia niewielkich sprzężeń, poniżej zdolności rozdzielczej (ok. 1 Hz), pomiędzy protonami grupy siliłowej a protonami grupy metylowej pozycji 1, co zostało ustalone na podstawie widma COSY1r [68], a także eksperymentów selektywnego odsprzęgania proton-proton (bardziej szczegółowo przedstawię to w następnym podrozdziale).



Rysunek III.3.2.2-48. Dopasowania widm dla **DMST**. Linie czarne - widma eksperymentalne. Linie czerwona - widma teoretyczne obliczone modelem AB.

Na podstawie danych uzyskanych z numerycznej analizy widm dla wszystkich trzech pochodnych siliłowych wyznaczyłem krzywe Arrheniusa (rysunek (III.3.2.2-49)) dla stałej szybkości  $k = k_t = k_k$ . Parametry Arrheniusa w ten sposób wyznaczone podane są w tabeli (III.3.2.2-8), gdzie są one porównane z odpowiednimi danymi dla stałej  $k_k$

( $\neq k_i$ ) dla analogów metylowych.

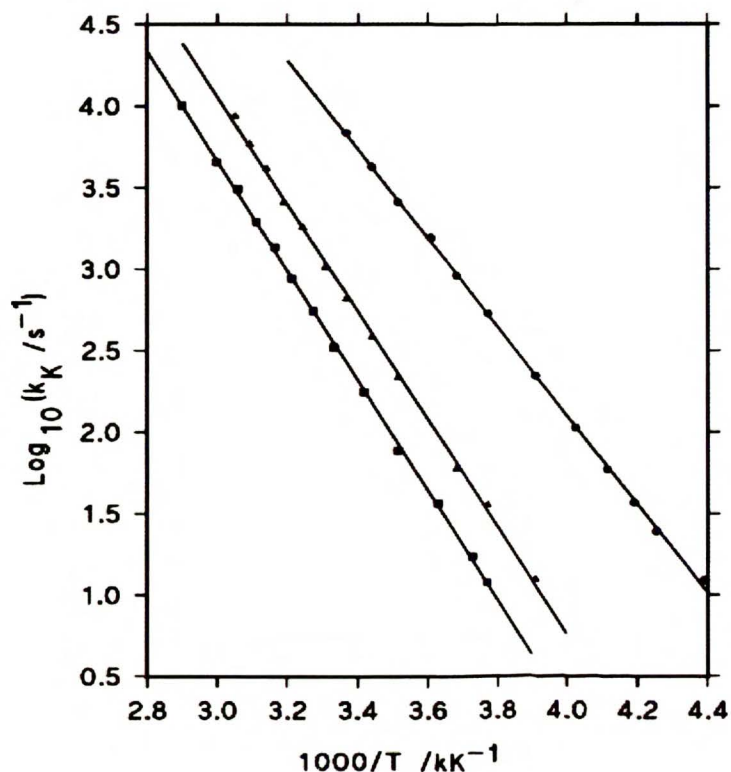
Tabel III.3.2.2-8. Energia aktywacji oraz logarytm czynnika przedeksponencjalnego, dla pochodnych sililowych tryptycenu oraz ich metylowych analogów.

Związek	Temp. range /K	c	$\log_{10}(k_{K0}/s^{-1})$	$E_A / \text{kJmol}^{-1}$	Źródło
<b>DMST</b>	228-297	1	13.0(1)	52.1(3)	bad. własne
<b>DCST</b>	256-328	1	13.9(1)	62.9(6)	bad. własne
<b>DBST</b>	265-345	1	13.8(1)	64.4(4)	bad. własne
<b>DBMT</b>	176-233	1.25	13.2(1)	38.7(6)	odn. [39]
<b>DCMT</b>	179-239	1.18	13.0(1)	39.1(6)	odn. [39]

<sup>a</sup>liczby w nawiasach oznaczają błąd standardowy;

Krótko podsumowując, dynamika grupy  $\text{SiH}_3$  w badanych związkach jest klasyczna, co oczywiście oznacza, iż zastosowanie modelu AB jest tu całkowicie uprawnione. Wyniki powyższe domagają się wnikliwego komentarza, jeśli zestawić je z wynikami dla metylowych pochodnych tryptycenu, jak uczyniono to w tabeli (III.3.2.2-8). Powstaje wówczas pytanie o naturę czynników, które dla grupy sililowej w sposób radykalny eliminują efekty nieklasyczne, tak wyraźnie widoczne w dynamice grupy metylowej w związkach ściśle analogicznych.





Rysunek III.3.2.2-49. Wykresy Arrheniusa dla **DBST** (kwadraty), **DCST** (trójkąty) oraz **DMST** (koła).

Rozważając wyniki zamieszczone w tabeli (III.3.2.2-8) i porównując energie aktywacji dla grupy  $\text{SiH}_3$  oraz grupy  $\text{CH}_3$  w tych samych otoczeniach molekularnych wydaje się, iż czynnikiem za to odpowiedzialnym jest wysokość bariery rotacji, która w przypadku  $\text{SiH}_3$  jest blisko dwa razy wyższa niż w odpowiednim analogu metylowym (na potrzeby naszej dyskusji energia aktywacji może być utożsamiona z wysokością bariery torsyjnej). Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że podwyższenie bariery torsyjnej, poprzez redukcję wielkości rozszczepień tunelowych na poszczególnych poziomach torsyjnych, prowadzi do niemal całkowitego upodobnienia się „tunelowych” par podpoziomów ( $A, E_{a,b}$ ) do ściśle zdegenerowanych par „kramersowskich” ( $E_a, E_b$ ), co

mogłoby skutkować wyrównaniem się stałych kwantowe  $k_t$  i  $k_k$ . Sprawa nie jest jednak taka prosta. W pracy [16] wykazano, że w przypadku tego samego rotatora 3-krotnego w ciele stałym, pominięcie rozszczepień tunelowych prowadzi do teoretycznych wartości stałych  $k_t$ , które w danej temperaturze mogą być nawet czterokrotnie mniejsze niż  $k_k$ . W rzeczywistości, w przypadku barier na tyle wysokich, aby poniżej ich poziomu mieściło się kilka lub kilkanaście poziomów torsyjnych, o relacji pomiędzy  $k_t$  i  $k_k$  decydują rozszczepienia tunelowe poziomów torsyjnych tuż pod i tuż nad barierą (te ostatnie można nazwać „tunelowymi” tylko w cudzysłowie) [20,21]. Warto podkreślić, iż rozszczepienie tunelowe najwyższych poziomów torsyjnych zależą nie tyle od wysokości bariery lecz raczej od momentu bezwładności rotatora. Moment bezwładności grupy  $\text{SiH}_3$ , rotującej wokół osi  $C_3$ , jest około 1,8 razy większy od odpowiedniego momentu bezwładności grupy  $\text{CH}_3$ . Wydaje się jednak, iż taka niewielka różnica momentów bezwładności nie może na tyle zmienić struktury poziomów energetycznych, aby spowodować klasyczne zachowanie się grupy  $\text{SiH}_3$ . Jednak o ile w przypadku grupy metylowej przyjęcie założenia, że jej dynamikę można opisać jednym stopniem swobody (co zasadniczo sprowadza się do założenia, iż układ taki traktujemy jak sztywny), to dla  $\text{SiH}_3$  założenie to nie jest takie oczywiste. Bez wątpienia układ  $\text{SiH}_3$  nie jest tak sztywny jak  $\text{CH}_3$ . To z kolei pociąga za sobą fakt iż, w przeciwieństwie do  $\text{CH}_3$ , wielkość efektywnego momentu bezwładności rotatora  $\text{SiH}_3$  może znacznie różnić się od wartości wyznaczonej przy założeniu, że jego struktura jest sztywna (tym samym stosunek momentów bezwładności  $\text{CH}_3$  i  $\text{SiH}_3$  może być większy niż 1.8). Pod uwagę należy wziąć też fakt, iż zakres temperatur, w których możemy badać dynamikę grupy  $\text{SiH}_3$  metodą kształtu linii jest o około 50 K przesunięty w stronę wyższych temperatur, w porównaniu do temperatur odpowiednich dla grupy  $\text{CH}_3$ . Oczywiście czynnikiem decydującym o tym przesunięciu jest różnica wysokości barier torsyjnych grup  $\text{SiH}_3$  i  $\text{CH}_3$  umieszczonych w tym samym otoczeniu (por. odpowiednie energie aktywacji w tabeli (III.3.2.1-8)). W tak wysokich temperaturach, rosnące z temperaturą obsadzenie wyższych poziomów wibracyjnych modów mających wpływ na efektywny moment bezwładności rotatora sililowego, może osiągać znaczne wartości, co ostatecznie prowadzi do powiększenia momentu bezwładności. Chodzi tu zwłaszcza o drgania wiązania C9-Si (jest to oś  $C_3$ !) wokół położenia równowagi. Wzrost wartości efektywnego momentu bezwładności wraz z temperaturą doprowadzi do znacznego zmniejszenia różnic pomiędzy wielkościami rozszczepień tunelowych (które w tym

kontekście można uważać za zerowe), a energiami przejść torsyjnych. Biorąc pod uwagę mechanizm omówiony przy rozważaniu masywnych rotatorów  $N$ -krotnych (podrozdział III.2), jest to warunek wystarczający dla „uklasyzowania” dynamiki rotatora. W rozpatrywanym tu prostym przypadku rotatora 3-krotnego, na skutek tego mechanizmu nastąpi ściśle zrównanie stałych  $k_t$  i  $k_k$ , co właśnie zaobserwowałem dla badanych pochodnych sililowych. W ten sposób moje teoretyczne badania nad kwantową dynamiką masywnych rotatorów znajdują nieoczekiwane zastosowanie do wyjaśnienia różnic pomiędzy dynamiką grup  $\text{SiH}_3$  i  $\text{CH}_3$  umieszczonych w tym samym otoczeniu molekularnym.

### III.4 NATURA BARIERY ROTACJI W POCHODNYCH 9-SILILOTRYPTYCENU

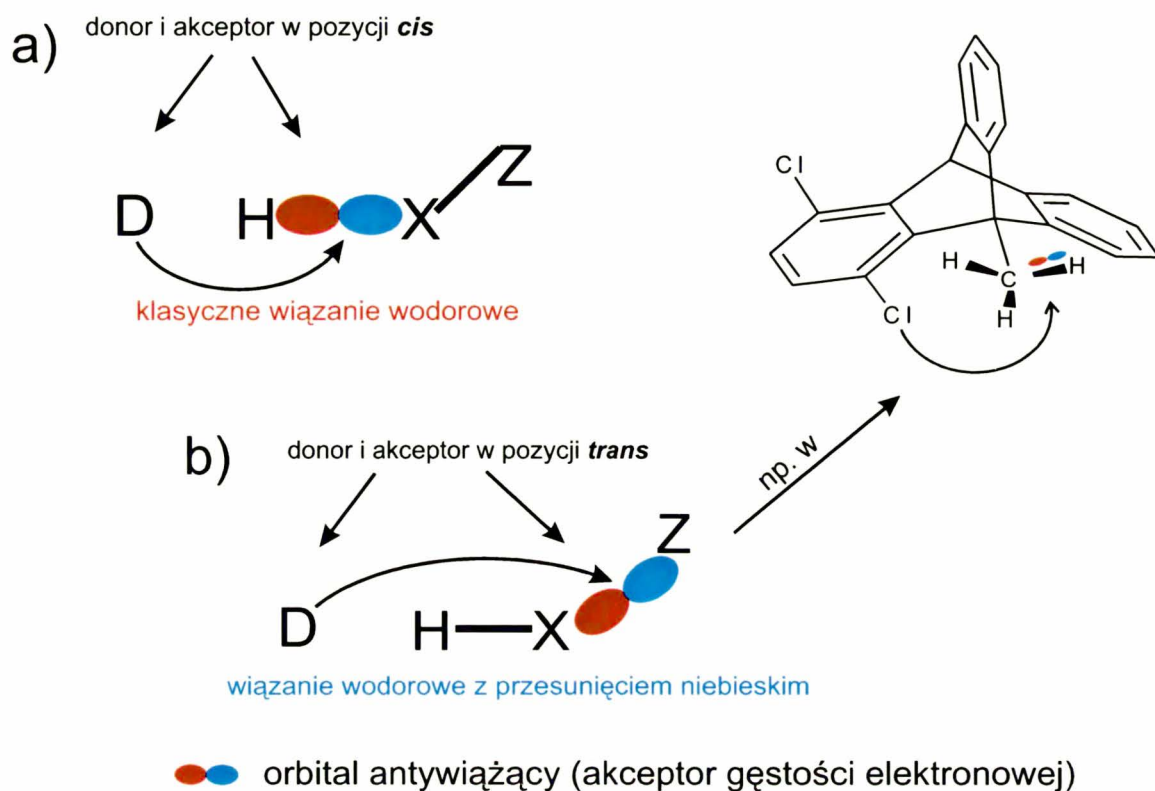
W tym podrozdziale postaram się objaśnić naturę bariery rotacji grupy sililowej w badanych przeze mnie związkach modelowych.

W **DMST**, **DCST** oraz **DBST** można wyróżnić dwa główne czynniki mające wpływ na wysokość bariery rotacji. Pierwszy istotny element to zatłoczenie przestrzenne spowodowane podstawnikiem w pozycji *peri*, a decydujące znaczenie ma tutaj promień van der Waalsa tego podstawnika. W przypadku badanych przeze mnie związków modelowych promień ten maleje w porządku  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$ , co pokrywa się z wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami energii aktywacji  $E_a$ : **(DBST)**  $>$   $E_a$  **(DCST)**  $>$   $E_a$  **(DMST)** (tabela (III.3.2.2-8)).

W świetle rezultatów otrzymanych niedawno dla metyloowych pochodnych tryptycenu opublikowanych w pracach [69,70], których jestem współautorem, innym istotnym czynnikiem wpływającym na barierę rotacji jest wiązanie wodorowe z przesunięciem niebieskim. Wiązanie to jest znane od dosyć dawna [71,72]. Dla pochodnych 9-metylotryptycenu efekt ten jest szczególnie wyraźny [69,70].

W tym miejscu chciałbym krótko przedstawić definicje tego typu wiązania wodorowego, zaproponowaną przez Hobze [73], (rysunek (III.4-50) oraz jego krótką charakterystykę w porównaniu ze zwykłym wiązaniem wodorowym, co ułatwi dalszą prezentację. Schematy stereoelektronowe obydwu typów wiązania wodorowego

przedstawia rysunek (III.4-50).



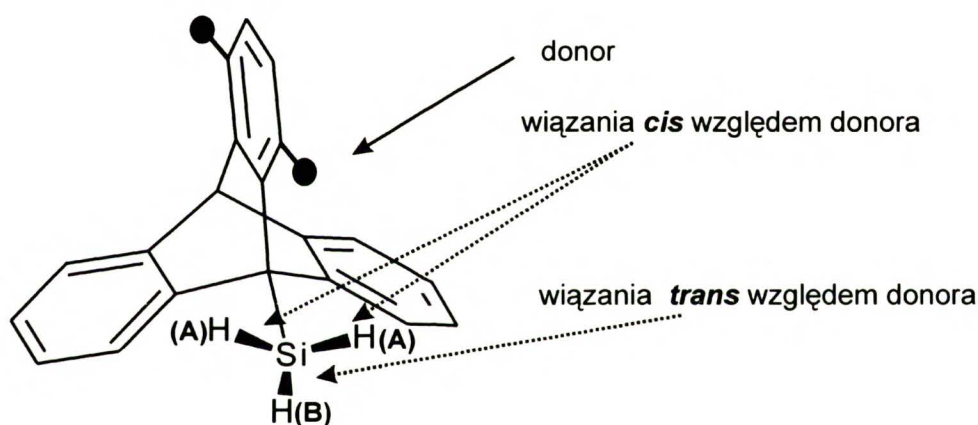
D donor gęstości elektronicznej (np. O, Cl,  $\pi$  ...)

Rysunek III.4-50. Przykłady wiązania wodorowego. (a) Klasyczne wiązanie wodorowe. (b) Wiązanie wodorowe z przesunięciem niebieskim.

Jak pokazano na rysunku (III.4-50), w przypadku wiązania z przesunięciem niebieskim sytuacja jest inna niż w zwykłym wiązaniu wodorowym. W tym ostatnim gęstość elektroniczna z donora **D** jest przenoszona na najbliższy ulokowany orbital antywiązący donora protonu, t.j. wiązania **X-H** (ustawionego *cis* względem **D**). W wiązaniu z przesunięciem niebieskim gęstość elektroniczna jest przenoszona z **D** na orbital antywiązący, ale tym razem jej akceptorem jest orbital antywiązący jakiegoś wiązania **X-Z** w pozycji *trans* do **D**, a fakt zaistnienia takiego transferu skutkuje wzmocnieniem wiązania **X-H** znajdującego się bliżej **D** niż wiązanie **X-Z** [73,74]. Ma to swoje odbicie w obserwowanych parametrach spektroskopowych, a w szczególności w przesunięciu częstości drgań rozciągających **X-H** w kierunku niebieskim (i stąd nazwa, związana historycznie ze spektroskopią w podczerwieni), oraz zwiększeniu stałej sprzężenia  $^1J_{XH}$  obserwowanej w widmach NMR. W przypadku b) na rysunku (III.4-50)

transfer taki powoduje osłabienie wiązania **X-Z** i przesunięcie energii drgania rozciągającego **X-Z** w kierunku czerwieni. Jeśli podstawnikiem **Z** jest również atom wodoru, stała sprzężenia  $^1J_{XH}$  ulegnie zmniejszeniu. Odwrotnie zatem niż w typowym wiązaniu wodorowym, w przypadku takim w układzie **H-X-H** wiązanie **X-H** oddalone od donora **D** ulegnie osłabieniu, a drugie wiązanie **X-H** skierowane ku **D** będzie wzmocnione. Sytuacja taka ma miejsce dla protonów grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu z podstawnikiem halogenowym w pozycji *peri*, co znajduje odbicie w odpowiednim zróżnicowaniu wartości stałych  $^1J_{CH}$  w obrębie grupy metylowej [69,70].

W układzie zahamowanej grupy silylowej w **DMST**, **DCST** i **DBST** sytuacja jest podobna jak w przypadku halogenopodstawionych pochodnych 9-metylotryptycenu. Szczegóły geometrii tych układów ilustruje rysunek (III.4-51).



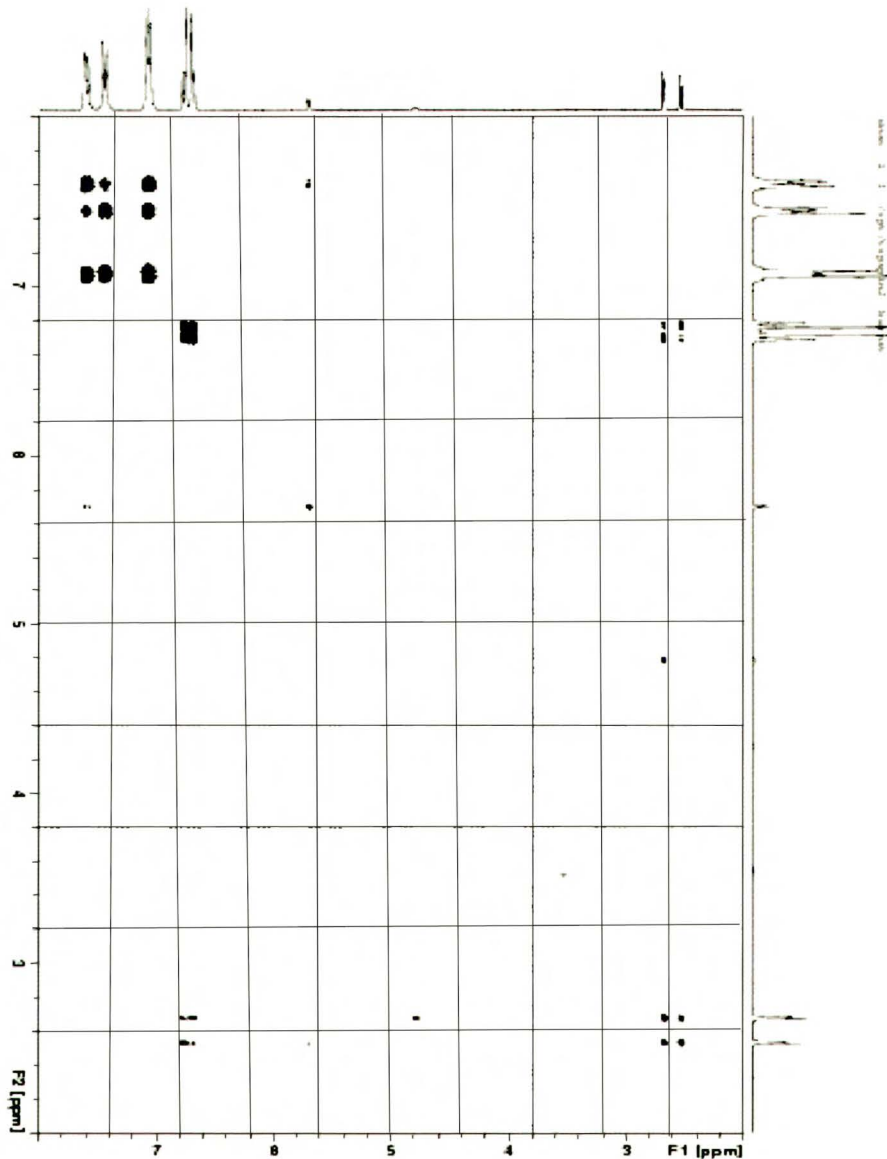
Rysunek III.4-51. Układ wiązań Si-H (potencjalnych akceptorów gęstości elektronowej) grupy silylowej względem donora gęstości elektronowej, znajdującego się w pozycji *peri*.

Podobnie jak dla pochodnych 9-metylotryptycenu [69,70], diagnostycznymi parametrami wiązania wodorowego z przesunięciem niebieskim są tu stałe sprzężenia  $^1J_{SiH}$  oznaczenia których zdefiniowane są na rysunku (III.4-51). Dla układu  $A_2B$  protonów silylowych w badanych związkach mamy dwie takie stałe,  $^1J_{SiH(A)}$  oraz  $^1J_{SiH(A)}$ . Obydwie udało mi się wyznaczyć dla wszystkich trzech pochodnych silylowych; ich wartości są podane w tabeli (III.4-9).

Tabela III.4-9. Wartości stałych sprzężenia  $^1J_{\text{SiH(A)}}$  i  $^1J_{\text{SiH(B)}}$  w zahamowanej grupie sililowej.

Związek	$^1J_{\text{SiH(A)}} / \text{Hz}$	$^1J_{\text{SiH(B)}} / \text{Hz}$
<b>DMST</b>	198.9	207.6
<b>DCST</b>	190.7	217.4
<b>DBST</b>	190.3	218.0

Takie zróżnicowanie stałych sprzężenia w obrębie grupy  $\text{SiH}_3$  ewidentnie świadczy o tym, iż oddziaływanie między grupą sililową oraz podstawnikiem w pozycji *peri* ma charakter wiązania wodorowego z przesunięciem niebieskim. Efekt powyższy występuje również w przypadku, gdy podstawnikiem w pozycji *peri* jest grupa metylowa, co może wydawać się nieco zaskakujące. Świadczyłoby to bowiem o tym, iż grupa metylowa może być donorem gęstości elektronowej. O istnieniu komunikacji elektronowej pomiędzy grupami  $\text{SiH}_3$  i  $\text{CH}_3$  w **DMST** świadczyć może fakt istnienia (niewielkich, rzędu 1 Hz) sprzężeń spinowych pomiędzy protonami obydwu grup, udokumentowane w widmie COSY1r [68] (rysunek (III.4-52))



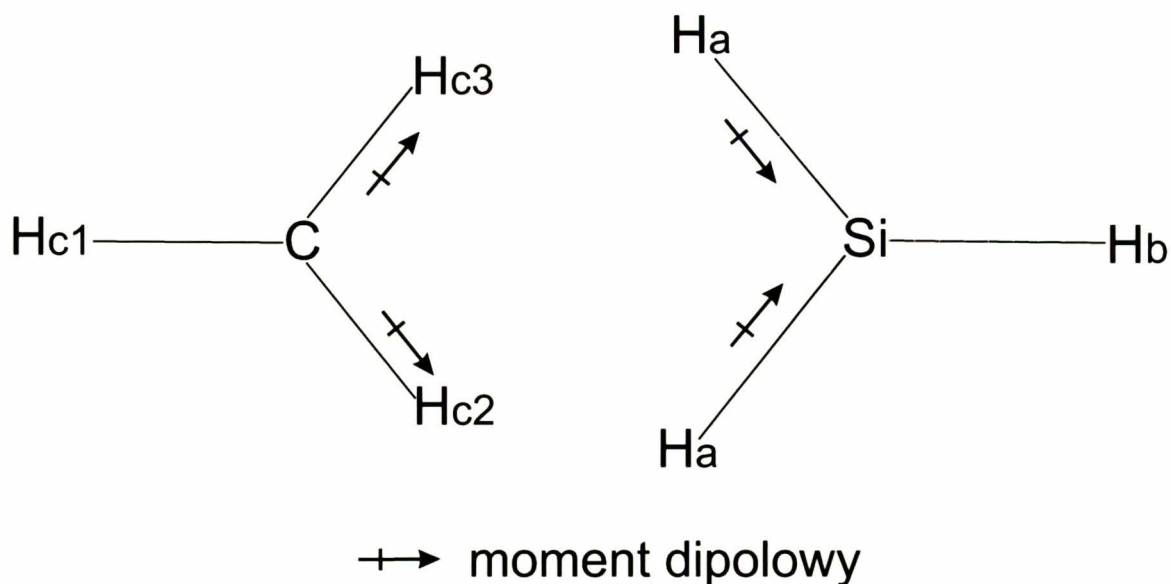
Rysunek III.4-52. Widmo  $^1\text{H}$  COSY dla **DMST** zmierzone w temperaturze pokojowej. Na osi F2 szeroki sygnał przy 4.75 ppm pochodzi od grupy  $\text{SiH}_3$  a na osi F1 sygnał przy 2.65 ppm pochodzi od grupy metylowej w pozycji 1. Oddziaływanie między grupami reprezentuje sygnał o współrzędnych  $F_1=2.65$  ppm i  $F_2 = 4.75$  ppm).

Chcąc bardziej szczegółowo przeanalizować powyższe zagadnienie, wykonałem obliczenia kwantowo mechaniczne używając programu Gaussian 03 [60]. W obliczeniach ograniczyłem się do dwóch modeli, **DMST** oraz **DCST**. W mojej ocenie

wnioski otrzymane dla **DCST** powinny być jakościowo ważne również dla **DBST**.

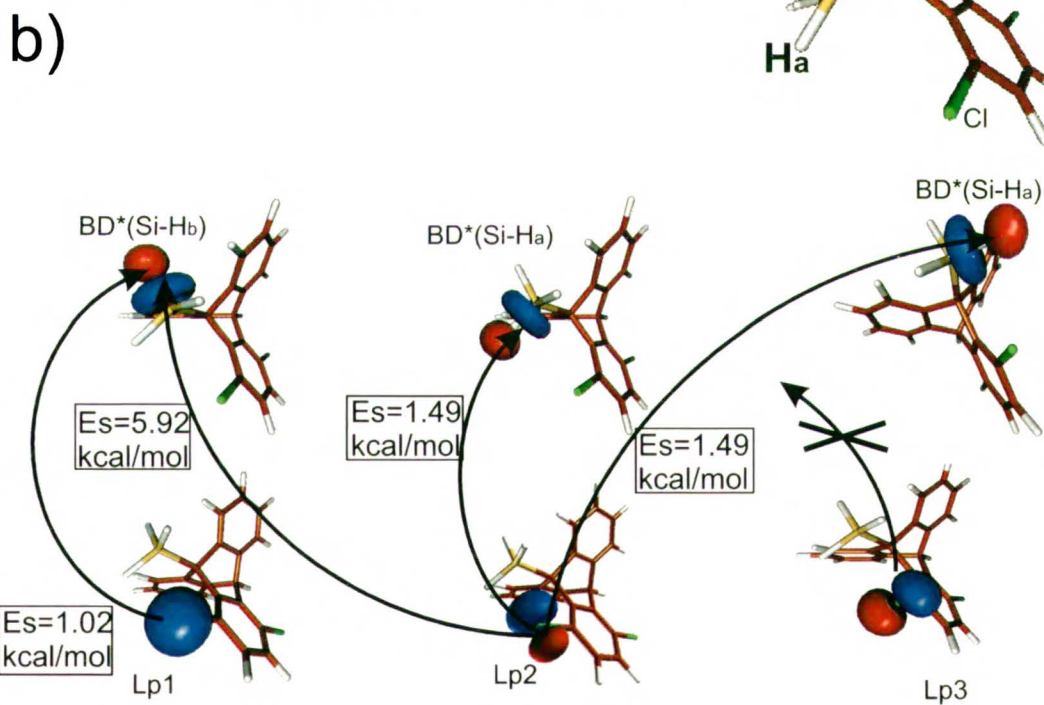
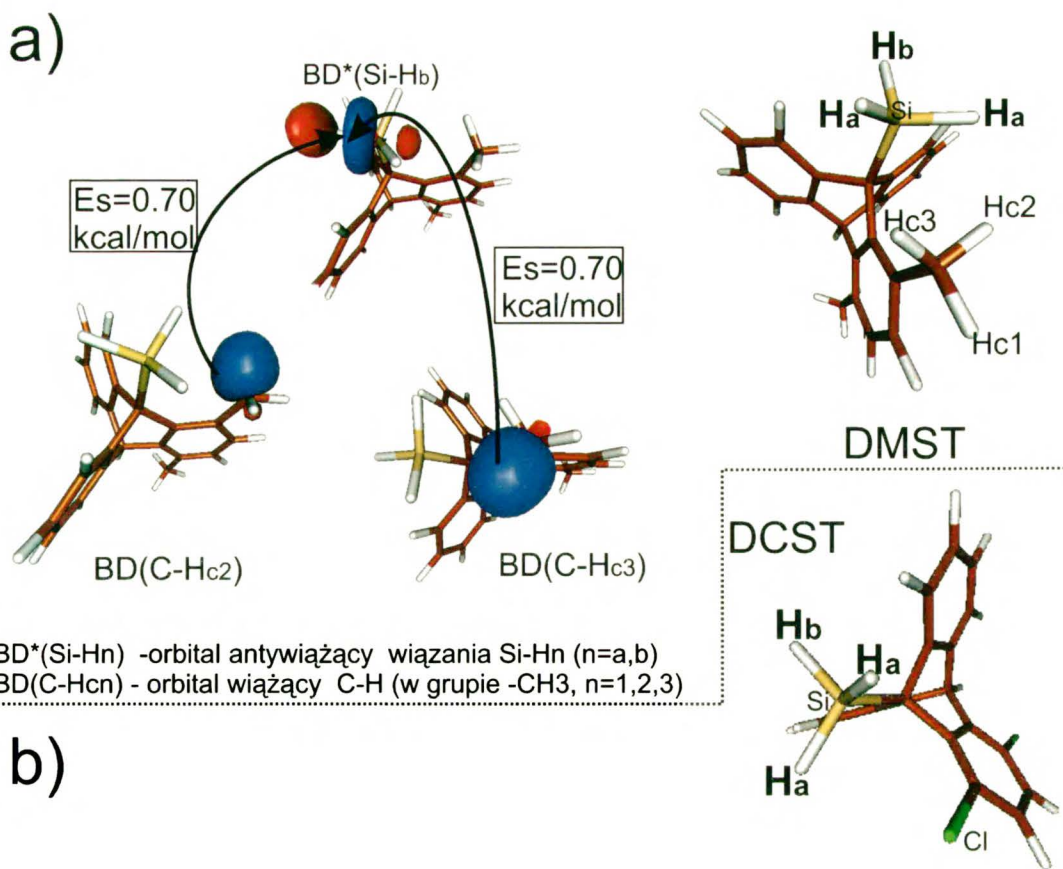
W pierwszym etapie obliczeń, korzystając z metody DFT [61,62] z funkcjonalem gęstości B3LYP [63,64], w bazie 6-31+G(2d,p) [65] dla tych dwóch modeli wyznaczyłem geometrie odpowiadające minimom energii. Dla obu związków minima są bardzo dobrze zdefiniowane, co wynika z analizy drgań normalnych. Geometrie o minimalnej energii są przedstawione na rysunku (III.4-54). Dla **DMST** bardzo ciekawe okazało się ustawienie grupy metylowej w pozycji *peri* w stosunku do grupy silylowej (rysunek (III.4-53)), co częściowo można wytłumaczyć oddziaływaniem elektrostatycznym, gdyż polaryzacje wiązań C-H i Si-H są skierowane przeciwnie.

Następnie dla tak zoptymalizowanych struktur wykonałem analizę orbitali naturalnych NBO [75,76] (Natural Bond Orbital). Analiza ta była przeprowadzona na poziomie HF [65] w bazie 6-31+G(2d,p) [65]. Obliczenia te rzeczywiście potwierdziły istnienie transferów gęstości elektronowej z donora (Cl oraz CH<sub>3</sub>!) na orbital antywiązący leżący w pozycji *trans* w stosunku do donora (rysunek (III.4-54)). Jednak pełny schemat transferów gęstości elektronowej pomiędzy podstawnikami *peri* a grupą SiH<sub>3</sub> jest bardziej skomplikowany. Mianowicie, w przypadku **DCST** transfer gęstości elektronowej może zachodzić z trzech wolnych par elektronowych ulokowanych na atomie chloru. Energia stabilizacji związana z transferem z pierwszej pary na antywiązący orbital ulokowany *trans* jest równa 1.02 kcal/mol, przy czym nie występują transfery na pozostałe orbitale antywiązące Si-H



Rysunek (III.4-53). Ustawienie grupy CH<sub>3</sub> w stosunku do grupy SiH<sub>3</sub> w **DMST**.





Lpn wolna para elektronowa na atomie Cl (n=1,2,3); BD\*(Si-Hn) - antywiązący orbital Si-H  
 Rysunek III.4-54. Transfery gęstości elektronowej w DCST i DMST

Jednak decydujące wydają się być transfery z drugiej pary elektronowej. W przypadku tej pary, energia stabilizacji związana z transferem na orbital antywiązący wiązania Si-H ustawionego *trans* względem donora wynosi aż 5.92 kcal/mol. Występują

tam również transfery na orbitale antywiązące wiązań Si-H ulokowanych w pozycji *cis* względem donora, ale ich łączna energia stabilizacji wynosi tylko 3 kcal/mol. Natomiast trzecia wolna para elektronowa chloru nie uczestniczy w tym oddziaływaniu, co zapewne jest spowodowane jej nieodpowiednią do tego celu orientacją względem grupy SiH<sub>3</sub>. W tym miejscu warto zauważyć, iż co prawda transfer z drugiej pary elektronowej na najbliższe wiązania Si-H osłabia efekt przesunięcia niebieskiego, ale działa również jako czynnik stabilizujący geometrię równowagową, a tym samym podwyższa barierę torsyjną.

Bardzo ciekawe okazały się wyniki NBO dla **DMST**. Mianowicie w świetle tych obliczeń grupa CH<sub>3</sub> okazuje się być donorem gęstości elektronowej dla grupy SiH<sub>3</sub>. W tym przypadku transfer odbywa się z orbitali wiążących wiązań C-H grupy metylowej na orbital antywiązący wiązania Si-H skierowanego *trans* w stosunku do niej. Łączna energia stabilizacji odpowiadająca tym transferom wynosi około 2 kcal/mol.

Na zakończenie rozważań związanych z analizą NBO chciałbym podkreślić, iż do wyników ilościowych otrzymanych za pomocą tego schematu należy podchodzić z pewną dozą ostrożności. Z drugiej jednak strony, wydaję się mi, iż obraz jakościowy oddawany jest dość dobrze.

Niewątpliwie, w przypadku badanych przeze mnie trzech silylowych pochodnych tryptycenu podstawnik w pozycji *peri* ma tendencję do tworzenia wiązań wodorowych z grupą silylową i efekt ten jest odpowiedzialny za wysokość bariery rotacji. O podatności grupy silylowej na tego typu oddziaływania może świadczyć fakt, iż nawet grupa metylowa może być dla niej donorem gęstości elektronowej. Oczywiście kwestią sporną pozostaje pytanie, czy dominujący jest tutaj czynnik steryczny, czy też efekt nietypowego wiązania wodorowego. Kwestii tej nie można rozstrzygnąć na obecnym etapie badań.

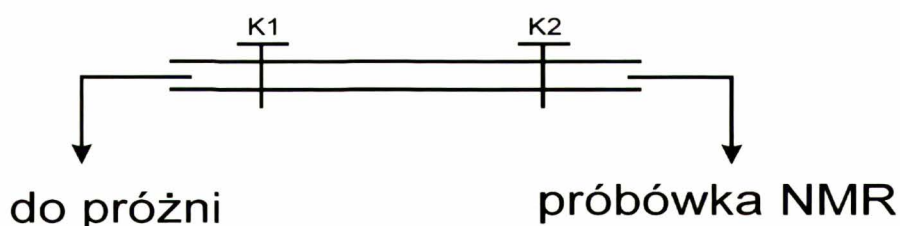
## IV CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### IV.1 EKSPERYMENTY NMR

#### IV. 1. 1. Przygotowanie próbki NMR

Procedura przygotowywania próbki do pomiarów NMR była taka sama dla wszystkich trzech badanych przeze mnie związków (**DCST**, **DMST**, **DBST**). Jediną różnicą jest użyty rozpuszczalnik, którym, w przypadku **DMST** był chloroform-d ( $\text{CDCl}_3$ ), natomiast dla **DCST** i **DBST** toluen-d<sub>8</sub> ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ). Obydwa rozpuszczalniki dostarczone były przez firmę CHEMAT, a procent zdeuterowania każdego z nich wynosił 99,8%. Toluen-d<sub>8</sub> był dodatkowo suszony za pomocą szeroko dostępnych sit molekularnych typu A5, uprzednio wyprażonych (~150°C) pod zmniejszonym ciśnieniem (1-2mm Hg).

W celu sporządzenia próbki, czysty związek w ilości 4 mg został rozpuszczony w 0.7 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Rozpuszczona próbka przenoszona była do nowej, cienkościennej, szklanej próbówki NMR o średnicy zewnętrznej 5 mm oraz długości 178 mm (typ 5HP), zakupionej w firmie ARMAR. Następnie próbka poddana była standardowej procedurze odgazowywania wg. schematu przedstawionego na rysunku (IV.1.1-55). Po trzykrotnym powtórzeniu procedury odgazowywania, zamrożona w ciekłym azocie próbka, zatapiana była po ciśnieniu równym około 1 mm Hg.



Rysunek IV.1.1-55. Standardowy schemat odgazowywania próbki NMR. K1- kran pierwszy, K2 - kran drugi, O - otwarty, Z - zamknięty. a) K1-Z, K2-Z, próbówka jest zamrażana w ciekłym azocie b) K1-O, K2-O, próba jest pod próżnią około 10 minut (pod ciśnieniem około 1-2mm Hg) c) K1 -Z, K2 - Z, próbka jest rozmrażana, K1-Z, K2-O, po około 2-3 minuty K1-Z, K2 - Z, próbka jest zamrażana, K1-O, K2-Z, do czasu aż ciśnienie spadnie do 1-2 mm Hg, K1-Z, K2-Z. Kroki a, b, c powtarzane są trzy razy.

#### IV. 1. 2. Spektrometr NMR i warunki pomiaru

Wszystkie prezentowane w tej pracy widma NMR wykonywane były na aparacie Bruker Avance DRX 500 MHz, wyposażonym w sondę TBI z jednostką kontrolującą temperaturę BVT 3000 o zdolności stabilizacji na poziomie 0.1 K. Pomiaru temperatury dokonywano na podstawie różnicy przesunięć chemicznych protonów w metanolu [77], z dokładnością ok. 1K. W tym celu wykorzystana była zatopiona próbówka z bezwodnym metanolem, zakupiona w firmie WILMAD. Pomiaru temperatury dokonywano tylko raz, na początku bądź na końcu każdego eksperymentu (lub serii eksperymentów: widmo - echo o czasie  $\tau_1$  - echo o czasie  $\tau_2$  ..., oczywiście w tej samej temperaturze). Wszystkie eksperymenty były wykonywane po uprzedniej kalibracji impulsów częstości radiowej  $\pi/2$  oraz  $\pi$  (dla widm echa). Czas między ostatnim impulsem a początkiem akwizycji sygnału zaniku swobodnej precesji (FID) wynosił 6  $\mu$ s, natomiast czas repetycji 15 s. Sygnał był rejestrowany przy użyciu 16-to bitowego przetwornika analogowo-cyfrowego HADAC+ w trybie kwadraturowej detekcji cyfrowej. Podczas eksperymentów szerokość spektralna ustawiona była na 5500 Hz. Rejestrowano 32 K punktów sygnału FID. Transformacja Fouriera przeprowadzana była dla pierwszych 16 K punktów. Widmo protonów grupy  $\text{SiH}_3$ , w zależności od poszerzenia sygnałów opisywane było przez 2200 - 3200 punktów. Czynniki fazowe niezależny od częstości dobierany był w sposób wizualny, tak aby sygnały protonów silylowych miały w miarę poprawną fazę (niedokładności fazy były uwzględniane na

etapie numerycznej analizy widm). Korekcja fazy zmienna z częstotliwością nie była stosowana.

### IV.1.3 Metody numerycznej analizy widm

Omawiając ten techniczny aspekt mojej pracy, skupię się jedynie na jego najbardziej istotnych elementach, a bardziej szczegółowy opis poniższego schematu postępowania, można znaleźć w pracach [39,41].

Prezentowana w tej pracy, analiza numeryczna dynamicznych widm NMR protonów grupy  $\text{SiH}_3$  wykonywana była metodą najmniejszych kwadratów. Program do powyższej analizy napisano został w języku FORTRAN 77 [67]. Umożliwia on analizę zarówno standardowych widm NMR jak i pakietów widm echa CP zmierzonych w tej samej temperaturze. W algorytmie programu uwzględniony jest efekt skończonego czasu impulsów pola elektromagnetycznego.

W trakcie analizy numerycznej, w opisie efektu naturalnego poszerzenia linii, będącego skutkiem procesów relaksacyjnych i niejednorodności pola, zakłada się, iż sygnały opisywane są krzywą Lorenzta, o szerokości połówkowej  $2w$  takiej samej dla wszystkich uwzględnianych sygnałów. W temperaturach, w których dla układu  $A_2B$  sygnały są jeszcze stosunkowo dobrze rozdzielone, program pozwala wyznaczyć parametry  $k_t$ ,  $k_k$  oraz  $J$ , a także przesunięcia chemiczne, szerokość naturalną  $w$  (tylko w układzie  $A_2B$ ) oraz inne parametry instrumentalne. W analizie pakietów widm echa, należy optymalizować natężenie impulsu elektromagnetycznego. W miarę wzrostu szybkości badanych procesów, wartości parametrów  $J$ , przesunięć chemicznych oraz  $w$  należy traktować jako ustalone. Bardzo istotne jest, aby wartości zakładane jako stałe były poprawnie ekstrapolowane z zakresu niższych temperatur. Ostatecznie więc z formalnego punktu widzenia, metodyka analizy kształtu linii w zakresie szybkiej oraz powolnej wymiany, różnią się od siebie.

## IV.2 PROCEDURY SYNTEZY I IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW MODELOWYCH

### IV.2.1 Rozpuszczalniki oraz odczynniki

Wszystkie rozpuszczalniki używane w trakcie poniższych syntez, o ile nie zostało to zaznaczone inaczej, oczyszczane były według standardowych metod preparatyki organicznej [78]. Świeżo zakupione odczynniki używane były bez wstępnego oczyszczania. W trakcie reakcji, tam gdzie było to konieczne, jako gazu obojętnego używano argonu N5,0 (analizowany – czysty). Proces przygotowywania szkła do pracy w warunkach bezwodnych przeprowadzano według standardowych procedur preparatyki organicznej [78].

### IV.2.2 Synteza związków modelowych

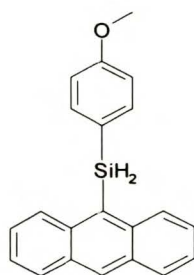
Próba otrzymania DCST według schematu Bryndy [48]

Wszystkie operacje prowadzone były w atmosferze argonu. 1,4-Dichloro-9-bromoantracen w ilości 1,206g rozpuszcza się w około 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego THF. Tak przygotowana mieszanina jest schładzana do -78°C. Następnie, w przeciągu około 15 minut powoli dodaje się 2.1cm<sup>3</sup> (3.4mmola) 1.6mol/dm<sup>3</sup> roztworu n-butyloplitu. W trakcie tej operacji roztwór przybiera barwę jasno-szarą. Po dodaniu całkowitej ilości, temperaturę mieszaniny podnosi się powoli do 20°C przez około 2-2.5 godziny, po czym, energicznie mieszając, roztwór szybko schładza się do temperatury -98°C (mieszanina chłodząca metanol - ciekły azot) i dodaje się około 0.5 cm<sup>3</sup> SiCl<sub>4</sub>. Przez następne 0.5 godziny mieszanina jest energicznie mieszana w -98°C, po czym, powoli (0.5 godziny) mieszaninę doprowadza się do temperatury pokojowej, a następnie ogrzewa w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez około 1.5 godziny. W następnym kroku mieszaninę schładza się do 0°C i dodaje 0.45g LiAlH<sub>4</sub> (11.9mola) a potem ogrzewa w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez około 2 godziny i ponownie chłodzi do

temperatury 0°C, po czym dodaje się kilka kropli 1-2 molowego kwasu solnego. Po zakończeniu reakcji mieszaninę odparowuje się do sucha. Fazę organiczną od nieorganicznej oddziela się przez ekstrakcję w układzie woda:eter dietylowy. Wśród produktów reakcji są jedynie 1,4-dichlorotryptycen oraz śladowe ilości 1,4-dichloro-9-bromotryptycenu (identyfikacja - NMR).

Uwaga: zarówno zamiana rozpuszczalnika z THF na eter dietylowy a także, w przypadku użycia THF, zmiana temperatury, w jakiej dodaje się SiCl<sub>4</sub> z -98°C na -78°C, oraz następnie ogrzewania mieszaniny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 4 godziny, daje taki sam negatywny wynik, jak podano powyżej.

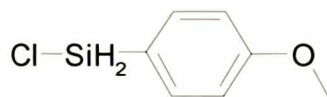
## ANTSI



a) Reakcję należy prowadzić w atmosferze argonu. Do roztworu 0.745g (2.898 mmola) 9-bromoantracenu w 10 cm<sup>3</sup> bezwodnego THF w temperaturze -78°C, w przeciągu około 10 minut dodaje się powoli 3.71 cm<sup>3</sup> 1.6mol/dm<sup>3</sup> (5.94mmola) n-butyloplitu; roztwór przybiera kolor pomarańczowo-czerwony. Mieszaninę taką doprowadza się do temperatury pokojowej przez około 2 godziny, po czym odczeka się około 15 minut. Następnie, mieszaninę schładza się ponownie do -78°C, po czym, w przeciągu około 10 minut dodaje się 2.898 mmola p-chlorosililoanizolu (patrz część b poniżej) w około 3 cm<sup>3</sup> bezwodnego heksanu, co powodują zmianę barwy z pomarańczowo-czerwonej na żółtą. Następnie, po odczekaniu około 0,5 godziny doprowadza się temperaturę mieszaniny do pokojowej i dodaje kilka kropli wody. Z otrzymanego roztworu rozpuszczalnik odparowuje się do sucha. Otrzymaną w ten sposób bezpostaciową masę poddaje się ekstrakcji za pomocą około 75 cm<sup>3</sup> wody oraz 75 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Ekstrakcję powtarza się trzykrotnie. Warstwę wodną się odrzuca, a z warstwy organicznej przez odparowanie wydziela się ANTSI. Związek ten następnie oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej z żelem krzemionkowym (frakcja

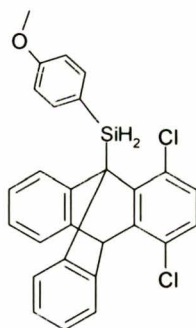
0.040mm – 0.063mm), stosując jako eluent układ heksan:eter dietylowy w stosunku 10:1. Końcowa wydajność wynosi 64%. Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

### p-chlorosililoanizol



b) Poniższe operacje należy prowadzić w warunkach bezwodnych, w atmosferze argonu. p-Chlorosililoanizol (oleista ciecz) w ilości 2.898 mmola był otrzymany według przepisu literaturowego [50]. Po rozcieńczeniu za pomocą 3 cm<sup>3</sup> bezwodnego heksanu był dalej użyty jak podano w części a) (operacja otrzymywania i rozcieńczania były zakończone na około 3 godziny przed ostatecznym użyciem odczynnika).

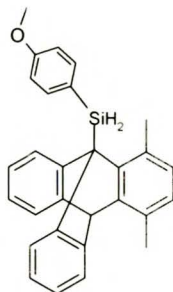
### SDCST



**ANTS** w ilości 1.573g (5 mmoli) został rozpuszczony w 15 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. Następnie do roztworu tego dodano 2cm<sup>3</sup> (15 mmoli) azotynu butylu. Roztwór doprowadzono do wrzenia i w czasie około 3 godziny powoli wkraplano 1.339 g (6.5 mmola) kwasu 2,5-dichloroantranilowego rozpuszczonego całkowicie w 25 cm<sup>3</sup> acetonu. W trakcie wkraplania barwa roztworu z jasno-żółtej stopniowo przechodzi w kolor brunatny. Po zakończeniu wkraplania roztwór pozostawia się w stanie wrzenia przez około 18 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną odparowują się do sucha, a powstały osad krystalizuje się kilkakrotnie z układu etanol:aceton. Związek wypada w postaci białego drobnokrystalicznego osadu. Wydajność wynosi 34%. Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

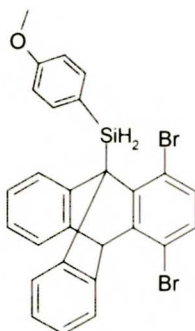


## SDMST



**ANTSI** w ilości 1.573g (5mmola) został rozpuszczony w 10cm<sup>3</sup> chlorku metylenu; Do roztworu dodano 2 cm<sup>3</sup> (15 mmoli) azotynu butylu. Po doprowadzeniu do wrzenia, w ciągu około 3 godzin powoli wkraplano 1.155g (7 mmoli) kwasu 2,5-dimetyloantranilowego rozpuszczonego w 15 cm<sup>3</sup> acetonu i 5 cm<sup>3</sup> chlorku metylenu. W trakcie wkraplania kwasu antranilowego barwa wrzącego roztworu z klarownej żółtej przechodziła w ciemnobrunatną. Po zakończeniu wkraplania roztwór pozostawia się w stanie wrzenia przez około 18-20 godzin. Po zakończeniu reakcji i ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej dodaje się około 50 cm<sup>3</sup> etanolu. Następnie odparowuje się na wyparce około 50% objętości. Z tak zatężonego roztworu pozostawionego na powietrzu po kilku godzinach wypada drobnokrystaliczny **SDMST**, który następnie oczyszcza się przez krystalizację z mieszaniny aceton:etanol (UWAGA! Nadmierna objętość etanolu w stosunku do acetonu może spowodować pojawienie się substancji oleistej, zamiast drobnokrystalicznego osadu). Wydajność wynosi około 30%. Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

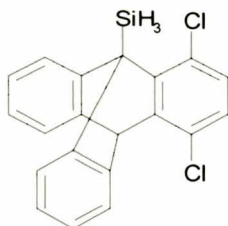
## SDBST



**SDBST** otrzymano według procedury analogicznej do **SDMST**, stosując kwas 2,5-dibromoantranilowy. Wydajność wynosiła około 37%. Dane spektroskopowe podane

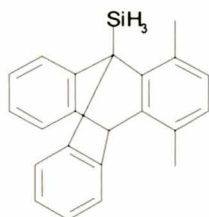
są w tabeli (IV.2.2 –10).

### DCST



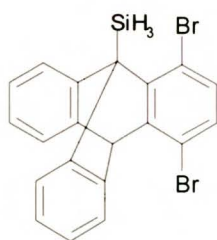
Reakcja prowadzona była w warunkach bezwodnych i beztlenowych. W około 5 cm<sup>3</sup> toluenu rozpuszcza się 0,150 g ( 0,33 mmola ) **SDCST**, mieszaninę schładza się do -78°C i dodaje 30 µl kwasu trifluorometanosulfonowego, następnie mieszaninę energicznie się miesza przez około godzinę. Po czym w ciągu około 0,5 godziny temperaturę podnosi się do 0°C, a następnie mieszaninę schładza się do około -30°C i dodaje około 30 mg LiAlH<sub>4</sub>. Temperaturę podnosi się do 0°C i powoli dodaje około 10cm<sup>3</sup> odtlenionego i bezwodnego eteru dietylowego. Po około godzinie mieszaninę ogrzewa się do około 35°C i po 0,5 godziny chłodzi do 0°C, po czym dodaje się kilka kropli wody. Otrzymany roztwór odparowuje się do sucha, a następnie przeprowadza trzykrotnie ekstrakcję w układzie woda:eter dietylowy. Z otrzymanej warstwy organicznej wyodrębnia się **DCST**. Związek ten oczyszcza się za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Wydajność wynosi około 69%. Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

### DMST



**DMST** otrzymano według procedury analogicznej do **DCST**. Wydajność całkowita wynosiła 57%.Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

## DBST



**DBST** otrzymano według procedury analogicznej do **DCST**. Wydajność całkowita wynosiła 64%. Dane spektroskopowe podane są w tabeli (IV.2.2 –10).

Tabela IV.2.2 -10. Charakterystyka spektroskopowa zsyntetyzowanych związków organicznych

Związek	Wykonane analizy
<b>DMST</b>	<sup>1</sup> H NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 2.49 (3H, s), 2.64 (3H, s), 4.75 (3H, br s), 5.66 (1H, s), 6.65 (1H, d, J = 7.80 Hz), 6.72 (1H, d, J = 7.8 Hz), 7.01 - 7.06 (4H, m), 7.38 - 7.43 (2H, m), 7.54 - 7.59 (2H, m). Analiza elementarna [%]: obliczona C 84.6 , H 6.5; wyznaczona C 84.7 , H 6.7 EI [m/z]: 312
<b>DCST</b>	<sup>1</sup> H NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 4.45 (1H, br s), 4.98 (2H, br s), 5.970 (1H, s), 6.900 (1H, d), 6.955 (1H, d), 7.07 - 7.11 (4H, m), 7.46 - 7.49 (2H, m), 7.60 - 7.63 (2H, m); Analiza elementarna [%]: obliczona C 68.0 , H 4.0; wyznaczona C 68.2, H 3.7 EI [m/z]: 352
<b>DBST</b>	<sup>1</sup> H NMR (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 4.50 (1H, br s), 5.18 (2H, br s), 6.030 (1H, s), 7.04 (1H, d, J = 8.60 Hz), 7.07 (1H, d, J = 8.60 Hz), 7.09 - 7.14 (4H, m), 7.49 - 7.52 (2H, m), 7.65 - 7.69 (2H, m); Analiza elementarna [%]: obliczona C 54.3, H 3.2 ; wyznaczona C 54.3, H 3.2 EI [m/z]: 442
<b>SDMST</b>	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 2.44 (s, 3.26H), 2.50 (s, 4.18H), 2.56 (s, 3.37H), 2.75 (s, 4.03H), (3.76 (s, 4.3H), 3.84 (s, 3.3H), 5.3 (d, 1.1H, J=5.6H), 5.71-5.72(m, 6H), 6.64-6.8 (m, 7.3H), 6.84-6.93 (m, 6.1H), 7.01-7.05 (m, 6.2H), 7.26-7.28 (m, 4.6H), 7.38-7.54 (m, 9.2H), 7.65-7.69(m, 3.7H). Analiza elementarna [%]: obliczona C 83.2, H 6.3; wyznaczona C 83.0, H 6.1 EI [m/z]: 418
<b>SDCST</b>	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 3.76 (s, 3H), 3.85(s, 3H), 5.24 (d, 1H, J=6.6 Hz), 5.81 (s, 2H), 5.84(d, 1H, 6.6H), 6.03 (s, 1H), 6.05(s, 1H), 6.75 (d, 2H, J=8.8Hz), 6.87-6.96 (m, 8H), 7.03 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.05-7.13(m, 5H), 7.25(d, 2H, J=8.4Hz), 7.47-7.55(m, 5H), 7.59 (d, 2H, J=7.6 Hz ), 7.66 (d, 2H, J=8.4 Hz ), 7.77 (d, 1H, J= 6.8Hz) Analiza elementarna [%]: obliczona C 70.6, H 4.4; wyznaczona C 70.5, H 4.1 EI [m/z]: 458
<b>SDBST</b>	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 3.73 (s, 3.5H), 3.84 (s, 3H), 5.11 (d, 1H, J=6.6 Hz), 5.95 (s, 2.2H), 5.98 (d, 1H, J=6.6 Hz), 6.02 (s, 1H), 6.05(s, 1.1H), 6.71 (d, 2H, J=8.4H), 6.85-6.94 (m, 5H), 7.0-7.1 (m, 9H), 7.17 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.44-7.6 (m, 10H), 7.66 (d, 2H, J=8.4Hz) Analiza elementarna [%]:obliczona C 59.1, H 3.7; wyznaczona C 59.0, H 3.5 EI [m/z]: 548
<b>ANTSI</b>	<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): 3.75(s, 3H), 5.68 (s, 2H), 6.84(d, 2H, J=8.4H), 7.46-7.53(m, 6H), 8.04-8.07(m, 2H), 8.54-8.59(m, 3H) GHSQC { <sup>1</sup> H, <sup>29</sup> Si } (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ( <sup>29</sup> Si) [ppm]): -49.9; HMBC { <sup>1</sup> H, <sup>29</sup> Si }(300 MHz, CDCl <sub>3</sub> , δ [ppm]): <sup>1</sup> J <sub>SiH</sub> =200.4 Hz Analiza elementarna [%]: obliczona C 80.2, H 5.8; wyznaczona C 80.2, H 5.7 EI [m/z]: 314

## V PODSUMOWANIE I WNIOSKI

**Główne osiągnięcia mojej rozprawy doktorskiej oraz płynące z nich wnioski są następujące:**

**1.** Teorię tłumionej rotacji kwantowej TRK, w części dotyczącej modelowania kwantowych stałych szybkości i częstotliwości tunelowania, uogólniłem na rotatory molekularne o dowolnej krotności. Inaczej niż w pierwotnym sformułowaniu tej teorii dla rotatorów 3-krotnych, w jej wersji uogólnionej uwzględniłem oddziaływania modów niskoczęstotliwościowych (kramersowskich i tunelowych), obserwowalnych w spektroskopii NMR, z modami torsyjnymi.

**2.** Dla grupy  $\text{CH}_3$  w kryształach kwasu metylomalonowego, badanego metodą kształtu linii NMR w ciele stałym, odtworzyłem teoretycznie eksperymentalne zależności od temperatury dwóch kwantowych stałych szybkości oraz częstotliwości tunelowania.

**3.** Z numerycznych symulacji przeprowadzonych przeze mnie dla grupy metylowej, zarówno  $\text{CH}_3$  oraz  $\text{CD}_3$ , wynika, iż dla rotatorów o małym momencie bezwładności, czyli dużej stałej rotacyjnej, oddziaływania z modami torsyjnymi nie wpływają w istotny sposób na charakter dynamiki obserwowalnej w spektroskopii NMR. Istnienie takiego wpływu stwierdziłem natomiast dla rotatorów masywnych. Różnica wynika z faktu, iż w pierwszym przypadku częstotliwości przejść torsyjnych są wysokie, a w drugim niskie, w porównaniu do stałych szybkości relaksacji wibracyjnej, sprzęgających te przejścia z dynamiką modów kramersowskich i tunelowych.

**4.** Pokazałem, iż dla rotatorów masywnych rozszerzony model TRK, uwzględniający wpływ modów torsyjnych, opisuje zdyżanie dynamiki układu do granicy klasycznej, zgodnie z intuicyjnymi oczekiwaniami. Dla ustalonych wielkości oddziaływań układ - otoczenie (kąpiel termiczna), ze wzrostem temperatury teoretyczne wartości kwantowych stałych szybkości zbiegają do granicy, w której obraz dynamiki rotatora w widmie NMR zaczyna coraz ściślej przypominać model klasycznych przeskoków. Ze wzrostem

wielkości oddziaływań układ - otoczenie, zakres temperatur, w którym obraz dynamiki rotatora w widmie będzie nieklasyczny, zawęża się coraz bardziej. Dla silnych oddziaływań z otoczeniem dynamika rotatora okazuje się być klasyczna w całym zakresie temperatur, w którym możliwe byłoby badanie kształtu linii. W ten sposób pokazałem, że rosnąca temperatura z jednej strony i rosnące oddziaływania z otoczeniem z drugiej przeprowadzają dynamikę rotatora z obszaru, gdzie jest ona kontrolowana przez zasadę Pauliego do regionu, gdzie jej obraz w widmie NMR jest praktycznie klasyczny (choć zasada Pauliego nie przestaje obowiązywać, jej konsekwencje stają się niewidoczne). Jest to, moim zdaniem, najważniejsze osiągnięcie rozprawy. Dla układów kwantowych kontrolowanych przez zasadę Pauliego problem granicy klasycznej nie był poprzednio dyskutowany w literaturze.

5. Na podstawie symulacji stwierdziłem, że model nieuwzględniający wpływu modów torsyjnych, nie posiada granicy klasycznej nawet dla masywnych rotatorów. Wynika stąd, że nie powinien być stosowany dla takich rotatorów.

6. Wyniki przeprowadzonych przeze mnie symulacji parametrów TRK dla benzenu w układzie klatratu 1-(9-antroksylo)-antrachinon/ $C_6H_6$ , dla którego istnieją cząstkowe dane eksperymentalne, ukazują realną perspektywę eksperymentalnego stwierdzenia odstępstw od modelu klasycznego w widmach NMR ciała stałego. Byłoby to kolejne potwierdzenie prawdziwości teorii TRK, tym razem dla rotatora masywnego.

7. Zsyntetyzowałem trzy pochodne 9-sililoryptycenu: 1,4-dimetylo-9-sililoryptycen, 1,4-dichloro-9-sililoryptycen oraz 1,4-dibromo-9-sililoryptycen. Przeprowadziłem badania dynamiki grupy  $SiH_3$  w tych związkach metodą kształtu linii NMR w roztworze. Stwierdziłem, że dynamika badanych grup sililowych jest klasyczna ( $c=1$ ) we wszystkich trzech przypadkach. Fakt ten jest wynikiem tego, iż, z uwagi na wysokie bariery torsyjne dynamika grupy  $SiH_3$  musiała być badana w dość wysokich temperaturach, w których obsadzone są wyższe poziomy torsyjne. W tych warunkach przybliżenie rotatora sztywnego jest najprawdopodobniej nieadekwatne, co oznacza, że efektywny moment bezwładności grupy  $SiH_3$  może znacznie przewyższać wartość teoretyczną. Zatem ostatecznie wydaje się, iż przypadek ten jest bardzo podobny do rotatorów masywnych.

**8.** Stwierdziłem, że w badanych związkach modelowych grupa sililowa wykazuje silne tendencję do tworzenia wiązań wodorowych z przesunięciem niebieskim, z udziałem podstawnika w pozycji *peri*. Prawdopodobny mechanizm odpowiedzialny za występowanie tego rodzaju wiązań wodorowych obejmuje transfery gęstości elektronowej z podstawnika w pozycji *peri* (którym może być nawet grupa metylowa) na odpowiednie orbitale antywiązące w grupie sililowej.

## VI LITERATURA CYTOWANA

1. W. Pauli, Pauli Lectures on Physics, Dover Publ Inc., 2000.
2. P. Asher, Quantum Theory: Concepts and Methods, Kluwer, 2002.
3. A.L. Fetter, J.D. Walecka Kwantowa Teria Układów wielu Cząstek, PWN, 1988.
4. P. Atkins, P. Physical Chemistry, Oxford 2003.
5. V.I. Tikhonov, A. A. Volkov, *Science*, **296**, (2002), 2363.
6. M. H. Levitt, Spin Dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance, Wiley, 2002
7. F.N. Tebbe, G.W Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 3793.
8. R.G. Bergman, T.M. Gilbert, T.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, (1085), 3506.
9. S. Szymański, *Annu. Rep. NMR Spectros.*, **35**, (1998), 1.
10. S. Szymański, P. Bernatowicz, *Annu. Rep. NMR Spectros.*, **54**, (2005), 2.
11. F. Apaydin, S. Clough, *J. Phys. C*, **2**, (1968), 932.
12. C. Mottley, T.B. Cobb, C.S. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **55**, (1971), 5823.
13. M. Prager, A. Heidemann, *Chem. Rev.*, **97** (1997), 2933.
14. S. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **37**, (1962), 967.
15. G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, (1969), 1304.
16. S.Szymański, *J. Chem.Phys.*, **111**, (1999), 288.
17. S. Szymański, Z. Olejniczak, A. Detken, U. Haeberlen, *J. Magn. Reson.*, **148**, (2001), 277.
18. P. Gutsche, H. Schmitt, U. Haeberlen, T. Ratajczyk, S. Szymański, *ChemPhysChem.*, **7**, (2006), 886.
19. P. Bernatowicz, S. Szymański, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), 023004.
20. T. Ratajczyk, S. Szymański, *J. Chem. Phys.*, **123**, (2005), 204509.



21. T. Ratajczyk and S. Szymański, *J. Chem. Phys.*, **127**, (2007), 184504. -27
22. V. May, O. Khun, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular System*, Wiley-VCH, 2004.
23. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Springer, 1996.
24. R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford, 1987.
25. S. Szymański, A. Gryff-keller, G. Binsch, *J. Magn. Reson.*, **68**, (1986), 399.
26. J. Jeener, *Adv. Magn. Reson.*, **10**, (1982), 2.
27. J.P. Hawranek, L. Sobczyk, *Zjawiska Relaksacji Molekularnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1999.
28. A. Hewson, *J. Phys. C*, **15**, (1982), 3855.
29. A. Hewson, *J. Phys. C*, **15**, (1982), 3841.
30. A. Wurger, *From Coherent Tunnelin to Relaxation: Dissipative Quantum Dynamics of Interacting Defects*, Sptinger, 1997.
31. A. Wurger, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, (1989), 6901.
32. N. Piślewski, J. Tritt-Goc, M. Bielejewski, A. Rachocki, T. Ratajczyk, S. Szymański, *Solid State Nuc. Mag.*, Wysłane.
33. S. Szymański, *J. Chem.Phys.*, **104**, (1996), 8216.
34. A. J. Horsewill, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **35**, (1999), 359.
35. J. Freed, *J. Chem. Phys.*, **43**, (1965), 1710.
36. S. Clough, F. Poldy, *J. Chem. Phys.*, **51**, (1969), 2076.
37. R. B. Davidson, I. Miyagawa, *J. Chem. Phys.*, **52**, (1970), 1727.
38. S. Clough, *NMR Basic Principles and Progress*, **13**, (1976), 113.
39. I. Czerski, S. Szymański, *Pol. J. Chem.*, **80**, (2006), 1233.
40. H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**, (1954), 630.
41. P. Bernatowicz, I. Czerski, J. Jazwinski, S. Szymanski, *J. Magn. Reson.*, **169**, (2004), 284.

42. I. Czernski, P. Bernatowicz, J. Jazwinski and S. Szymański, *J. Chem. Phys.*, **118**, (2003), 7157.
43. M. Oki, *The Chemistry of Rotational Isomers*, Springer-Verlag, 1993.
44. J.E. Anderson, D.I. Rawson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973** (1973) 830.
45. M. Nakamura, M. Oki, H. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 7169.
46. M. Nakamura, M. Oki, H. Nakanishi, and O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, (1974) 2415.
47. Igor Czernski, *Rozprawa Doktorska*, Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, 2006.
48. M. Brynda, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, **42**, (2003), 6586.
49. R. Schrock, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *J. Organometallic Chem.*, **85**, (1996), 509.
50. S. Rudinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **125**, (1992), 1401.
51. P. Gutsche, M. Rinsdorf, H. Zimmermann, H. Schmitt, U. Haeberlen, *Solid State NMR*, **25**, (2004), 227.
52. G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, 1966.
53. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks Cole, 1976.
54. <http://www.gnu.org/>
55. <http://www.netlib.org/>
56. M. R. Johnson, B. Frick, H.P. Trommsdorff, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, (1996), 187.
57. A. Detken, H. Zimmermann, U. Haeberlen, *Mol. Phys.*, **96**, (1999), 927.
58. J. Haupt, *Z. Naturforsch. A*, **26**, (1971), 1578.
59. S. Brandt, *Analiza Danych*, PWN, 1998.
60. Gaussian 03, revision B.03; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
61. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, (1964), B864.

62. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, (1965), A1133
63. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 5645
64. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr., *Phys. Rev. B.*, **37**, (1993), 785.
65. T. Helgaker, P. Jorgense, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2002.
66. K. Ochiai, Y. Mazaki, S. Nishikiori, K. Kobayashi, S. Hayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, (1996), 1139.
67. S. Szymański, Procedury w języku FORTRAN do symulacji i analizy widm dynamicznych układów w roztworach, monokryształach i próbkach polikrystalicznych (niepublikowane).
68. A. Bax, R. Freeman, T.A. Frenkiel, M.H. Levitt., *J. Magn. Reson.*, **44**, (1981), 478.
69. T. Ratajczyk, I. Czernski, K. Kamienska-Trela, S. Szymanski and J. Wojcik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, (2005), 1230.
70. I. Czernski, K. Kamienska-Trela, . W. Kozminski, T. Ratajczyk, S. Szymanski and J. Wojcik, *Magn. Res. Chem.*, **45**, (2007) 1040.
71. S. Pinchs, *Anal. Chem.*, **27**, 1955, 2.
72. S. Pinchs, *Anal. Chem.*, **29**, 1957, 334.
73. P. Hobza, *Chem. Rev.*, **94**, (1994), 1767.
74. X.S. Li, L. Liu and H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 9639.
75. J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am Chem. Soc.*, **102**, (1980), 7211.
76. A.E. Reed, L.A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, (1988) 899.
77. A.L. Van Geet, *Anal. Chem.*, **40** (1968), 2227.
78. A. I. Vogel, *Preparatyka Organiczna*, WNT, 2006.

B. Org. 31/09



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.311/09



80000000275794