

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
MATEMAATIKA-LOODUSTEADUSKOND
FÜÜSIKAINSTITUUT

Laur Peedu

**Vesiniku molekuli kvantliikumise
infrapunaspektroskoopia endoeedrilises fullereenis
 $\text{H}_2@C_{70}$**

Magistritöö
Tehniline füüsika

Juhendajad:
PhD Urmas Nagel, KBFI
PhD Toomas Rõõm, KBFI

Tallinn
2013

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus. Esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jms viidanud.

Töö autor Laur Peedu

Allkiri

Kuupäev

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele.

Juhendaja Urmas Nagel

Allkiri

Kuupäev

Juhendaja Toomas Rõõm

Allkiri

Kuupäev

Sisukord

Sissejuhatatus	5
1 Endoeedrilised fullereenid ja nende omadused	7
1.1 Fullereenid ja endofullereenid	7
1.2 Endoeedriliste fullereenide valmistamine	8
1.3 $H_2@C_{60}$	10
1.4 $H_2@C_{70}$	10
2 Teooria	11
2.1 H_2 molekuli võnke- ja pöörliikumine	11
2.2 Orto- ja paravesinik	13
2.3 H_2 liikumine kerajas potentsiaaliaugus	14
2.3.1 Vesiniku molekuli hamiltoniaan fullereenis	14
2.4 H_2 infrapunaaktiivsus potentsiaaliaugus	16
2.5 Vesiniku molekuli kulg- ja pöörliikumisolekute viie mõõtmeline kvantmehaaniline arvutus	17
2.5.1 Lennard-Jones'i potentsiaalid	18
2.5.2 5D hamiltoniaan	18
3 Mõõtmismetoodika	20
3.1 Fourier' spektroskoopia	20
3.2 Spektromeeter Vertex 80v	21
3.3 Neeldumisspektrite mõõtmine	23
3.4 Mõõtmismetoodika madalal temperatuuril	23
3.4.1 Krüostaat	23
3.4.2 Mõõtmiste automatiseerimine	25
4 Spektrite töötlus	26
4.1 Spektrijoonte leidmine ja lähendamine	26
5 Mõõtmiste tulemused ja järeldused	28
5.1 $H_2@C_{70}$ neeldumisspektrid	28
5.2 Boltzmani jaotused ortho ja para molekulidele	28

5.3 $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ spektrijoonte ja mudelarvutuse võrdlus	33
Kokkuvõte	41
Summary	43
Kirjandus	45
LISAD	50
A Vesiniku molekuli tuumaisomeeride kirjeldus	51
B $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ potentsiaaliauk	52

Sissejuhatus

Fullereenide olemasolu ennustati 1970-ndate aastate alguses, kui nanotehnoloogia arengule aluse pannud füüsikalised ideed hakkasid laiemalt levima. Fullereenid ja nende allotroobid on olulised nanotehnoloogilised materjalid. Fullereeni molekulide avastamise eest autasustati Sir H. Krotot Texase Rice'i Ülikoolist ja Robert F. Curli, Richard E. Smalley't Sussexi Ülikoolist 1996. aastal Nobeli keemiapreemiaga. Fullereeniga seotud molekulid on leidnud kasutust uut tüüpi kõrgetemperatuursetes ülijuhtides, vähi ravimites, sensorites, spinn-mäludes ja kvantmehaanika nähtuste uurimises. Ühed sellised objektid on endofullereenid. Tulenevalt sõnast endo, mis tähendab sees, võib aimata, et tegemist on sfääriliste või elliptiliste fullereenidega, mille sees on veel üks molekul. Selles töös uuritakse fullereeni C_{70} , mille sees on vesiniku molekul.

Magistritöö teemaks olen valinud endoeedrilise elliptilise fullereeni $H_2@C_{70}$ uurimise, kuna pärast bakalaaurusetöö kirjutamist teemal "Grafeeni optilised omadused kaugel infrapuna piirkonnas" on süvenenud huvi süsinikstruktuuride vastu. Lisaks pakub $H_2@C_{70}$ võimalust uurida lihtsaima molekuli kvantliikumist kinnises ja elliptilises potentsiaaliaugus ja molekuli ning süsinikest koosneva nanopinna vastasmõju. Vesiniku molekuli ja fullereeni vastasmõju uurimine on tähtis selleks, et tulevikus valmistada paremaid vesiniku hoidmise materjale. Antud töö eesmärgiks on infrapunakiirgusega uurida vesinikmolekuli liikumist. Tavaliselt homonukleaarsed kaheaatomilised molekulid ei neela infrapunakiirgust, kuna neil puudub dipoolmoment. Vesiniku molekuli liikumist fullereenis saab uurida infrapunaspektroskoopiaga, sest H_2 põrgetel vastu süsiniku aatomeid indutseeritakse väike dipoolmoment. Töös uuritakse $H_2@C_{70}$ absoluutset läbilaskvust keskinfrapunapiirkonnas. Sellised optilised mõõtmised on saanud võimalikuks tänu sellele, et osatakse teha $H_2@C_{70}$ milligrammilistes kogustes keemilise kirurgia meetodiga. Töös kasutatakse Fourier' spektroskoopiat ja spektromeetrit Vertex 80v.

Töö algab fullereenide ajaloo lühikokkuvõttega ja endofullereenide valmistamise kirjeldamisega ning antakse ülevaade endofullereenidest $H_2@C_{60}$ ja $H_2@C_{70}$. Teises peatükis kirjutatakse lahti vesinikmolekuli liikumisüdnaamika endofullereenis ja esitatakse teooria selle modelleerimiseks. Samas peatükis selgitatakse, mis on tuumaisomeerid *para* ja *ortho*. Kolmandas peatükis kirjeldatakse Fourier' spektroskoopiat ja Vertex 80v tööpõhimõtet. Neljandas peatükis selgitatakse, mis programmi ja kuidas on kasutataud spektrijoone leidmiseks ja lähendamiseks

ning andmete töötlemiseks. Viimases peatükis esitletakse mõõdetud ja arvutatud spektrijooned ning jagatakse need *para*- ja *ortho*-H₂ joonteks. Spektrijooned seostatakse vesiniku molekuli siiretega kvantiseeritud kulg- ja pöördliikumise tasemete vahel kasutades teoreetiliselt arvutatud energiatasemeid ja omaolekuid.

Peatükk 1

Endoeedrilised fullereenid ja nende omadused

Selles peatükis seletatakse lahti mõisted fullereen ja endofullereen, kuidas neid valmistatakse ja millised on vesinikumolekuli omadused endofullereenis.

1.1 Fullereenid ja endofullereenid

Fullereeniks nimetatakse süsinikust koosnevat molekuli, mis moodustab seest tühja ja sfäärilise, elliptilise või toru kujulise pinna. Neid võib ette kujutada kui kokku keeratud grafeeni lehti. Erinevalt grafeenist saavad fullereenid olla moodustatud nii viie-, kuue- või harva esinevatest seitsmelülilistest tsüklitest. Torukujulisi fullereene nimetatakse nanotorudeks. Antud töös vaadatakse seest õõnsaid sfäärilisi ja elliptilisi süsiniku molekule, mille õõnsuses on veel üks molekul. Sellist lõksustatud molekuliga kompleksi nimetatakse endofullereeniks.

Kerakujulise fullereeni olemasolu ennustas 1970. aastal Toyohashi Tehnikülikooli professor E.G.Osawa [1]. Paraku tema ideed sellise süsinikumolekulide grupi eksisteerimise kohta toetust ei leidnud. Teoreetilised arvutused C_{60} (kuuekümnest süsinikust koosnev sfääriline fullereen) stabiilsuse ja elektronstruktuuri kohta esitati aastal 1973 NSV Liidus E. G. Galpern'i juhitud uurimisgrupi poolt [2]. Eksperimentaalselt avastati fullereenid C_{60} ja C_{70} 1985. aasta septembri esimesel nädalal [3] ning sellest ajast pärineb ka nimi "fullereen". Kolme avastuse tegijat, Sir H. Kroto, Robert F. Curl ja Richard E. Smalley, autasustati uue süsiniku vormi fullereeni avastamise eest 1996. aastal Nobeli keemiapreemiaga. Peatselt avastati, et fullereenid eksisteerivad igal pool meie ümber ja üheks lihtsamaks tekkimise protsessiks on põlemine. Stabiilsete fullereenide avastamisega leiti, et nende õõnsus võiks olla teiste molekulide potentsiaalseks kinnipidamiskohaks. Pärast esimese stabiilse endofullereeni $La@C_{60}$ avastamist, samal aastal kui avastati C_{60} [4], hakati lähemalt uurima endofullereene. Pärast seda on avaldatud artikleid endofullereenidest, mille sees on väärisgaaside aatomid (He ja Ne [5], Ar, Kr, Xe

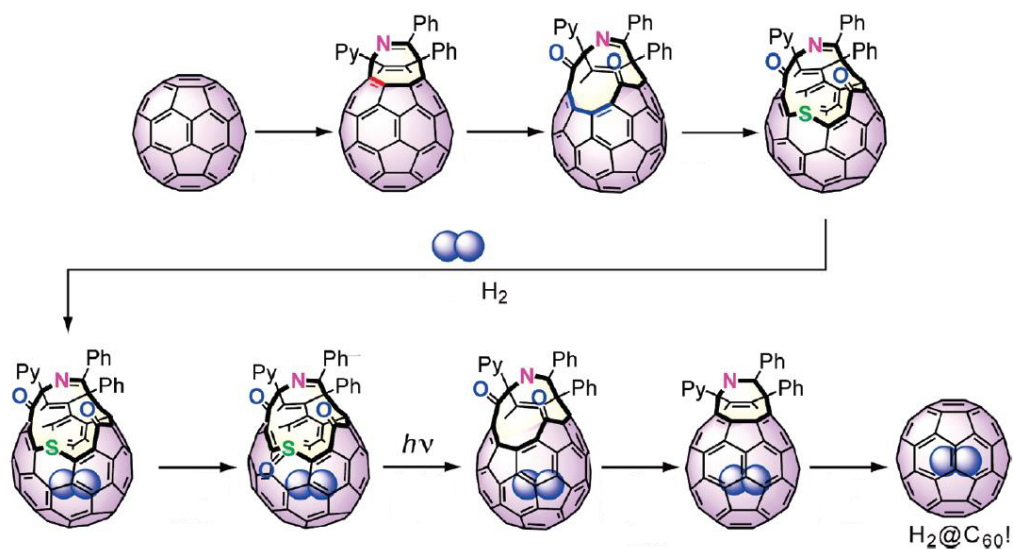
[6]), mittemetallide aatomid (N [7] ja P [8]) ja metallid, mis moodustavad fullereenide klaster [9].

Fullereenid pakuvad laialdast huvi teadlastele, oma füüsikaliste ja keemiliste omaduste poolest. Fullereenid on keemiliselt peaaegu täiesti stabiilsed tänu sp^2 hübridatsiooni, kuid nende reaktsioonivõimet saab suurendada aktiivsete rühmade sidumisega pinnale. Sfääriliste ja elliptiliste fullereenide suurem stabiilsus tuleneb molekuli kumerusest, mis muudab 120° nurgaga sp^2 orbitaalid 109.5° kraadilisteks sp^3 hübridiseeritud orbitaalideks. Kvantmehaanikas on demonstreeeritud fullereenidega osakeste lainelis-korpuskulaarset dualismi [10]. Sfäärilisi (C_{60}) ja elliptilisi (C_{70}) fullereene peetakse inimesele ohutuks [11], kuid avatud fullereene, nagu nanotorud, ohtlikuks [12]. Arstiteaduses uuritakse hüdraatunud fullereenide kasutamist vähi raviks läbi fotodünaamilise teraapia [13].

1.2 Endoeedriline fullereenide valmistamine

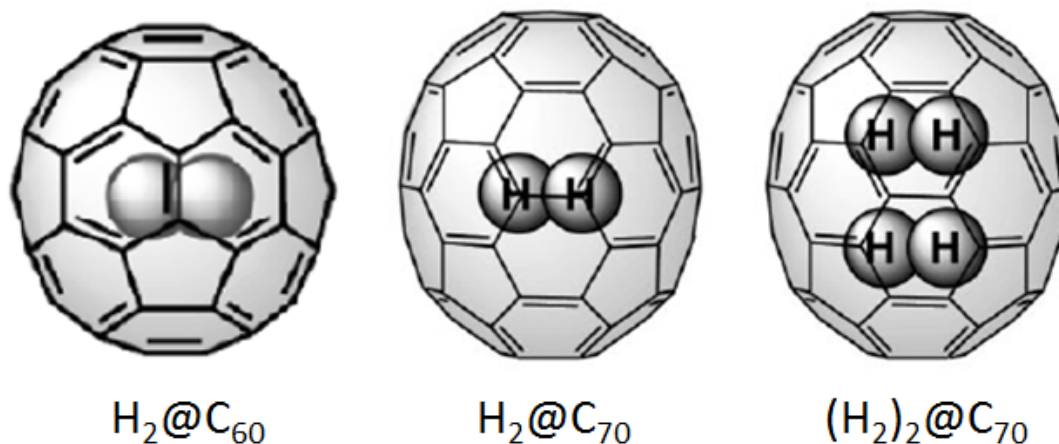
Endofullereene, mille sees on üksik vääriskaasi või mittemetalli aatom, valmistatakse ekstreemsetes tingimustes kasutades elektrilist kaarlahendust (alalisvool läbi gaasilise keskkonna, millel on suur voolutihedus ja väike pingelang), ioonpommitamist või kõrget temperatuuri ja suurt rõhku ($650^\circ\text{C}/3000\text{ atm}$). [14]

Sellised meetodid ei ole sobilikud väikeste molekulide sisetamiseks fullereeni. Sellepärast mõtles Y. Rubin välja uue meetodi "keemiline kirurgia" [15], mis võimaldas avada fullereeni ja sisestada ^3He või H_2 kasutades madalamat rõhku ja temperatuuri [16]. Eelmainitud meetod ei olnud piisavalt efektiivne, sest molekul sisenes vaid 1.5% – 5% juhtudel. Järgnevalt arendasid Y. Murata, M. Murata ja K. Komatsu keemilise kirurgia meetodi edasi ja lisasid KSVK (kõrgsurvevedelikkromatograafia) puhastamise. Sellega saavutati H_2 sisestamisel fullereeni C_{60} 100% saagis. [17] Peale vesiniku on fullereeni sisse pandud süsinikmonoksiidi [18], vett [19, 20], ammoniaaki [21] ja metaani [22].



Joonis 1.1: Fullereeni keemilise kirurgia skeem, kus sisestatakse H₂ endofullereeni C₆₀. Py on püridiin- (C₅H₅N) ja Ph on fenüülrühma (C₆H₅) molekulid. [23]

Vesinikmolekuli sisestamist fullereeni illustreerib joonis 1.1. Kõige esimeseks etapiks on fullereeni avamine. Esmakordselt avas fullereeni J. C. Hummel [24], ning tema meetodit kasutatakse fullereeni avamise esimeses etapis praeguseni. Fullereen avatakse kasutades ära heksagoni kaksiksidemeid, sidudes neid püridiin- ja fenüülrühma molekulidega [25]. Pärast esmast avamist tuleb auku veel suurendada, millele aitab kaasa kahe triasooli aromatiseerimine triasoliiniks. Seejärel saab sisestada H₂ kasutades 400 °C ja rõhku 100 atm. Täpsema ülevaate avamisest saab M. Murata artiklist [14]. Lõpuks tuleb aga lahtine fullereen uuesti kinni õmmelda. Esmalt muudetakse avaust fotokeemiliste reaktsioonidega ja tolueeni lahusega. Teiseks vähendatakse augu suurust kasutades TiCl₄ lahust ja hoides objekti kaks tundi 80 °C juures. Lõpuks eemaldatakse püridiin- ja fenüülrühma molekulid ning suletakse avatud fullereenid, hoides objekti kaks tundi vaakumis, 340 °C juures. Tulemuseks on endofullereenide pulber koguses 10 – 100 milligrammi. Täpsemalt käsitleb endofulleriini H₂@C₆₀ sulgemist K. Komatsu artikkel [26] ning endofullereeni H₂@C₇₀ sulgemist M. Murata artikkel [27].



Joonis 1.2: Endofullereenide struktuuri ja sidemete skeem $\text{H}_2@C_{60}$, $\text{H}_2@C_{70}$ ja $(\text{H}_2)_2@C_{70}$

1.3 $\text{H}_2@C_{60}$

Sfääriline fullereen C_{60} koosneb 60 süsinikust, mille moodustavad 20 heksagoni ja 12 pentagoni. Pentagoni otstesse tulevad kahekordsed süsiniksidemed (vt joonis 1.2). Endoeedriline fullereen $\text{H}_2@C_{60}$, on fullereen, mille sisse on sisestatud vesiniku molekul. $\text{H}_2@C_{60}$ on enim uuritud endofullereen. H_2 on lihtsaim kvantmehaaniline molekul, mistõttu endoeedriline fullereen $\text{H}_2@C_{60}$ on väga hea näide lõksus oleva molekuli kvantmehaanilisest käitumisest. C_{60} on kõrge sümmeetriaga (I_h), mistõttu saab arvutustes kasutada kerakujulist lähendust. Kuna H_2 molekul saab fullereeni kera sees vabalt pöörelda ja võnkuda ning ainuke jõud fullereeni ja H_2 vahel on van der Waals'i jõud, siis annab vesinikuga endofullereen hea ülevaate molekuli ja nanopinna vastasmõjust. See on aga tähtis, kui on vaja konstrueerida vesiniku hoidmise materjale.

1.4 $\text{H}_2@C_{70}$

Elliptiline fullereen C_{70} koosneb 70st süsinikust, mille moodustavad 25 heksagoni ja 12 pentagoni (vt joonis 1.2). Igal süsinikul on kolm kovalentset sidet teiste süsinikega. Erinevalt C_{60} -st on see ühe telje suunas välja venitatud ja esindab D_{5h} sümmeetria gruppi. $\text{H}_2@C_{70}$ on huvitav objekt, et uurida kuidas käitub molekul mittestfäärilises potentsiaaliaugus.

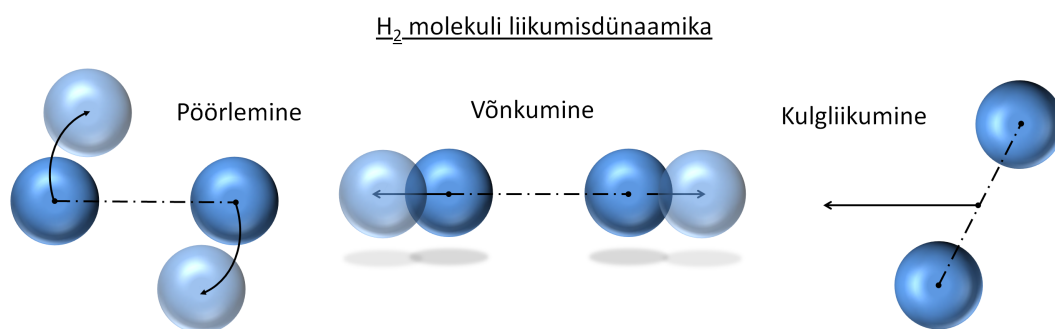
Peatükk 2

Teooria

Selles peatükis antakse selgitus vesinikmolekuli dünaamikale endofullereenis ja esitatakse matemaatiline seletus sellele liikumisele.

2.1 H_2 molekuli võnke- ja pöördliikumine

Vesinikmolekuli liikumist saab kirjeldada kolme eri dünaamikaga: võnkumine, pöördlemine ja kulgliikumine (vt joonis 2.1). Need jagunevad omakorda alamgruppideks vastavalt telgedele, mille suunas või ümber liikumine toimub, ja suunale, mismoodi liiguvad aatomid üksteise suhtes. Liikumiseks läheb vaja energiat ja vastavalt energia hulgale (temperatuurile, valgusergastusele) saab liikumist piirata või soodustada. Võnkumist saab vaadelda nii Newton'i mehhaanika seisus-



Joonis 2.1: Joonisel on kujutatud H_2 molekuli liikumine: võnkumine, pöördlemine ja kulgliikumine.

kohalt, kasutades Hooke'i seadust või kvantmehaaniliselt. Võnkumine kujutab endast aatomite vahelise kauguse perioodilist muutumist. Lahendades Schrödinger'i lainevõrrandi, saame leida diskreetsed energianivood, mis annavad vesiniku

molekuli võnkesageduse.

$$E_{vib} = \hbar\omega_0(\nu + \frac{1}{2}), \quad (2.1)$$

kus $\hbar$ on Planck'i konstant, ω_0 on võnkesagedus ja ν on võnkumise kvantarv, mis võib omada väärtuseid $0, 1, 2, \dots$ [28]

Pöörlemine on molekuli liikumine ümber raskuskeskme. Klassikalise mehhaanika seisukohalt on pöörliikumise kineetiline energia

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}, \quad (2.2)$$

kus L on impulsimoment ja I on inertsimoment. Kvantmehaanikas saab impulsimoment omada ainult diskreetseid väärtuseid

$$L = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad (2.3)$$

kus J on impulsimomendi kvantarv, mis omab väärtusi $J = 0, 1, 2, \dots$. Kaksikmolekuli inertsimoment on

$$I = \mu r_0^2, \quad (2.4)$$

kus $\mu = m_1 m_2 (m_1 + m_2)^{-1}$ on taandatud mass, r_0 on kaugus kahe aatomi vahel ja m_1, m_2 on aatomite massid. Asendades valemid 2.3 ja 2.4 valemisse 2.2, saamegi kaheaatomilise molekuli pöörlemise energianivood

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2}, \quad (2.5)$$

mille saab teisendada kujule

$$E_{rot} = B_r J(J+1), \quad (2.6)$$

kus pöörlemiskonstant

$$B_r = \hbar^2 (2\mu r_0^2)^{-1}. \quad (2.7)$$

Viimaseks liikumiseks on vesiniku molekuli raskuskeskme kineetiline energia

$$E_{kulg} = \frac{mv_k^2}{2}, \quad (2.8)$$

kus m on molekuli mass ja v_k on molekuli raskuskeskme kiirus. Potentsiaaliaugus saab molekuli kulgliikumise energia omada diskreetseid väärtusi, ehk teisisõnu, on kvantiseeritud.

2.2 Orto- ja paravesinik

1932. aastal anti saksa füüsikule Werner Karl Heisenbergile Nobeli füüsikapreemia kvantmehaanika seaduspärasuste sõnastamise eest. Kasutades kvantmehaanikat tuletas ta vesiniku molekuli erinevad allotroobid. Heisenberg avastas, et tingituna vesiniku molekuli lainefunktsiooni sümmeetriast peab kahe prootoni, mis on fermionid, spinni ja pöörlemise lainefunktsiooni korrutis olema antisümmeetriline. Sellest järeldus, et antisümmeetriline spinn-lainefunktsioon saab olla ainult seotud sümmeetrilise pöördliikumise lainefunktsiooniga ja vastupidi.[29]

Dirac'i võrrandist tulenevalt on fermionidel omamagnetmoment ehk spinn I , mille väärtus on poolearvuline. [30] $I = 1/2$ spinniga osakese spinnolekut saab kirjeldada kahekomponentse vektori ehk spiinoriga

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle \text{ ja } \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle.$$

Spiinoritega seletatud kvantoleku kvantmehaanilised operaatorid esitatakse läbi 2×2 kompleksväärtustega Hermit'i maatriksi

$$\hat{S}^i = \hbar I \sigma_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i,$$

kus σ_i on Pauli spinn-maatriksid

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Prootoni spinn on $I_p = 1/2$ ja võib omada projektsioone $M_I = \pm \frac{1}{2}$. Vesiniku molekuli summaarne tuumaspinn võib olla kas 0 või 1 ning sellest tulenevalt leidub kahte sorti vesinikku, *para*- ja *ortho*-H₂.

Para-H₂ olek on singletne ja antisümmeetriline, tulenevalt parameetritest $I = 0, M_I = 0$ ja lainefunktsioonist

$$|\Psi\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

ning *ortho*-H₂ olek on tripletne ja sümmeetriline, tulenevalt parameetritest $I = 1, M_I = -1, 0, +1$ ja lainefunktsioonidest

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_{-1} &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\ |\Psi\rangle_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ |\Psi\rangle_{+1} &= |\uparrow\uparrow\rangle. \end{aligned}$$

Statistiliselt jaotub vesiniku molekulide vahetult nii, et 75% on *ortho*-H₂ ja 25% on *para*-H₂. *Para-ortho* konversioon on väga aeglane. Konversioon tähendab summaarse tuumaspinni muutust ja seeläbi pöörlemise kvantarvu muutumist $J = \pm 1$. Kuna prootonid on fermionid, siis peab H₂ lainefunktsioon olema prootonite vahetuse suhtes antisümmeetriline ja see seab piirangud kvantarvule J . *Para*-H₂ olekus saab pöördliikumise kvantarv J olla paarisarvuline ja *ortho*-H₂ olekus paaritu. *Ortho* põhiseisundis on pöörlemise kvantarv $J = 1$, mis tähendab, et molekul pöörleb, aga *para* põhiseisundis, kus $J = 0$, molekul ei pöörle. Selleks, et molekuli pöörlemine *ortho* seisundis lõppeks, peab ta muutuma *para*-H₂-ks ja see on statistiliselt väga väikese tõenäosusega protsess. Sellist muutust saab esile kutsuda mõjutades vesiniku tuumaspinne magnetväljaga, millel on tuumade asukohas erinev väärtus. Seda saab tekitada näiteks paramagneetilise tsentri poolt põhjustatud magnetvälja gradiendiga. [31]

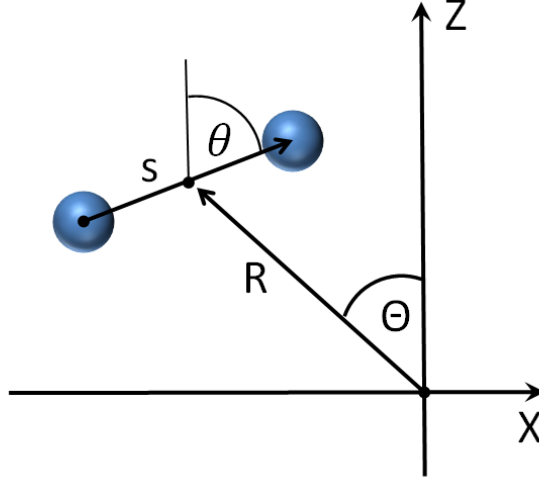
2.3 H₂ liikumine kerajas potentsiaaliaugus

Matemaatilise formulatsiooni CO molekuli liikumisest fullereeni potentsiaaliaugus on teinud E. H. T. Olthof [32]. Olthofi potentsiaal koosneb fullereeni süsinike ja molekuli aatomite vahelistest potentsiaalidest ja on arendatud ritta sfäärilistes harmoonikutes. Molekulil ja fullereenil on suletud elektronorbitaalid, mistõttu on nende vaheline jõud ainult van der Waalsi jõud. Olthofi meetod endofullereeni sees oleva molekuli dünaamika kirjeldamiseks on edasi arendatud H₂ molekuli dünaamikaks fullereenis C₆₀ [33]. Selles töös kasutatakse H₂@C₇₀ kirjeldamiseks H₂@C₆₀-ga lihtsustatud hamiltoniaani, sest C₇₀ potentsiaali rittaarendus sfäärilistes harmoonikutes tähendaks suure arvu lähendusparameetrite kasutamist. Lisaks sellele on meil kasutada prof. Bačić'i rühma (New Yorgi Ülikool) teoreetilistest arvutustest saadud H₂@C₇₀ energiatasemed, mida on võimalik võrrelda infrapuna üleminekute sagedustega.

Vesiniku molekuli liikumise kirjeldamiseks fullereenis on eeldatud, et C₇₀ on jäik, tema massikese ei liigu, tal ei esine pöördliikumist ja C₇₀ on eraldatud ehk teda ei mõjuta kõrval paiknevad fullereenid. Vesinikmolekuli liikumisel fullereenis on eelnevalt mainitud vabadusastmed: vönkumine ja pöörlemine. Mudelis on arvestatud, et *para* ja *ortho* kontsentratsioon ei muutu ja ei sõltu temperatuurist.

2.3.1 Vesiniku molekuli hamiltoniaan fullereenis

Vesiniku molekul käitub fullereenis kui vibreeriv rootor, mille vastasmõju fullereeniga sõltub H₂ ja fullereeni C₇₀ telgede omavahelisest orientatsioonist. Sellest tulenevalt on H₂ kulgliikumine seotud pöörlemisega ja kvantiseeritud. Vönkumise vastasmõju teiste liikumistega on väike võrreldes vönkeenergiaga. Seeläbi saab uurida pöörlemise ja kulgliikumise vastasmõju igal vönke tasemel eraldi.



Joonis 2.2: Vesinikmolekuli koordinaadid fullereeni C_{70} massikeskmest, et kirjeldada H_2 liikumist. R on H_2 massikeskme kaugus fullereeni massikeskmest ja s on prootonite vaheline kaugus. Lisaks on ära näidatud sfääriliste koordinaatide H_2 molekuli orientatsiooni nurk θ ja H_2 massikeskme nurk Θ . z-telg on C_{70} pikema telje suunas.

Kulgliikumise ja pöörlemise vastasmõjust tulenevalt on pöördeimpulss mõlema liikumise impulsside summa.

H_2 molekuli positsiooni ja orientatsiooni kirjeldamiseks kasutatakse sfäärilisi koordinaate. Fullereeni massikeskme ja H_2 molekuli massikeskme erinevust näitab vektor $\mathbf{R} = \{R, \Omega\}$, kus $\Omega = \{\Theta, \Phi\}$, ja vesinike vahelist kaugust $\mathbf{s} = \{s, \Omega_s\}$, kus $\Omega_s = \{\theta, \phi\}$. $\mathbf{R} = \{X, Y, Z\}$ on H_2 massikeskme Cartesiuse koordinaadid fullereeni massikeskmest, Θ ja Φ on H_2 massikeskme asukoha nurgad ning θ, ϕ on H_2 orientatsiooni nurgad (vt joonis 2.2).

Löksustatud H_2 molekuli Hamiltoniaan sisaldab H_2 võnkeliikumist, pöördliikumist ja kulgliikumist siduvaid liikmeid [33]

$$\mathcal{H} = {}^v\mathcal{H}^{\text{vib-rot}} + \frac{p^2}{2m} + {}^vV(R, \Omega, \Omega_s), \quad (2.9)$$

kus ${}^v\mathcal{H}^{\text{vib-rot}}$ on võnkumise ja pöörlemise Hamiltoniaan, p on impulsi operaator, m on molekuli mass, ${}^vV(R, \Omega, \Omega_s)$ on vesiniku molekuli potentsiaalne energia sõltuvalt võnkumise olekust. ${}^v\mathcal{H}^{\text{vib-rot}}$ omaväärtused avalduvad kujul

$${}^vE_{JJ_z}^{\text{vib-rot}} = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_r^{(v)} J(J+1) + {}^v\kappa(3J_z^2 - 2), \quad (2.10)$$

kus ω_0 on fundamentaalne võnkesagedus ja ${}^v\kappa$ on pöörlemise anisotroopia parameeter. Valemi 2.10 viimane liidetav tuleneb C_{70} mittesfäärilisest sümmeetriast ja põhjustab *ortho* kolmekordselt kõdunud pöörlemise põhisesundi $J = 1$ lõhene-

mise kaheks. Pöörlemise konstant on esitatav kujul

$$B_r^{(v)} = B_e - \alpha_e(v + 1/2) - D_e J(J + 1), \quad (2.11)$$

kus α_e anharmooniline parandustegur ja D_e on tsentrifugaalne parandustegur pöörlemise konstandile B_e . Süsteemi koguergia omaväärtused sisaldavad lisaks võnke-pöördliikumise Hamiltoniaani omaväärtustele veel kulgliikumise omaväärtusi

$$E_{vJJ_z;nl n_z}^0 = {}^v E_{JJ_z}^{\text{vib-rot}} + \hbar {}^v \omega_{xy}^T (n + 1) + \hbar {}^v \omega_z^T (n_z + \frac{1}{2}), \quad (2.12)$$

kus kulgliikumise energia on avaldatud kahe ostsillaatori kaudu. Lineaarse z telje suunalise ostsillaatori energia muutub kvandi $\hbar {}^v \omega_z^T$ kaupa ja 2D xy tasandi ostsillaatori energia muutub kvandi $\hbar {}^v \omega_{xy}^T$ kaupa. ${}^v \omega_z^T$ ja ${}^v \omega_{xy}^T$ väärtused saab leida eksperimentaalselt. Kvantarvud n_z ja n on positiivsed täisarvulised muutujad ja kvantarv l on defineeritud valemiga $l = n, n - 2, \dots, -n + 2, -n$.

2.4 H₂ infrapunaaktiivsus potentsiaaliaugus

Infrapunakiirguse elektromagneetiline spekter jaguneb kolmeks. Lähisinfrapuna-kiirgus on vahemikus $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$ ja sellega saab uurida harmoonilisi võnkumisi. Kesk-infrapunakiirgus on lainearvude $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ vahemikus ja sellega uuritakse fundamentaalseid võnkumisi ja pöördivõnkeliikumist. Kauginfrapuna on vahemikus $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ja sellega saab uurida pöördliikumist.

Molekulid neelavad kindla lainepikkusega kiirgust, mida nimetatakse resonantssagedusteks. Ergastades infrapunakiirgusega sidet või gruppi osakesi täpselt ülemineku energiaga, näeme spektris Gaussi jaotusfunktsioonile vastava kujuga neeldumisjooni. Võnke-, pöörd- ja kulgliikumine ei neela infrapunakiirgust, kui kaheaatomiline molekul on homonukleaarne. Selleks, et neeldumine saaks tekkida, läheb vaja elektrilise dipoolmomendi muutust. H₂ gaasilises keskkonnas ei ole infrapunaaktiivne, kuna tal puudub dipoolmoment [34]. Seevastu suletuna molekuli C₇₀, tekib tal väike dipoolmoment, kui H₂ liigub C₇₀ massikeskmest kõrvale. Süsiniku π orbitaalid lükkavad vesiniku elektronipilve C₇₀ keskele tagasi, tekib positiivsete tuuma laengute ja elektronpilve suhteline nihe, mis annabki dipoolmomendi [35].

Erinevalt H₂ molekulist gaasilises keskkonnas on H₂@C₇₀ kaks peamist erinevust. Esiteks on H₂@C₇₀ kulgliikumine kvantiseeritud. Teiseks on kulgliikumine piiratud potentsiaali suurusega ja anisotroopne, mis tähendab, et H₂ kulgliikumise energia z ja x, y suunas on märgatavalt erinev. [36] Infrapuna üleminekul on vibratsiooniliste olekute $v = 0$ ja $v = 1$ vahel.

Dipooli momendid Cartesiuse koordinaatides seotuna sfääriliste koordinaatidena avalduvad järgmiselt

Tabel 2.1: H_2 energiatasemete klassifikatsioon fullereeni C_{70} sees. Tabelis on näidatud kuni kvantarvude $J = 1$ ja $n_z = 1$ sümmeetriarühma D_{5h} taandumatute esituste Γ_i kaupa.

J	$(nl n_z)$	Γ_i
0	(000)	A'_1
1	(000)	A''_2, E'_1
0	(001)	A''_2
1	(001)	A'_1, E''_1
0	(110)	E'_1
1	(110)	A'_1, A'_2, E'_2, E''_1

$$d_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{-1} - d_{+1}), \quad (2.13)$$

$$d_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(d_{-1} - d_{+1}), \quad (2.14)$$

$$d_z = d_0. \quad (2.15)$$

Sümmeetriast tulenevalt on lubatud *para* põhiseisundist üleminekud $A'_1 \xrightarrow{d_0} A''_2$ ja $A'_1 \xrightarrow{d_{\pm 1}} E'_1$ ja *ortho* kahelt põhiseisundist A''_2 ja E'_1 üleminekud $A'_1 \xrightarrow{d_0} A''_2$, $A'_1 \xrightarrow{d_{\pm 1}} E'_1$, $E'_1 \xrightarrow{d_0} E''_1$ ja $E'_1 \xrightarrow{d_{\pm 1}} A'_1, A'_2, E'_2$.

Tabelis 2.1 on näidatud, milliseks teisenduvad kvantarvudega (n, l, n_z) seisundid pöörlemise olekus J . Tabelis 2.2 on näidatud, millise sümmeetriaga üleminekud on lubatud.

2.5 Vesiniku molekuli kulg- ja pöördliikumisolekute viie mõõtmeline kvantmehaaniline arvutus

Teoreetilise lähenduse vesiniku molekuliga endofullereenide seletamiseks on teinud Zlatko Bačić'i uurimisgrupp New Yorgi Ülikoolist. Nad arvutasid välja viiemõõtmelise potentsiaalse energia pinna (PEP), mis põhineb vesiniku molekuli ja süsinike aatomite vastastikmõju seletamisel mõlema vesiniku tuumast Lennard-Jones'i 12-6 potentsiaalidega. Viiemõõtmelisus tuleneb vesiniku massikeskme kolmest Cartesiuse koordinaadist ja kahest molekuli telje orientatsiooni koordinaadist. Sellise meetodi kasutamine on laialt levinud ja leidnud kasutust vesiniku molekuli ja grafiidi ning nanopinna vastasmõju kirjeldamises. [37]

2.5.1 Lennard-Jones'i potentsiaalid

Vesiniku ja süsiniku aatomi vaheline potentsiaalse energia muutus on määratud Lennard-Jones'i (LJ) potentsiaaliga [38]

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{HC} \left[\left(\frac{\sigma_{HC}}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{HC}}{s} \right)^6 \right], \quad (2.16)$$

kus s on kahe aatomi vaheline kaugus, $\sigma_{HC} = 2^{-1/6}r_{min}$ on kaugus, mille juures muutub potentsiaal nulliks, r_m on kaugus, mille juures muutub potentsiaalne energia minimaalseks ja ϵ_{HC} potentsiaaliaugu sügavus. Esimene liige sulgudes kirjeldab Paul'i keeluprintsiipi, mis ütleb et kaks täpselt samasugust fermioni, ei saa omada täpselt sama kvantolekut ja teine liige kirjeldab Van der Waalsi jõudu, ehk elektromagneetilist vastasmõju.

Vesiniku molekuli vastasmõju kirjeldamiseks fullereeni süsinikega tuleb arvesse võtta samuti H_2 raskuskeskme potentsiaal. Vesiniku molekuli kogu potentsiaali ühe süsiniku aatomi suhtes saab kirja panna kujul [37]

$$V_{H_2-C,3s}(q, \Xi_k) = V_{LJ}(r_1) + V_{LJ}(r_2) + wV_{LJ}(r_m), \quad (2.17)$$

kus q on H_2 koordinaadid $(\mathbf{R}, \theta, \phi)$, Ξ_k on k -nda süsiniku fikseeritud asukoht, r_1 ja r_2 on vesiniku tuumade kaugused süsinikust, r_m on H_2 massikeskme kaugus süsinikust ja w on massikeskme potentsiaali kaal. Antud valemi kasutamise juures on arvestatud, et kõigis LJ potentsiaalides kasutatakse sama väärtusega σ_{HC} ja ϵ_{HC} parameetreid.

Kogu endofullereeni $H_2@C_{70}$ viiemõõtmeline potentsiaal on summa üle kõigi C- H_2 paarispotentsiaalide

$$V_{H_2-fullereen}(q) = \sum_{k=1}^N V_{H_2-C,3s}(q, \Xi_k), \quad (2.18)$$

kus $N = 70$ on süsiniku aatomite arv fullereenis. Endofullereeni $H_2@C_{70}$ potentsiaali konstrueerimiseks kasutati $H_2@C_{60}$ potentsiaali parameetreid σ_{HC} ja ϵ_{HC} . $H_2@C_{70}$ arvutatud PEP pind on näidatud lisas B.1.

2.5.2 5D hamiltoniaan

Süsiniku aatomid fullereenis on fikseeritud asukohtades ja fullereen ei pöörle. Sellisel juhul viiemõõtmeline H_2 kulgliikumise ja pöörlemise Hamiltoniaan [37]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + B_r^{(v)} J(J+1) + V(X, Y, Z, \theta, \phi), \quad (2.19)$$

kus $\hbar$ on Planck'i konstant, μ on taandatud mass, $B_r^{(v)}$ on pöörlemiskonstant 2.11 ja $V(X, Y, Z, \theta, \phi)$ on 5D PEP, mis on defineeritud valemiga 2.18.

Tabel 2.2: Taandumatute esituste Γ_f tabel elektridipoolsiirete lõppolekutele, mis algavad algolekutest, mis teisenevad D_{5h} sümmeetria rühma kuuluvate esituste Γ_i kohaselt. Elektridipooloperaator teiseneb kui $\Gamma(d) = E'_1 \oplus A''_2$ ja $\Gamma_f = \Gamma_i \otimes \Gamma(d)$.

		Γ_f							
Γ_i	$\Gamma(d)$	A'_1	A'_2	E'_1	E'_2	A''_1	A''_2	E''_1	E''_2
A'_1	E'_1	0	0	1	0	0	0	0	0
	A''_2	0	0	0	0	0	1	0	0
A'_2	E'_1	0	0	1	0	0	0	0	0
	A''_2	0	0	0	0	1	0	0	0
E'_1	E'_1	1	1	0	1	0	0	0	0
	A''_2	0	0	0	0	0	0	1	0
E'_2	E'_1	0	0	1	1	0	0	0	0
	A''_2	0	0	0	0	0	0	0	1
A''_1	E'_1	0	0	0	0	0	0	1	0
	A''_2	0	1	0	0	0	0	0	0
A''_2	E'_1	0	0	0	0	0	0	1	0
	A''_2	1	0	0	0	0	0	0	0
E''_1	E'_1	0	0	0	0	1	1	0	1
	A''_2	0	0	1	0	0	0	0	0
E''_2	E'_1	0	0	0	0	0	0	1	1
	A''_2	0	0	0	1	0	0	0	0

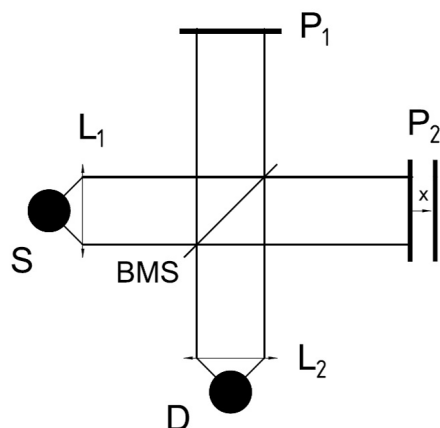
Peatükk 3

Mõõtmismetoodika

Selles peatükis seletatakse lahti, mis on Fourier' spektroskoopia, kuidas töötab Michelsoni interferomeeter ja antakse ülevaade mõõtmismetoodikast.

3.1 Fourier' spektroskoopia

Fourier' spektroskoopiaks nimetatakse moodust saada spekter läbi interferogrammi matemaatilise Fourier' teisenduse. Interferogramm on saadud läbi interferomeetria, mis tähendab kahe või rohkema laine interferentsi mõõtmist erineval lainepikkusel. Interferomeetritest on lähemalt kirjutatud raamatus [39].



Joonis 3.1: Michelsoni interferomeeter. S - kiirgusallikas, D - detektor, P_1 - paigalolev peegel, P_2 - liigutatav peegel, BMS - kiirtejaagaja, L_1 ja L_2 on koondavad läätsed.

Fourier' spektroskoopiaks kasutatakse tavaliselt Michelsoni interferomeetrit liikuva peegliga. Selle tööpõhimõtte seisneb interferogrammi saamises läbi kiirte jagamise ja kokkuliitmise erinevate käiguvahede korral. Michelsoni interferomeetrit

saab seletada joonisega 3.1, kus valgusallika S poolt kiiratud kiirgus koondatakse paralleelseteks kiirteks läätse L_1 poolt. Seejärel langevad kiired poolläbilaskvale peeglile ehk kiirtejägajale (BMS), kust nad jaotatakse kaheks. Üks osa kiirtest peegeldub peegli P_1 poole ja teine osa kiirtest läbib kiirtejägaja ja liigub peegli P_2 poole. Liigutades peeglit P_2 on võimalik muuta kiirtejägajalt peegeldunud kiirte teepikkust kaks korda. Pärast peegeldumist peeglitel P_1 ja P_2 kohtuvad kiired taas kiirtejägajal ning lõpuks interfereeruvad detektoris. Selles töös kasutati spektri arvutamiseks spektromeeter Vertex 80v tarkvara OPUS.

3.2 Spektromeeter Vertex 80v

Kõik mõõtmised selles töös on tehtud Bruker spektromeetril Vertex 80v, millega on võimalik mõõta spektraalvahemikus $10\text{ cm}^{-1} - 50\,000\text{ cm}^{-1}$. Erinevate vahemike mõõtmiseks kasutatakse erinevaid kiirgusallikaid, kiirtejägajaid ja detektoreid ning vajadusel muudetakse peeglite asendit allikate ümber. Vertex80v optiline skeem on esitatud joonisel (3.2). Tööpõhimõtte sarnaneb Michelsoni interferomeetriga. Erinevustena võib välja tuua, et Vertex80v koondavad kiiri aluminiseeritud paraboolsed peeglid. Lisaks on asetatud õhklaagril liikuva peegli ette lisapeegel, et parandada liikuva peegli mittelineaarsest liikumisest tingitud vigu. Peeglid mis suunavad objekti läbinud kiired bolomeetrisse on kaetud õhukese kulla kihiga, et vähendada võimalikke kadusid peegeldumisest.

Järgnevalt on kirjeldatud töös kasutatud Vertex80v kiirgusallikaid, kiirtejägajaid ja detektoreid.

1. Kiirgusallikad

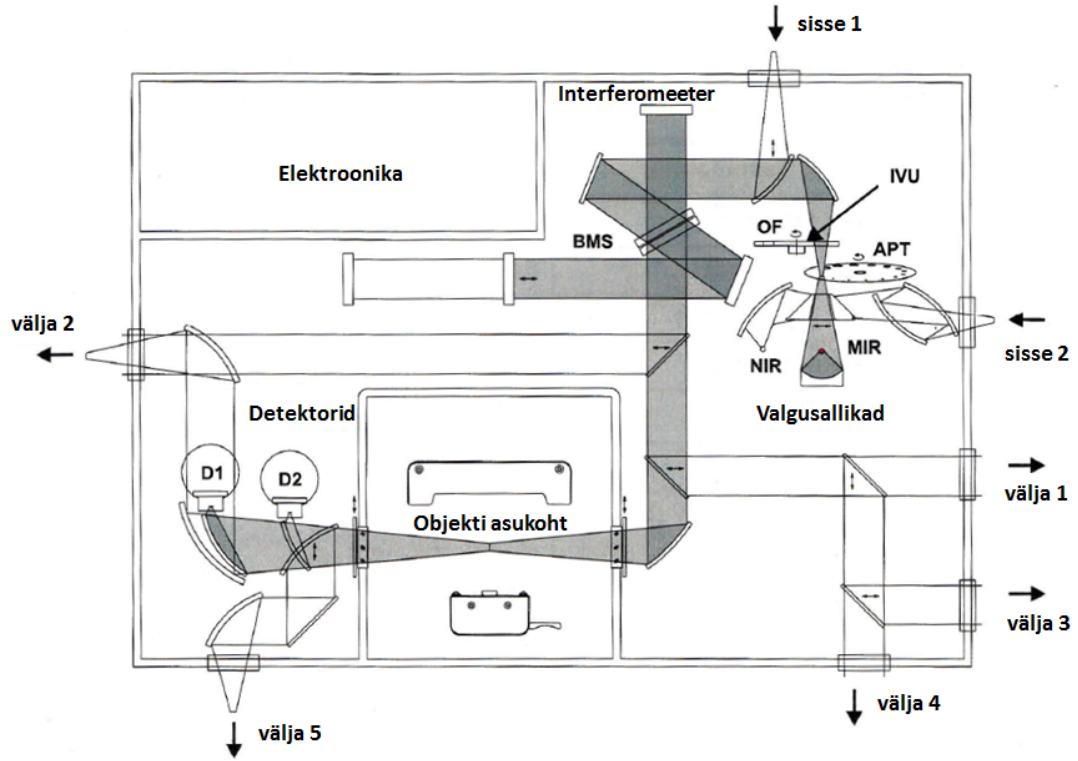
- (a) Global (inglise keeles glow - helendama ja bar latt)- U-kujuline ränikarbiidist kesk-infrapunakiirguse allikas (MIR), mille kiirgusjaotus vastab Planck'i jaotusele. Töös kasutatav global asub joonisel 3.2 seal, kus on kirjutatud MIR.
- (b) Halogeenlamp - volfram niidiga hõõglamp, kus inertsele gaasile on lisatud halogeen ühendeid, et tekitada halogeenringlusprotsessi. Halogeenlampi kasutatakse lähis-infrapuna, nähtava ja ultraviolettkiirguse allikana. Joonisel 3.2 asub halogeenlamp seal, kus on märgitud lähis-infrapuna kiirguse allikas (NIR).

2. Kiirtejägaja

Töös kasutatud kiirtejägaja on õhukene kile, valmistatud kaalium-bromiidist (KBr). Standartse KBr kiirtejägaja töövahemik on $350\text{ cm}^{-1} - 8\,000\text{ cm}^{-1}$.

3. Detektorid

Detektori tundlikkust hinnatakse detektiivsusele vastava võimsuse järgi.



Joonis 3.2: Spektromeeter Vertex 80v optiline skeem. MIR - keskinfrapunase kiirguse allikas, APT - apertuuri ketas, mis määrab valguslaigu suuruse objekti peal, BMS - kiirtejaaja, D1 ja D2 - vahetatava detektori asukoht. [40]

Detektiivsus on defineeritud järgnevalt

$$D^* = \frac{\sqrt{S_D}}{NEP}, \quad (3.1)$$

kus S_D on detektori pindala $\text{cm}^2 - \text{s}$, NEP (noise equivalent power) on mürale vastav võimsuse, mis on defineeritud valemiga

$$NEP = \frac{\phi_N}{\sqrt{\Delta f} \frac{S}{N}}, \quad (3.2)$$

kus ϕ_N on kiirguse võimsus, Δf on elektriline ribalaius, $\frac{S}{N}$ on signaali ja müra suhe. Detektiivsust D^* mõõtühik on $\frac{\text{cm}}{\text{W}} \sqrt{\text{Hz}}$ ja NEP mõõtühikuks on $\text{W} \sqrt{\text{Hz}}$. Antud töös on kasutatud indiumantimoniid (InSb) detektor, mis mõõdab InSb takistuse muutust, mis on põhjustatud pealelängenud kiirguse neeldumisest tekkinud temperatuurimuutustest elemendis. Erinevate kiirtejaagajate ja krüostaadi akende kasutamise põhimõte seisneb selles, et lõigates ära ebavajaliku spektriosa, langeb vähem valgust detektorile, mistõttu see soojeneb vähem ja InSb pooljuhtelemendi takistus on suurem.

Suurema takistusega on takistuse muutused suuremad ja detektor tundlikum.

- (a) InSb bolomeeter, töövahemikuga $1\,850\text{ cm}^{-1} - 10\,000\text{ cm}^{-1}$, $D^* > 1.5 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\sqrt{\text{Hz}}}$, jahutatud vedela lämmastikuga (N) temperatuurini 77K, et tõsta bolomeetri tundlikust.

3.3 Neeldumisspektrite mõõtmine

Selleks, et me saaksime mõõta neeldumisspektreid läheb vaja objekti, mis neelab uuritavas lainepikkuste vahemikus kasulikku informatsiooni nii, et see ei neela ära kogu valguskiirgust. Valguse neeldumist materjalis saab iseloomustada neeldumiskoeffitsiendiga α , mille pöördväärtus näitab, kui pika tee läbimisel materjalis valguse intensiivsus nõrgeneb e korda. Neeldumiskoeffitsient on defineeritud valemiga [41]

$$I_\omega = I_\omega^0 e^{-\alpha(\omega)l}, \quad (3.3)$$

kus I_ω ja I_ω^0 on vastavalt valguse intensiivsused pärast ja enne neeldumist sagedusel ω ja l on materjali paksus.

Optilistest konstantidest ja nende seosest mõõdetavate suurusega võib lugeda lähemalt minu bakalaaurusetööst [42].

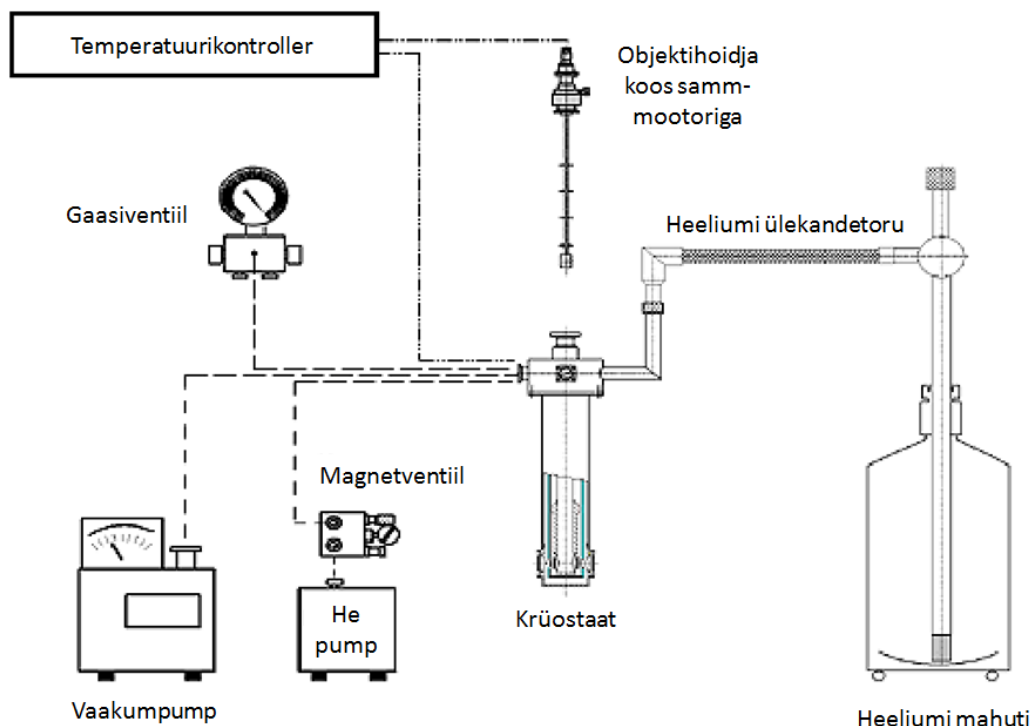
3.4 Mõõtmismetoodika madalal temperatuuril

3.4.1 Krüostaat

Objektide hoidmiseks ja jahutamiseks kasutati KONTI-Cryostat-Spektra-A. Krüostaati jahutatakse vedela heeliumi läbivooluga. Antud krüostaadiga on võimalik teha mõõtmisi temperatuurivahemikus 4.5 K kuni 325 K. Mõõtmiste käigus kasutati krüostaadi ja spektromeetri vahel KBr aknaid. Objektkamber, mille sees on objektiseib, on eraldatud krüostaadist Mylari kilest akendega. Objekti jahutati objektiseibis läbi He soojavahetusgaasi ja külma sõrme. Käesolevas töös kasutati 7 mm KBr aknaid, mille kasulik lainearvu vahemik, kus aken laseb enamuse temale langevast valgusest läbi on $400\text{ cm}^{-1} - 33\,000\text{ cm}^{-1}$ ning peegelduse kadu kiire ühekordsel läbimisel on 8,4%.

Krüostaadi tööskeem on toodud joonisel 3.4, kus on näidatud järgmised osad:

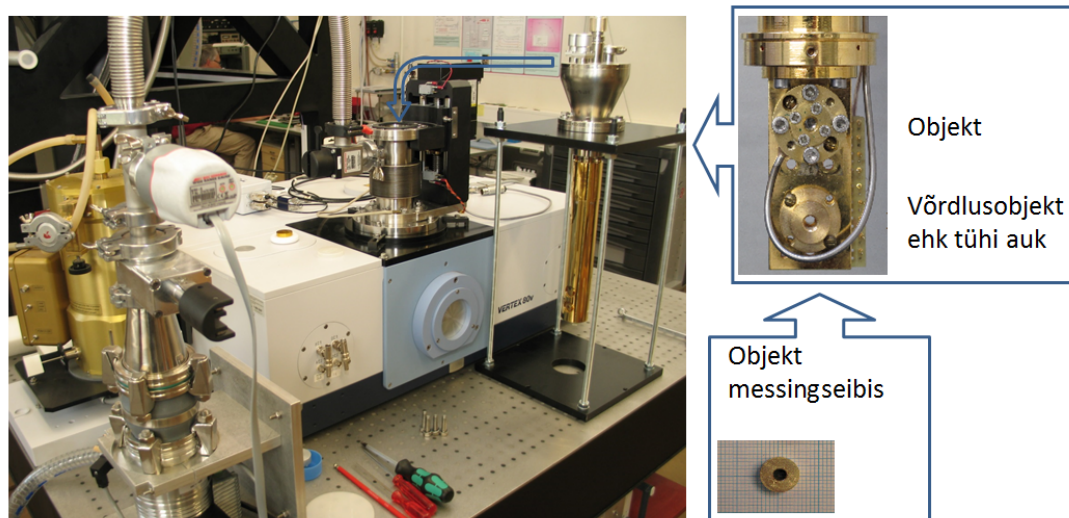
1. Heeliumimahuti - kasutatakse vedela heeliumi hoidmiseks.
2. Ülekandetoru - kahekordse seinaga toru, kus seinte vahel on vaakum, et vähendada heeliumi aurustumist. Kasutatakse heeliumi ülekandmiseks mahutist krüostaati.



Joonis 3.3: KONTI krüostaadi üldine skeem, kus on näidatud temperatuurikontroller, objektiheidja koos samm-mootoriga, gaasiventil, magnetventiil, vaakumpump ehk turbomolekulaarpump, heeliumi pump, krüostaat, heeliumi ülekandetoru ja heeliummahuti.

3. Temperatuurikontroller CryoVac TIC 304-MA - reguleerib objekti küttepinda ja heeliumi läbivoolu, et hoida seda soovitud temperatuuril. Heeliumi läbivool on reguleeritud magnetventiiliga.
4. Berger Lahr samm-mootor koos TwinLine TLC 411 kontrolleri - liigutab objektiheidjat etaloni ja objekti vahel.
5. Heeliumgaasi pump - tekitab krüostaadi heeliumanumasse alarõhku, et heelium saaks sinna voolata.
6. Turbomolekulaarpump - kasutatakse krüostaadi vaakumi pumpamiseks ja hoidmiseks.

Krüostaadi objektiheidjasse saab asetada ainult tahkeid objekte, kui kasutada objektiseibi. Selles töös uuritud objekt $H_2@C_{70}$ on pulbri kujul, mistõttu tuleb see pressida tabletiks objektiseibi sisse enne, kui me saame selle asetada krüostaati. Pressimine toimub vaakumis ja objekti kuumutamisel $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, et vältida objekti reostumist. Pressiga rakendati rõhku $P = 6000\text{ Ncm}^{-2}$.



Joonis 3.4: Suurel pildil on näidatud Vertex80v spektromeeter, paremal kriostaat ja all vasakul turbomolekulaarpump. Teisel pildil on objektikamber koos soojavahetusgaasi kambriga ja võrdlusobjekt. Kolmandal pildil on näidatud messingust objektiseib.

3.4.2 Mõõtmiste automatiseerimine

Energeetilise struktuuri uurimiseks on väga tähtis teha mõõtmisi erinevatel temperatuuridel. Lisaks peab mõõtma nii objekti kui tühja augu spektreid, et saada absoluutset spektrit. Täpsemate tulemuste saamiseks tuleb igal temperatuuril teha mitu mõõtmistsüklit. Kuna käsitsi objekti liigutamine, tühja augu ja objekti vahel, ja temperatuuri reguleerimine oleks väga tülikas on see automatiseeritud temperatuurikontrolleriga CryoVac TIC 304-MA ja samm-mootori kontrolleriga TwinLine TLC 411.

Peatükk 4

Spektrite töötlus

Selles peatükis seletatakse lahti töös esinenud probleemid ja lahendused seoses spektrite töötlemisega.

4.1 Spektrijoonte leidmine ja lähendamine

Mõõtmisi teostati 13. eri temperatuuril. Igal temperatuuril on rohkem kui 20 erinevat huvipakkuvat spektrijoont. Iga spektrijoone iseloomustamiseks tuli see lähendada Gaussi funktsiooniga. Sellest saadi kuus huvipakkuvat parameetrit: joone asukoht, pindala, laius ja nende suuruste vead. Sedavõrd suure andmehu töötlemiseks tuleb kasutada programmi, millel on võimalus organiseeritult salvestada informatsiooni. Üheks selliseks programmi on OriginPro 9, millel on sisse ehitatud projektiga töötamise ja alamkataloogide süsteem. Lisaks võimaldab see programm lähendada jooni, teha ilusaid graafikuid ja kirjutada skripti, millega arvutustulemusi organiseerida.

Mõõdetud spektrite töötlemine on suhteliselt keerukas, kuna osad neeldumisooned on nõrgad ja nende eristamine müra ei ole alati enesestmõistetav. Spektrijoonte asukohta ja kuju leidmiseks ei piisanud neeldumisspektri vaatamisest, sest jooned võisid asuda baasjoone kallakutel. Selleks, et oleks võimalik Gaussi funktsiooniga joont lähendada, tuli teada, kuidas asetseb antud punktis baasjoon. Kallakul olevate joonte kuju leidmiseks kasutati suhtelisi spektreid, mis saadi, kui lahutada uuritavast spektrist sellise temperatuuri spekter, kus joon ei esinenud. Madalal temperatuuril mõõdetud spektrite baasjoone korrigeerimiseks kasutati 270 K spektri mahalahutamist, kus ei olnud madala energiaga põhiseisundist algavate joonte intensiivsust. Sarnaselt kasutati 5 K spektrit kõrgel temperatuuril mõõdetud spektrite töötlemisel. Spektrite silumiseks ja müra vähendamiseks on kasutatud programmis Origin signaali silumise Savitzky-Golay meetodit.

Kuna $\text{H}_2@C_{70}$ energeetiline struktuur on selline, et paljude olekute vaheline energia on sarnane, siis võib tekkida olukord, kus ühe joone asemel on tegelikult kaks osaliselt kattuvat joont. Joonte kattumisest ja õige kuju lähendamisest saab

aru alles siis, kui on võrreldud joone käitumist erinevatel temperatuuridel. Tihti ei ole see läbinähtav ja seetõttu tuleb lähendada ühte spektrijoont mitut eri moodi, sest ei ole teada, milline lähendus on õige.

Pärast joonte lähendamist on erinevatel lähenduse aruande lehtedel kogunenud üle 2700 informatsioonilahtri kasulikku andmeid, mis kujutasid ainult eelnevalt mainitud huvipakkuvaid parameetreid. Nende andmete töötlemiseks viisil, mis ei nõuaks pidevat erinevate aruandelehtede vahel sirvimist, tuli need andmed kokku koguda. Vältimaks lihtsaimat kopeerimismeetodid, mida oleks tulnud teha 2700 korda, kirjutati programm ehk skript, mis käib erinevatel lähendusaruande lehtedel, leiab huvipakkuva informatsiooniga lahtrid ja kopeerib need ühele lehele. Selleks, et teada, mis joon on mis temperatuuri ja joone oma, tuli lisada iga joone jaoks kolm lahtrit. Esimene kujutas endast aruandelehe asukohta, kataloogi ja lehe nime, teises lahtris oli kirjeldatud temperatuur ja kolmandas, mitme joonega on spektraaljoont lähendatud. Kokkuvõttes oli kokku üle 4050 lahtri kasulikku informatsiooni.

Pärast andmete kokku kogumist tuli need jaotada uutele lehtedele vastavalt lähenduse temperatuurile ja lähendatud joonte arvule. Sorteeritud informatsioonist Boltzmanni jaotuse tegemiseks kirjutati skript, mis normeerib joone pindala ja loob joonise spektrijoone nimega.

Kuna skriptid olid liiga pikad ja väga mahukad, ei ole neid lisatud töösse.

Peatükk 5

Mõõtmiste tulemused ja järeldused

Selles peatükis esitatakse mõõdetud spektrid ja kirjeldatakse nende saamist. Lisaks jaotatakse mõõdetud spektrijooned *ortho* ja *para* joonteks. Viimaseks võrreldakse teooria vastavust mõõdetud spektrile.

5.1 H₂@C₇₀ neeldumisspektrid

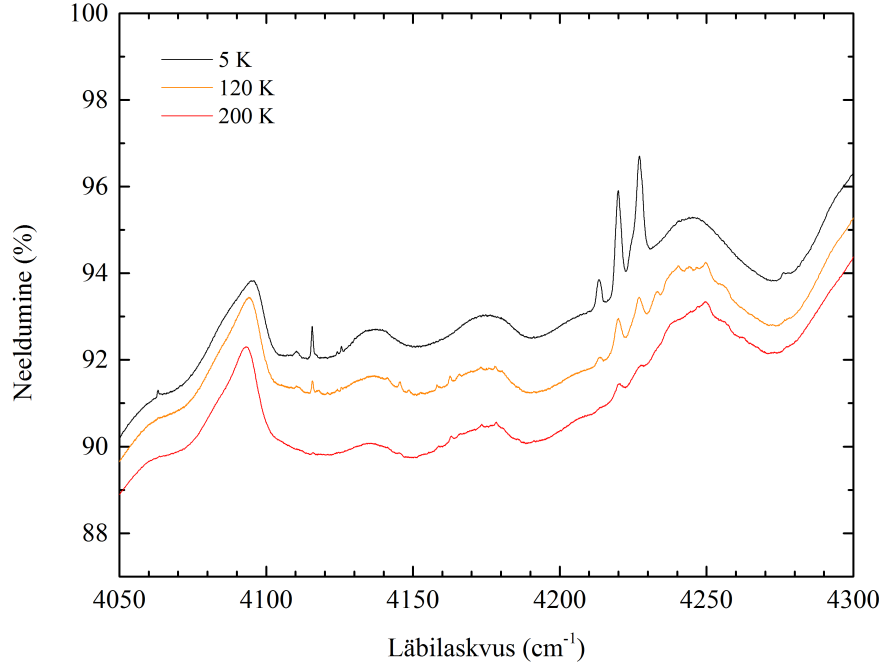
Mõõdetud endofullereeni objektid olid tehtud Kyoto Ülikoolis ja sisaldasid 70% H₂@C₇₀, 2% (H₂)₂@C₇₀ ja 28% olid tühjad fullereenid C₇₀. Objekti läbilaskvusspektreid mõõdeti kesk-infrapuna piirkonnas, lainearvude vahemikus 3 875 cm⁻¹ – 5 000 cm⁻¹. Kuigi H₂@C₇₀ objekt neelas üle 80% kiirgusest, oli siiski näha spektris ilusaid Gaussi jaotusele vastavaid spektrihooneid. Läbilaskvuse spektrid arvutati ümber neeldumisspektriteks. Mõõdetud neeldumisspekter kolmel temperatuuril on esitatud joonisel 5.1.

Kuna kõik fullereenid objektis ei olnud H₂@C₇₀, tuli kasutada seost, et neeldumine on võrdeline kontsentratsiooniga ja õige H₂@C₇₀ neeldumisspektri saamiseks jagatakse mõõdetud spektraaltugevus läbi täiteteguriga $f = 0,7$. Spektrite lähendamisel saadud joonte asukohti võrreldi arvutatuga ja joonte pindalasid kasutati Boltzmanni jaotuste analüüsil.

5.2 Boltzmanni jaotused ortho ja para molekulidele

Fullereeni H₂@C₆₀ uuringutest on teada, et temperatuuri peamine mõju spektrihoone pindalale on põhjustatud infrapuna üleminekute algnivoode asustatuse muutusest [33]. Nivoode asustatuse temperatuuri sõltuvust kirjeldab Boltzmanni jaotus. Boltzmanni jaotused selles töös on arvutatud M. Xu et al. 5D potentsiaalset saadud energianivoode ja nende kõduvuse alusel valemist

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z_0} g e^{-\frac{E_i - E_0}{k_B T}}, \quad (5.1)$$

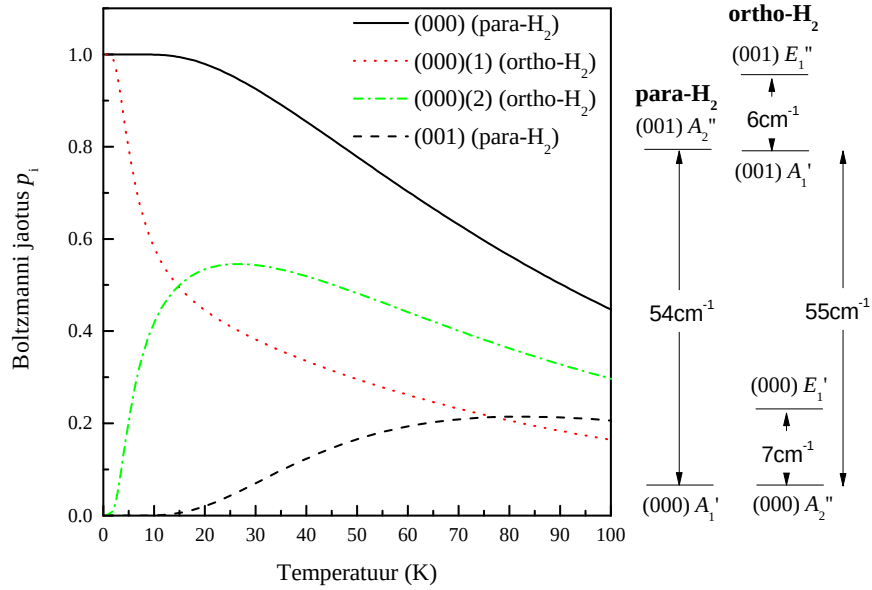


Joonis 5.1: Mõõdetud $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ neeldumisspektrid temperatuuridel 5K, 120K ja 200K.

kus N_i on osakeste arv energiatasemel E_i , N on osakeste koguarv, g_i on võrdse energiaga olekute arv ehk energiataseme kõduvus, E_0 on põhioleku energia, k_B on Boltzmanni konstant ja T on temperatuur kelvinites. Statistiline summa Z_0 on defineeritud valemiga

$$Z_0(T) = \sum_{i=0}^{i_{max}} g_i e^{-\frac{E_i - E_0}{k_B T}}. \quad (5.2)$$

Selles töös vaadeldud spektrijooned vastavad võnkeolekute $v = 0$ ja $v = 1$ vahelistele siiretele. *Para* ja *ortho* seisundite vahelisi üleminekuid optilises spektroskoopias sümmeetria tõttu olla ei saa. Erinevate põhiseisundite temperatuurist sõltuv asustatus ehk Boltzmanni jaotus on näidatud joonisel 5.2. Seal on näha, et *para* ja *ortho* seisunditel on täiesti erinevad temperatuuri sõltuvused. Madalal temperatuuril esinevad ergastused ainult põhiniivoolt, kuna molekulil on minimaalne energia. Singletse *para* põhiseisundi (000) A'_1 asustatus hakkab Boltzmanni jaotuse kohaselt langema 15 K juures, kuid tripletse *ortho* kõdumata põhiseisundi (000) A''_2 asustatus pöörab tugevasse langusse juba 5 K juures. *Ortho* kõdunud põhiseisundi (000) E'_1 , mis asub 7 cm^{-1} kaugusel *ortho* kõdumata põhiseisundist, temperatuurisõltuvuse maksimum on 20 K juures ja hakkab tõusma null kelvinist, kuna temperatuuri tõstmine võimaldab H_2 hakata liikuma rohkem energiat nõudvates olekutes. *Para* esimese ergastatud oleku (001) A''_2 temperatuurisõltuvuse maksimum on 80 K juures. Erinevad jooned saavutavad erinevatel

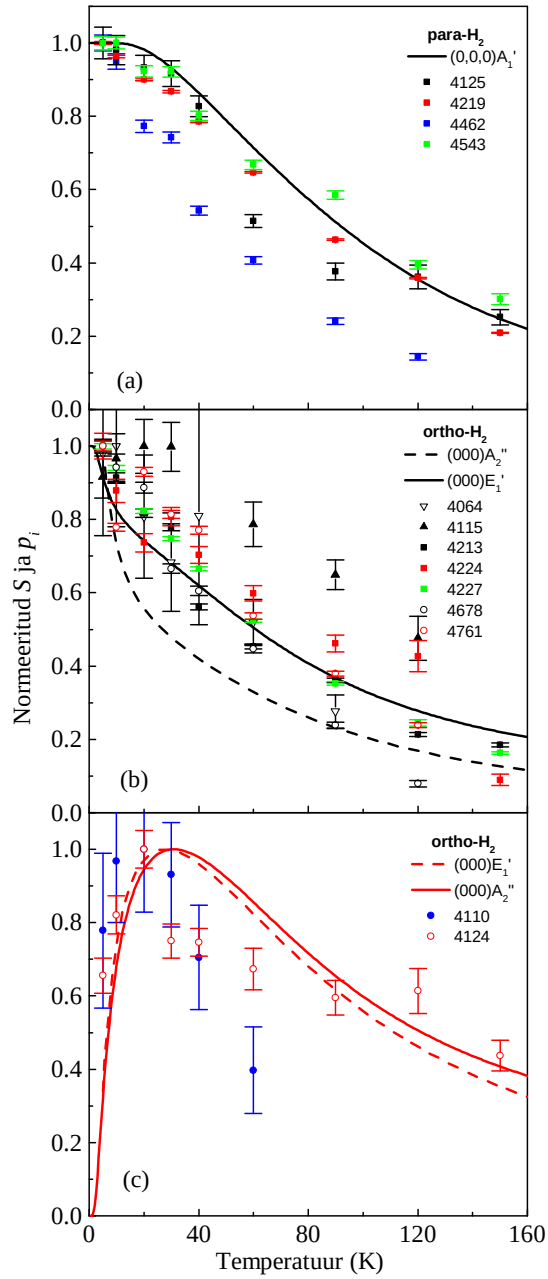


Joonis 5.2: Joonisel on $H_2@C_{70}$ Boltzmanni jaotused tuumaisomeeridele *para* ja *ortho*. *Para* kulgliikumise põhioleku (000) temperatuurist tingitud asustuse muutust näitab pidev joon ja esimesest ergastatud olekust (001) katkendjoon. *Ortho* kulgliikumise põhioleku (000) A_2'' temperatuurist tingitud asustuse muutust näitab punktjoon ja termiliselt ergastatud põhiolekust (001) E_1' punkt kriipsjoon.

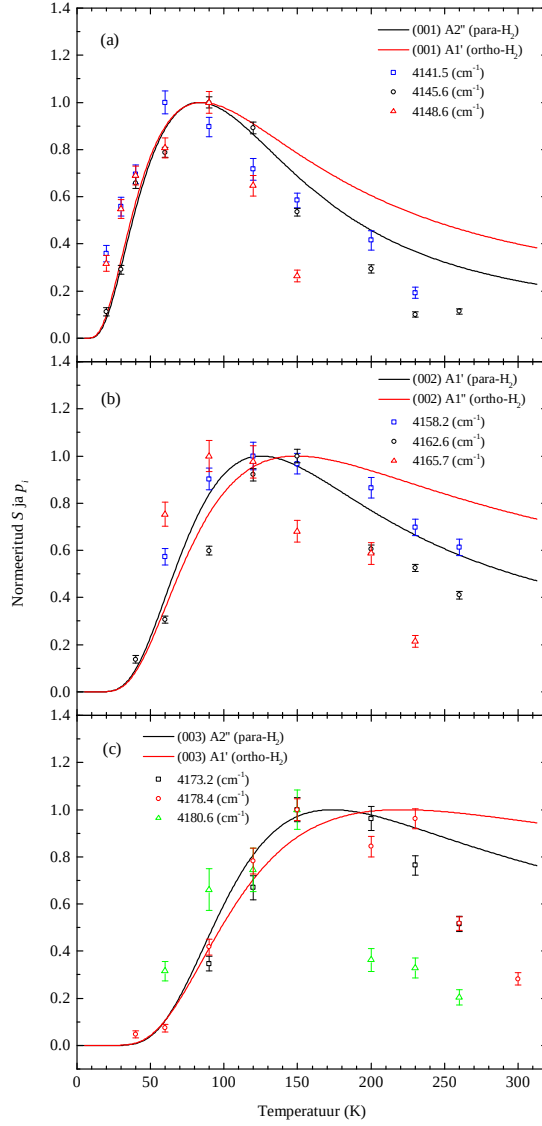
temperatuuridel pindala maksimumi, mis võimaldab jagada jooned *para* ja *ortho* seisunditeks.

Normeeritud spektrijoonte pindalade võrdlus Boltzmanni jaotustega on esitatud joonisel 5.3. Jooni on võimalik eristada nende asukoha, ehk energia, ja pindala muutuse kaudu. *Para*- H_2 põhiseisundi Boltzmanni jaotusele vastavad spektrijooned, mis asuvad lainearvudel 4125 ja 4219 cm^{-1} . Lisaks saab väita ülemineku energia ja energeetilise struktuuri põhjal, et 4462 ja 4543 cm^{-1} on *para* jooned. *Ortho* jooned jagunevad vastavalt sellele, kummalt põhinivoolt nad algavad. Joonisel 5.3 (b) on *ortho* jooned alumiselt põhinivoolt. Katseandmete põhjal on tuvastatud, et need on 4064, 4213, 4224, 4227, 4678 ja 4761 cm^{-1} . Spektrijoon 4115 cm^{-1} on teistest erineva temperatuurisõltuvusega ning näiliselt hakkab madalal temperatuuril pindala suurenema, siiski energeetilise struktuuri põhjal peab ta olema *ortho* alumise põhinivoo joon. Üheks võimaluseks on, et selle joone all on nõrgem teise temperatuurisõltuvusega joon, mida ei ole võimalik eristada. Joonisel 5.4 on näidatud *para* ja *ortho* jooned termiliselt ergastatud nivoodelt. Jaotustest on näha, et iga grupi suurima energiaga spektrijoone pindala väheneb teisest kahest kiiremini, mistõttu võib olla tegemist *para* joonega, kuid see ei eristu pindalade maksimumist. Ainult joonisel 5.4 (b) eristub suurima energiaga joone pindala maksimum teistest.

Võrreldes teooriaga vastavad *ortho* alumise põhinivoo ergastused rohkem ka-



Joonis 5.3: Normeeritud H₂@C₇₀ spektrijoonte pindalad ja Boltzmanni jaotused, alates *para* ja *ortho* kulgliikumiste põhiseisundist. Joonisel (a) on *para* põhiseisundi termiline asustatus ja joonisel (b), (c) on *ortho* põhiseisundite termilised asustatused. Olenevalt põhiseisundi sümmeetriast on joonisel (b) ja (c) näidatud asustatused püsiva joonega, kui alumine *ortho* põhiseisund on sümmeetriaga A₂'' ja ülemine kõdunud nivoo sümmeetriaga E₁'. Kriipsjoonega on kirjeldatud Boltzmanni jaotused, kui alumine *ortho* nivoo on E₁' ja ülemine A₂'.



Joonis 5.4: Normeeritud $H_2@C_{70}$ spektrijoonte pindalad ja Boltzmanni jaotused, mis kirjeldavad *para* ja *ortho* energiatasemete (001), (002) ja (003) asustuse muutust sõltuvalt temperatuurist.

hekordselt kõdunud joone sümmeetriale E'_1 . Praegune teoreetiline arvutus, mille aluseks on $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ Lennart-Jones'i parameetrid, seda käsitlust ei toeta. Piltlikult tähendab *ortho* põhiseisundi ühe- ja kahekordselt kõdunud nivoo de äravahetamine seda, et H_2 molekuli telje energieetiliselt eelistatud orientatsioon on xy tasandis, aga mitte piki z telge, nagu siis, kui põhiseisund oleks A sümmeetriaga. E_1 põhiseisundi kasuks räägivad ka tuumamagnetresonantsi andmed [43] ja samuti on varasemate $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ uuringutes leitud, et H_2 ja fullereeni vahel eksisteerib väike tõmbejõud, mis võiks põhjustada H_2 pöördumise fullereeni C_{70} lähimate seinade poole [33].

5.3 $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ spektrijoonte ja mudelarvutuse võrdlus

$\text{H}_2@\text{C}_{70}$ madala temperatuuri (5 K) infrapunaspektroskoopia ülemikud ja 5D potentsiaalset arvutatud energianivood on esitatud joonisel 5.5. $Q_{xy}(J)$ ja $Q_z(J)$ kirjeldavad üleminekuid, kus kulgliikumise olek muutub vastavalt $\Delta n = 1$ ja $\Delta n_z = 1$ võrra nii, et pöörlemise kvantarv J jääb samaks. $S_{xy}(J)$ ja $S_z(J)$ kirjeldavad üleminekuid, kus pöörlemise kvantarv muutub $\Delta J = 2$ võrra.

Järgnevalt seatakse mõõdetud spektraaljooned vastavusse energianivoo de üleminekutega. Täpselt seletatakse ära *ortho* ja *para* põhinivoodelt tulevad üleminekud, sest need spektrijooned on kõige tugevamad. Kõrgematelt energiseisunditest ergastatud spektrijoonte gruppidele esitatakse ainult kvantarvude muutused.

Joonisel 5.6 on parempoolsed spektrijooned infrapunaüleminekud $\Delta n_z = -1$, $\Delta J = 0$ ja vasakul, allpool lainearvu 3940 cm^{-1} , on ainuke leitud infrapunaüleminekute grupp, kus $\Delta n = -1$, $\Delta J = 0$.

Fundamentaalsed üleminekud *para* $Q(0)$ ja *ortho* $Q(1)$, kus vibratsiooniline olek muutub $\Delta v = +1$ võrra, on näidatud joonisel 5.7. Fundamentaalse ülemineku spektrijooned on nõrgad, mistõttu on näha ühte tugevat joont, mis koosneb kahest komponendist. $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ andmete põhjal on teada, et *ortho* fundamentaalsed jooned on tugevamad ja seetõttu on spektri tugev neeldumisjoon üleminek *ortho* $Q(1)$.

Joonisel 5.8 on *ortho* ja *para* kulgliikumise üleminekud põhiseisundist kvantarvude $\Delta n_z = +1$, $\Delta J = 0$ mõjul. Mõlemas seisundis on kaks energiataset ja nende vahel saab olla neli infrapunaüleminekut, mis peavad olema üksteisest sümmeetri-listel kaugustel. Kokku peab selles piirkonnas olema viis joont, millest üks on *para* $Q_z(0)$ ergastus. Spektris on madalal temperatuuril näha neli joont 4110.3 cm^{-1} , 4115.7 cm^{-1} , 4124.2 cm^{-1} ja 4125.6 cm^{-1} , mis on vastavalt üleminekud $Q_z(1)^a$, $Q_z(1)$, $Q_z(1)^b$ ja *para* $Q_z(0)$. Spektris ei ole näha ühte *ortho* põhinivoo ergastust $A_2'' \rightarrow E_1''$, mis on kõige suurema energiaga.

Joonisel 5.10 on infrapuna üleminekud kvantarvu $\Delta n_z = +1$ muutumisel nii, et J jääb samaks. Spektris on näha üleminekud järjest kõrgema energiaga n_z

muutumisel ühe võrra. See on tingitud n_z joonte gruppide kaugenemisest eelmisest n_z grupist ((002) – (001) < (003) – (002) < ...).

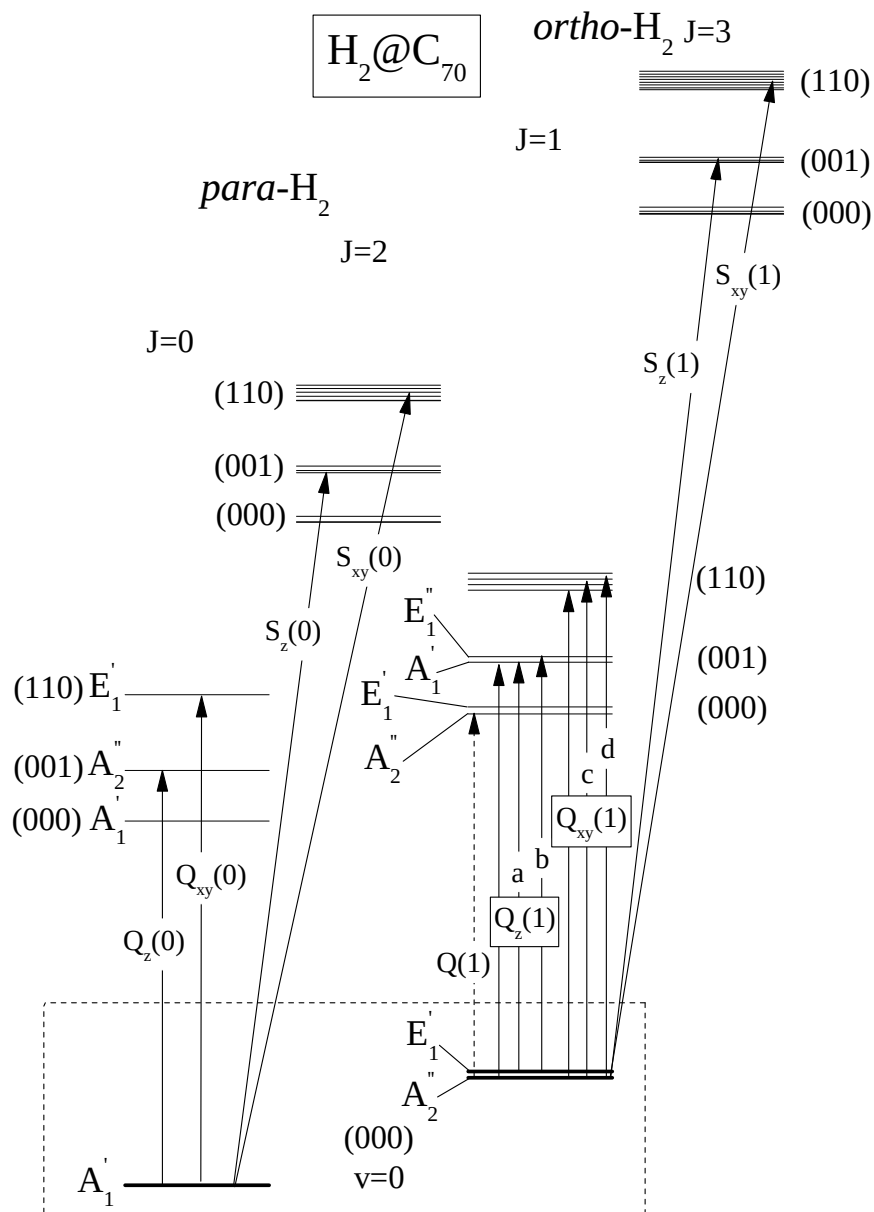
Erinevalt eelmistest ergastustest on joonisel 5.10 näidatud *para* ja *ortho* xy-moodi ergastused, kus $\Delta n = +1$. Nende üleminekute energia on märgatavalt kõrgemal z-moodi ergastustest. Madalal temperatuuril on kolm tugevat spektrijoont 4213.3 cm^{-1} , 4220.0 cm^{-1} ja 4226.5 cm^{-1} . Võrreldes spektrijoonte kuju on näha, et 4226.5 cm^{-1} koosneb kahest komponendist, 4224.2 cm^{-1} ja 4227.2 cm^{-1} . Boltzmanni jaotuse kaudu on teada, et 4220.0 cm^{-1} on kindlalt *para* üleminek. Madalal temperatuuril on sellel energial ainult üks *para* ergastus, seega on spektrijoon üleminek $Q_{xy}(0)$. *Ortho* jooned on 4213.3 cm^{-1} , 4224.2 cm^{-1} ja 4227.2 cm^{-1} , mis on vastavalt üleminekud $Q_{xy}(1)$, $Q_{xy}(1)^c$ ja $Q_{xy}(1)^d$. Mõõdetud spektri järgi peaks olema selles piirkonnas kolm *ortho* alumise põhiseisundi spektrijoont, kuid sümmeetria poolt on lubatud ainult kaks.

Para ja *ortho* ergastused kõrgematesse pöörlemise seisunditesse $J = 2$ ja $J = 3$ on joonistel 5.11 ja 5.12. Need jooned on selgelt eristatavad, kuna asuvad teistest joontest palju kõrgemal energial. Mõlemal joonisel on kaks tugevat spektrijoont, kuid teooria põhjal on seal mitu. Osaliselt võivad jooned kattuda, kuid täpselt ei ole teada, millisele üleminekule need jooned vastavad. Sümmeetria põhjal saab paika panna dipooli momendi operaatorid, kuid ei ole teada, milline operaator võiks olla kõige tugevama intensiivsusega.

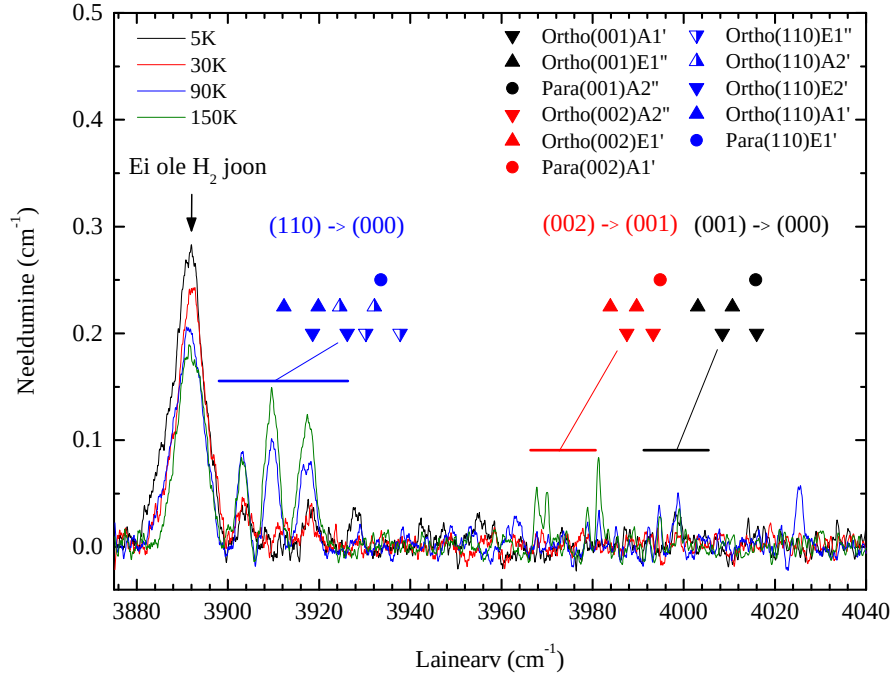
Mõõdetud *ortho* ja *para* põhiseisundite ning teoreetiliste joonte võrdlus on kokku võetud tabelis 5.1.

Tabel 5.1: Mõõdetud 5 K ja 5D potentsiaalset arvutatud spektrijoonte sageduste võrdlus

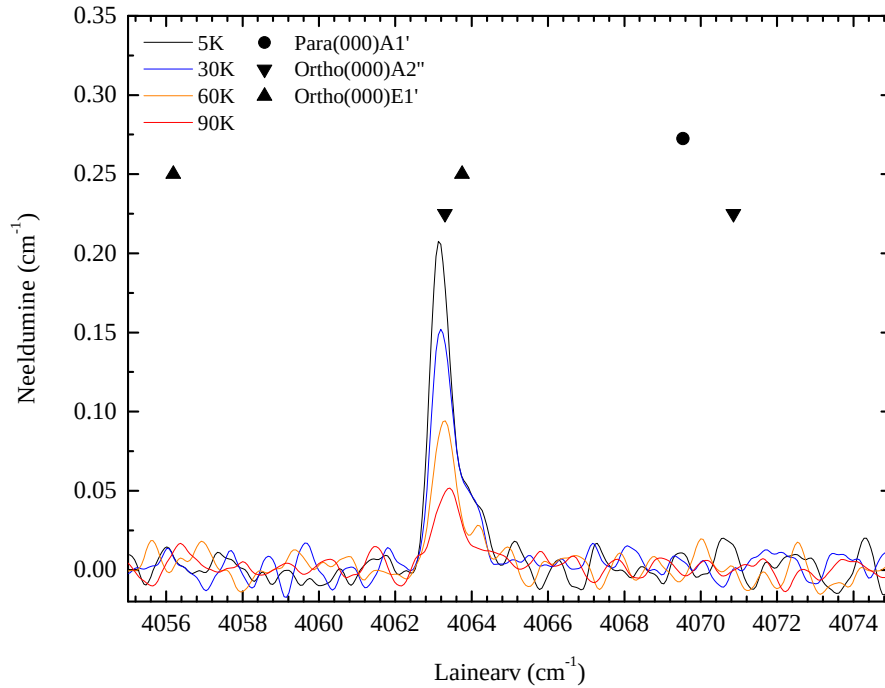
Sagedus (cm^{-1})		S_{exp} (cm^{-2})	Esialgne $v = 0$		Lõplik $v = 1$		Tähistus	Viga (cm^{-1})
ω_{exp}	ω_{mod}		J	$(nl n_z)$	J	$(nl n_z)$		$\omega_{exp} - \omega_{mod}$
4063.3	4063.3	0.168 ± 0.034	1	(000)	1	(000)	$Q(1)$	0
	4069.5		0	(000)	1	(000)	$Q(0)$	
4110.4	4113.1	0.388 ± 0.094	1	(000)	1	(001)	$Q_z(1)^a$	-2.7
4115.7	4120.2	0.819 ± 0.029	1	(000)	1	(001)	$Q_z(1)$	-4.5
4124.2	4126.0	0.047 ± 0.003	1	(000)	1	(001)	$Q_z(1)^b$	-1.8
4125.6	4125.3	0.111 ± 0.004	0	(000)	0	(001)	$Q_z(0)$	0.3
4213.3	4199.1	1.744 ± 0.018	1	(000)	1	(110)	$Q_{xy}(1)$	14.2
4219.9	4208.3	7.619 ± 0.021	0	(000)	0	(110)	$Q_{xy}(0)$	11.6
4224.3		2.027 ± 0.051	1	(000)	1	(110)	$Q_{xy}(1)^c$	
4227.2	4217.8	9.720 ± 0.051	1	(000)	1	(110)	$Q_{xy}(1)^d$	9.4
4462.3	4452.4	0.451 ± 0.007	0	(000)	2	(001)	$S_z(0)$	9.9
	4454.7		0	(000)	2	(001)	$S_z(0)$	7.6
4543.4	4531.7	0.616 ± 0.009	0	(000)	2	(110)	$S_{xy}(0)$	11.7
	4540.9		0	(000)	2	(110)	$S_{xy}(0)$	2.5
	4545.0		0	(000)	2	(110)	$S_{xy}(0)$	-1.6
4678.8	4669.1	0.775 ± 0.010	1	(000)	3	(001)	$S_z(1)$	9.7
	4669.6		1	(000)	3	(001)	$S_z(1)$	9.2
4761.3		1.819 ± 0.017	1	(000)	3	(110)	$S_{xy}(1)$	



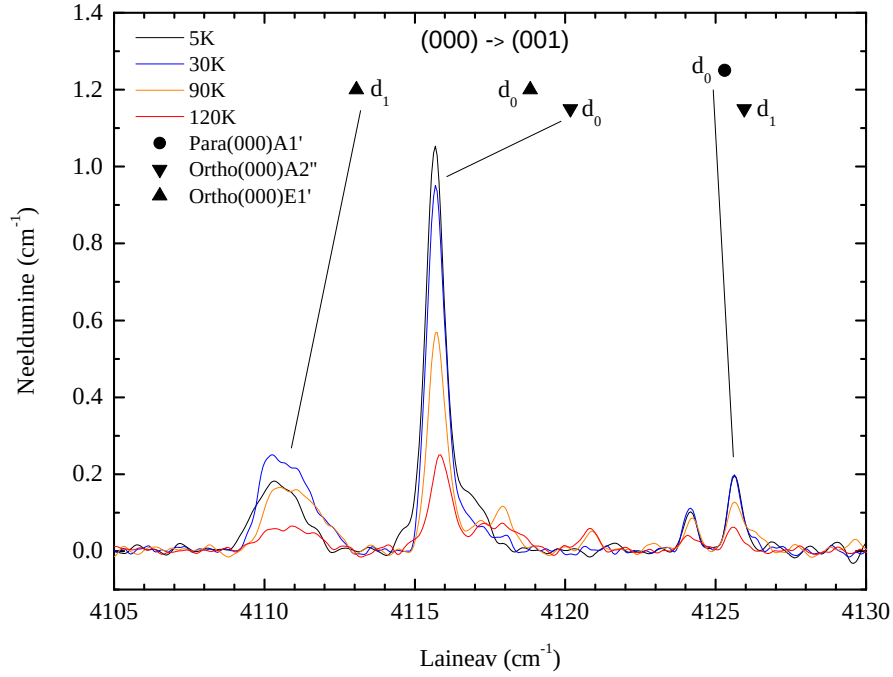
Joonis 5.5: $\text{H}_2@C_{70}$ 5D potentsiaalset arvutatud energianivood koos spektris eristatud madala temperatuuri infrapunaüleminekutega *para* ja *ortho* kulgliikumise põhiseisundist. Ergastused on vibratsiooniliste olekute $v = 0$ ja $v = 1$ vahel. $Q_z(1)^a$ ja $Q_z(1)^b$ on *ortho* üleminekud termiliselt ergastatud E'_1 (000) põhiolekust. $Q_z(1)$, $Q_{xy}(1)$, $Q_{xy}(1)^c$ ja $Q_{xy}(1)^d$ on *ortho* põhinivoo ergastused. *Para* põhinivoolt on näidatud ergastused $Q_{xy}(0)$ ja $Q_z(0)$. Lisaks on näidatud *para* ergastused $S_{xy}(0)$, $S_z(0)$ ja *ortho* ergastused $S_{xy}(1)$, $S_z(1)$, kus $\Delta J = 2$.



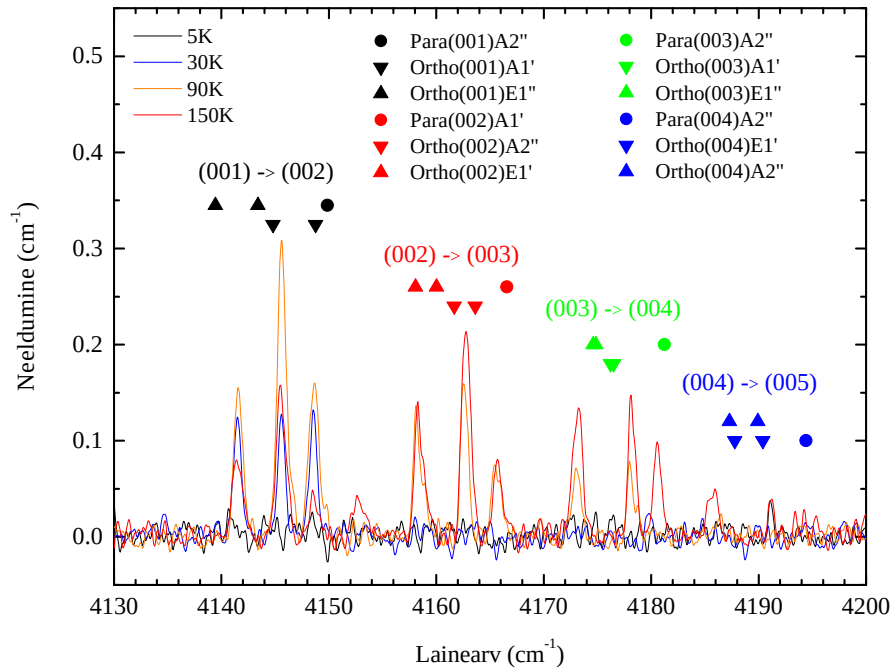
Joonis 5.6: $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ infrapunaüleminekud $\Delta n_z = -1$, $\Delta J = 0$ ja $\Delta n = -1$, $\Delta J = 0$ temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 150 K. Sinised, punased ja mustad ringid on arvutatud ergastused *para* ja *ortho* olekutest (110), (002), (001).



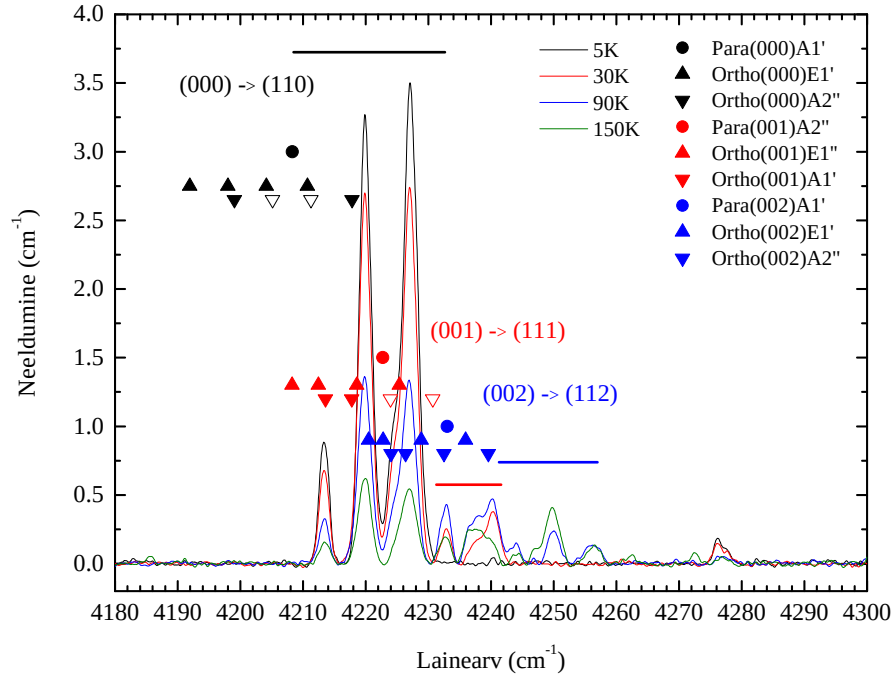
Joonis 5.7: $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ fundamentaalsed infrapuna üleminekud $\Delta v = +1$ temperatuuridel 5 K, 30 K, 60 K ja 90 K. Ring on arvutatud *para* ergastus ($A_1' \rightarrow A_1'$). Kolmnurgad alla ja ülesse on arvutatud *ortho* ergastused alates vastavalt põhiolekust A_2'' ($M_J = 0$) ja E_1' ($M_J = \pm 1$). Ergastuse põhioleku ja lõppoleku sümmeetria on sama. Võnkumiste olekute $v = 0$ ja $v = 1$ vahe on valitud nii, et see vastab spektris kõige tugevamale *ortho* üleminekule ($v = 0, M_J = 0 \rightarrow v = 1, M_J = 0$).



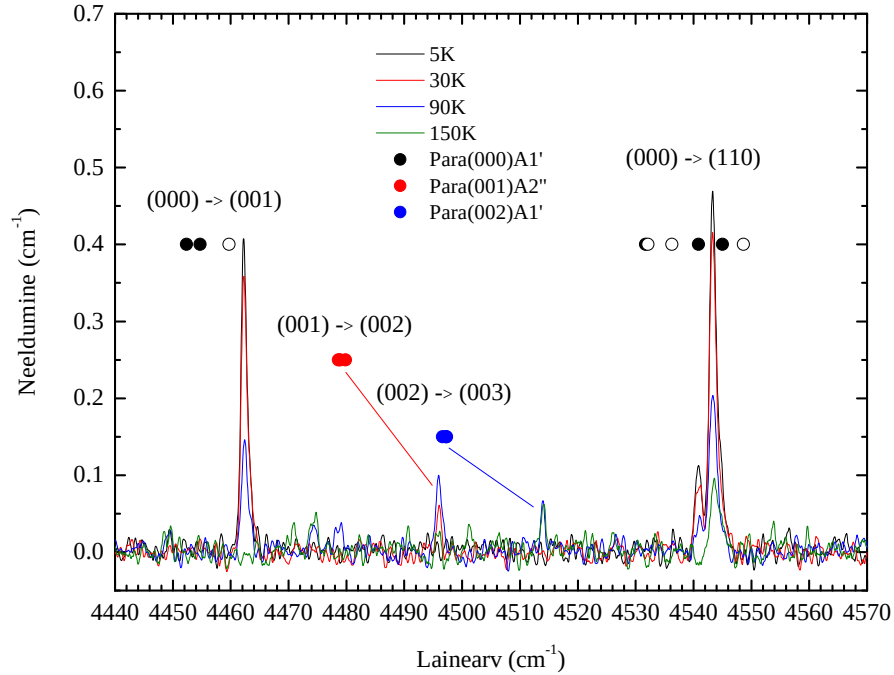
Joonis 5.8: $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ infrapuna üleminekud $\Delta n_z = +1, \Delta J = 0$ kulgliikumise põhiseisundist (000) temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 120 K. Ring on arvutatud *para* ülemineku energia ja kolmnurgad *ortho* ülemineku energiad.



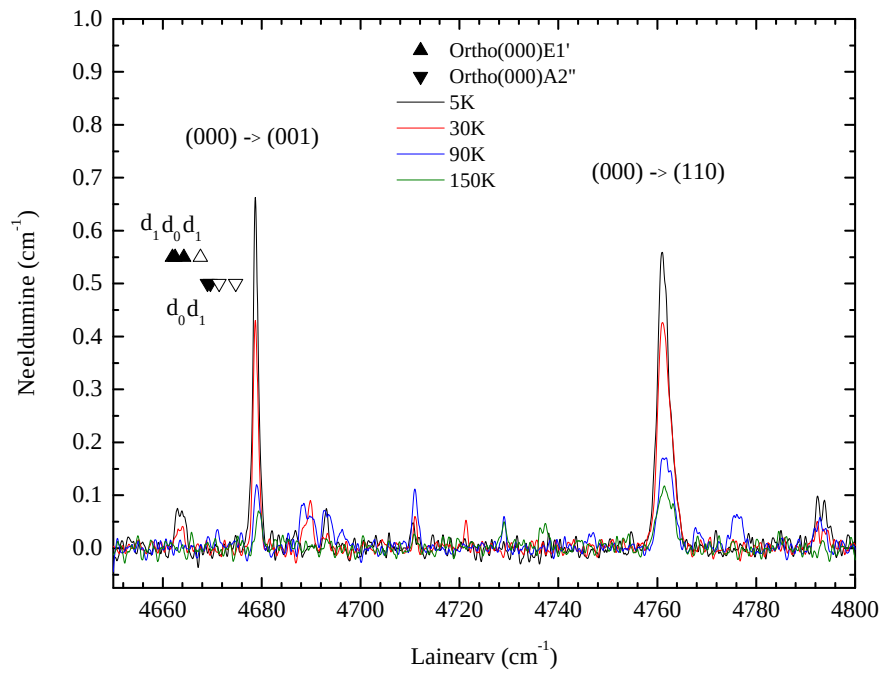
Joonis 5.9: $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ infrapuna üleminekud $\Delta n_z = +1, \Delta J = 0$, kui z -mood on ergastatud, temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 150 K. Mustad, punased, rohelised ja sinised ringid ja kolmnurgad on vastavalt ergastatud nivoodelt (001), (002), (003) ja (004). Ringid on arvutatud *para* üleminekute energiad ja kolmnurgad *ortho* üleminekute energiad.



Joonis 5.10: $H_2@C_{70}$ infrapunaüleminekud $\Delta n = +1$, $\Delta J = 0$, kui kulgliikumise xy mood on ergastatud, temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 150 K. Mustad, punased ja sinised ringid ja kolmnurgad on vastavalt ergastused nivoodelt (000), (001) ja (002). Ringid on arvutatud *para* ülemineku energiad ja kolmnurgad *ortho* ülemineku energiad. Seest tühjad kolmnurgad on dipooli operaatoritega keelatud infrapuna üleminekud.



Joonis 5.11: *Para*- $H_2@C_{70}$ infrapuna üleminekud $\Delta J = +2$ temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 150 K, kui kulgliikumise z -mood (vasakpoolne grupp) ja xy -mood (parempoolne grupp) on ergastatud. Seest täis ringid on sümmeetria poolt lubatud üleminekud ja seest tühjad keelatud. Punased ja sinised ringid on määratud näidatud joontele nende Boltzmanni jaotuste põhjal.



Joonis 5.12: *Ortho*-H₂@C₇₀ infrapuna üleminekud $\Delta J = +2$ temperatuuridel 5 K, 30 K, 90 K ja 150 K, kui kulgliikumise z -mood (vasakpoolne grupp) ja xy -mood (parempoolne grupp) on ergastatud. Seest täis kolmnurgad on sümmeetria poolt lubatud üleminekud ja seest tühjad keelatud. Lisaks on näidatud lubatud üleminekuid kirjeldavad dipool momendi operaatorid.

Kokkuvõte

Töös uuriti infrapunaspetspektroskoopiaga fullereeni C_{70} sees oleva vesiniku molekuli liikumist ja mõõdetud neeldumisspektreid võrreldi 5D hamiltoniaaniga arvutatud energiatasemete spektriga. Spektri jooned saab jaotada tuumaisomeeride *para* ja *ortho* joonteks, mis eristuvad spektrites. Töös on seletatud lahti vesiniku molekuli kvantliikumine elliptilises endofullereenis $H_2@C_{70}$. Kirjeldatud on endofullereeni infrapunaaktiivsust ja esitatud elektrilise dipoolimomendi valikureeglid. Töös jõuti järeldusele, et vesiniku molekuli ja fullereeni nanopinna vahel on väike tõmbejõud, mis paigutab *ortho* põhiseisundi alumiseks energianivooks kahekordselt kõdunud pöörlemisnivoo.

Absoluutseid spektreid mõõdeti spektromeetriga Vertex 80v koos InSb bolomeetriga, mis on jahutatud vedela lämmastikuga, ja heeliumi läbivoolukrüostaadiga KONTI-Cryostat-Spektro-A. Uuritav aine oli tehtud Kyoto Ülikoolis ja sisaldas 70% $H_2@C_{70}$, 2% $(H_2)_2@C_{70}$ ja 28% olid tühjad C_{70} . Objekti uuriti kesk-infrapuna piirkonnas, lainearvude vahemikus $3\,875\text{ cm}^{-1} - 5\,000\text{ cm}^{-1}$. Mõõtmised teostati temperatuuri vahemikus 5 K–300 K, et võrrelda spektrijoonte pindalasid Boltzmanni jaotustega, mis aitas kaasa spektrijoonte identifitseerimisele.

Teise peatüki alguses on kirjeldatud vaba vesiniku molekuli liikumist ja vesiniku *para* ja *ortho* tuumaisomeere. Järgnevalt käsitletakse lihtsustatult vesiniku kvantliikumist mittesfäärilises C_{70} molekulis ning esitatakse Z. Bačići tööühma 5D Hamiltoniaan. Neljandas peatükis antakse ülevaade töös tehtud andmetöötlusskriptide otstarbest. Samuti kirjeldatakse spektrite lähendamise protsessi ja usaldusväärsete spektraaljoonte saamise meetodeid mõõdetud spektritest. Viimases peatükis esitatakse mõõdetud spektrite ja Z. Bačić'i New Yorgi tööühma arvutatud energianivoode võrdlus ning lisaks infrapunasiirete algnivoode Boltzmanni asustatused võrrelduna spektrijoonte pindaladega.

Antud töö tulemused ei ole lõplikud. Endiselt ei ole tõestatud, milline on *ortho*- H_2 põhiseisund fullereenis C_{70} , kas ühekordselt kõdunud pöörlemisolek $M_J = 0$, või kahekordselt kõdunud $M_J = \pm 1$ ning milline on nende tasemete vahed kaugus. Vaadeldavate spektrijoonte arv erineb sümmeetria järgi lubatud üleminekute arvust. Nendele küsimustele vastuse saamiseks tuleks:

1. Mõõta spektreid allpool 5 K, mis jätaks alles üleminekud ainult põhiseisundist.

2. Kasutada sublimeeritud $\text{H}_2@\text{C}_{70}$, mis tänu oma puhtusele ja kristalsemale struktuurile annab kitsamad spektrijooned.
3. Anda teoreetiline hinnang spektrijoonte intensiivsust määravatele dipoolmomentidele, sest mitte kõik jooned, mis on sümmeetria järgi lubatud, ei esine mõõdetud spektrites.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et infrapunaspektroskoopia sobib endofullereenide sees oleva molekuli dünaamika ja molekuli ning süsinikest nanopinna vastasmõju uurimiseks.

Summary

The subject of this thesis is "Infrared spectroscopy of molecular hydrogen quantum motion in endohedral fullerene $\text{H}_2@C_{70}$ " and it is written in Estonian.

Fullerene is any molecule composed entirely of carbon, in the form of a hollow sphere, ellipsoid or tube. The existence of fullerenes was discussed in the early 1970s, when ideas of nanotechnologies began to spread. Spherical and elliptical fullerenes were discovered in 1985 by Sir Harold Kroto who worked at the time in the University of Sussex together with James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl and Richard Smalley, from Rice University. Kroto, Curl, and Smalley were honored with Nobel Prize in Chemistry in 1996 for their discovery of fullerenes. Fullerene-related molecules have found their use in new types of high temperature superconductors, cancer medicines, sensors, memories and quantum mechanical research. The small cavity inside the fullerene cage is a potential trapping site of atoms. In this work we examined endohedral fullerene $\text{H}_2@C_{70}$ that is an elliptical fullerene consisting of 70 carbon atoms and a encapsulated hydrogen molecule. There are two types of H_2 spin isomers *para* and *ortho* inside fullerenes.

I chose this subject for my Master's Thesis because after writing Bachelor thesis on the subject "Optical properties of graphene in the far-infrared region" my interest in carbon nanostructures has intensified. In addition the $\text{H}_2@C_{70}$ offered a good opportunity to explore the simplest molecular quantum motions in a closed and elliptical potential well and also the interactions between a spherical carbon nanosurface and a hydrogen molecule. Understanding the interactions between a hydrogen molecule and carbon nanosurfaces may be important in order to prepare better hydrogen storage materials in future.

This work explores the quantum dynamics of a hydrogen molecule with infrared spectroscopy. As a homonuclear, H_2 does not have a dipole moment and becomes infrared active inside the fullerene cage only because of a small induced dipole moment. Also the translational motion of H_2 is quantified inside the fullerene cage.

The infrared absorption measurements were conducted by using a Fourier' spectrometer Bruker Vertex 80v and a helium flow cryostat KONTI-Spektro-A. The relation between *para* and *ortho* spin isomers in the sample was 25%/75% that is determined by statistics at room temperature. Our sample contained 70% $\text{H}_2@C_{70}$, 2% $(\text{H}_2)_2@C_{70}$ and 28% were empty C_{70} . The measurements were do-

ne in the temperature range 5 K-300 K to compare the spectral lines areas with Boltzmann distributions of *para* and *ortho*. The spectral lines were fitted with Gaussian functions. The processing of data was done in OriginPro 9. Several scripts had to be written to process the large amount of information. The processed data was then compared to the 5D Hamiltonian theoretical spectral lines that we got from prof. Z. Bačić's group from New York University.

The following conclusions can be made, based on our experiment:

1. The investigation of H₂ quantum motion inside C₇₀ is possible with IR spectroscopy because a small dipole moment is induced from the interaction of H₂ with carbon cage.
2. The infrared excitations are between vibrational states $v = 0$ and $v = 1$.
3. Rotation and translation create sidebands to the vibrational spectral lines.
4. The quantum mechanical calculation using the 5D Hamiltonian and empirical Lennard-Jones potential that was obtained for H₂@C₆₀ describes the measured spectral lines quite well.
5. From the comparison of temperature dependence measured line areas to the Boltzmann distribution in the ground $v = 0$ state, based on the calculated energy levels, we have found that the *ortho* ground state is doubly degenerate, in contradiction to the calculation.

The results of this work are not final. For future studies I would like to make the following suggestions:

1. Make infrared spectroscopy measurements at lower temperature than 5 K to eliminate thermally excited *ortho* ground state.
2. Measure a sublimated sample that would possibly have narrower spectral lines. This helps us to distinguish partially overlapping infrared absorption lines.
3. Give a theoretical evaluation to spectral line intensities. This is needed because not all lines allowed by symmetry appear in the spectra.

To summarize, infrared spectroscopy is suitable for studies of the hydrogen molecule quantum motions in H₂@C₇₀ and its interactions with curved carbon nanosurfaces.

Kirjandus

- [1] B. Haltford. The world according to rick. *Chemical & Engineering News*, 84:13–19, 2006.
- [2] E. G. Galpern D. A. Bochvar. *Doklady Physics*, 209:610, 1973.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [4] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, and R. E. Smalley. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(25):7779–7780, 1985.
- [5] Martin Saunders, Hugo A. Jiménez-Vázquez, R. James Cross, and Robert J. Poreda. Stable compounds of helium and neon: He@C₆₀ and Ne@C₆₀. *Science*, 259(5100):1428–1430, 1993.
- [6] Martin Saunders, Hugo A. Jiménez-Vázquez, R. James Cross, Stanley Mroczkowski, Michael L. Gross, Daryl E. Giblin, and Robert J. Poreda. Incorporation of helium, neon, argon, krypton, and xenon into fullerenes using high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(5):2193–2194, 1994.
- [7] Harald Mauser, Andreas Hirsch, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes, Timothy Clark, Björn Pietzak, Alois Weidinger, and Lothar Dunsch. Stabilization of atomic nitrogen inside C₆₀. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 36(24):2835–2838, 1997.
- [8] J. A. Larsson, J. C. Greer, W. Harneit, and A. Weidinger. Phosphorous trapped within buckminsterfullerene. *J. Chem. Phys.*, 116(18):7849–7854, 2002.
- [9] Lothar Dunsch and Shangfeng Yang. Metal nitride cluster fullerenes: Their current state and future prospects. *Small*, 3:1298–1320, 2007.
- [10] Markus Arndt, Olaf Nairz, Julian Vos-Andreae, Claudia Keller, Gerbrand van der Zouw, and Anton Zeilinger. Wave-particle duality of C₆₀ molecules. *Nature*, 401:680–682, 1999.

- [11] Tomohisa Mori, Hiroy Takada, Shinobu Ito, Kenji Matsubayashi, Nobuhiko Miwa, and Toshiko Sawaguchi. Preclinical studies on safety of fullerene upon acute oral administration and evaluation for no mutagenesis. *Toxicology*, 225:48–54, 2006.
- [12] Craig A. Poland, Rodger Duffin, Ian Kinloch, Andrew Maynard, William A. H. Wallace, Anthony Seaton, Vicki Stone, Simon Brown, William MacNee, and Ken Donaldson. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3:423–428, 2008.
- [13] Mustafa Raoof, Yuri Mackeyev, Matthew A. Cheney, Lon J. Wilson, and Steven A. Curley. Internalization of C₆₀ fullerenes into cancer cells with accumulation in the nucleus via the nuclear pore complex. *Biomaterials*, 33:2952–2960, 2012.
- [14] M. Murata, Y. Murata, and K. Komatsu. Synthesis and properties of endohedral C₆₀ encapsulating molecular hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:8024–8033, 2006.
- [15] Yves Rubin. Organic approaches to endohedral metallofullerenes: Cracking open or zipping up carbon shells? *Chem.–Eur. J.*, 3(7):1009–1016, 1997.
- [16] Y. Rubin, T. Jarroson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, and R. J. Cross. Insertion of helium and molecular hydrogen through the orifice of an open fullerene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40:1543, 2001.
- [17] Y. Murata, M. Murata, and K. Komatsu. 100% encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of H₂@C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:7152–7153, 2003.
- [18] S. Iwamatsu, C.M. Stanisky, R. J. Cross, M. Saunders, N. Mizorogi, S. Nagase, and S. Murata. Carbon monoxide inside an open-cage fullerene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45:5337–5340, 2006.
- [19] Sho-Ichi Iwamatsu, Takashi Uozaki, Kaoru Kobayashi, Suyong Re, Shigeru Nagase, and Shizuaki Murata. A bowl-shaped fullerene encapsulates a water into the cage. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(9):2668–2669, 2004.
- [20] Zuo Xiao, Jiayao Yao, Dazhi Yang, Fudong Wang, Shaohua Huang, Liangbing Gan, Zhenshan Jia, Zhongping Jiang, Xiaobing Yang, Bo Zheng, Gu Yuan, Shiwei Zhang, and Zheming Wang. Synthesis of [59]fullerenones through peroxide-mediated stepwise cleavage of fullerene skeleton bonds and x-ray structures of their water-encapsulated open-cage complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(51):16149–16162, 2007.

- [21] Keith E. Whitener, Michael Frunzi, Sho-Ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, R. James Cross, and Martin Saunders. Putting ammonia into a chemically opened fullerene. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(42):13996–13999, 2008. PMID: 18817388.
- [22] Keith E. Whitener, R. James Cross, Martin Saunders, Sho-Ichi Iwamatsu, Shizuaki Murata, Naomi Mizorogi, and Shigeru Nagase. Methane in an open-cage [60]fullerene. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(18):6338–6339, 2009. PMID: 19368384.
- [23] N. J. Turro, J. Y. C. Chen, M. Sartori, E.; Ruzzi, A. A. Marti, R. G. Lawler, S. Jockusch, J. López-Gejo, K. Komatsu, and Y. Murata. The spin chemistry and magnetic resonance of $H_2@C_{60}$. from the Pauli principle to trapping a long lived nuclear excited spin state inside a buckyball. *Acc. Chem. Res.*, 43:335, 2010.
- [24] Jan C. Hummelen, Brian Knight, James Pavlovich, Rosario Gonzalez, and Fred Wudl. Isolation of the heterofullerene $C_{59}N$ as its dimer $C_{59}N_2$. *Science*, 269:1554, 1995.
- [25] G. Schick, T. Jarrosson, and Y. Rubin. Formation of an effective opening within the fullerene core of C_{60} by an unusual reaction sequence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:2360, 1999.
- [26] K. Komatsu, M. Murata, and Y. Murata. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C_{60} by organic synthesis. *Science*, 307:238–240, 2005.
- [27] Michihisa Murata, Shuhei Maeda, Yuta Morinaka, Yasujiro Murata, and Koichi Komatsu. Synthesis and reaction of fullerene C_{70} encapsulating two molecules of H_2 . *J. Am. Chem. Soc.*, 130(47):15800–15801, 2008.
- [28] Rein-Karl Loide. *KVANTMEHAANIKA*. 2008.
- [29] Nicholas J. Turro, Angel A. Marti, Judy Y.-C. Chen, Steffen Jockusch, Ronald G. Lawler, Marco Ruzzi, Elena Sartori, Shih-Ching Chuang, Koichi Komatsu, and Yasujiro Murata. Demonstration of a chemical transformation inside a fullerene. the reversible conversion of the allotropes of $H_2 @ C_{60}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(32):10506–10507, 2008.
- [30] Robert M. White. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer-Verlag, 2007.
- [31] T. Rõõm, L. Peedu, Min Ge, D. Hüvonen, U. Nagel, Shufeng Ye, Minzhong Xu, Z. Baèiã, S. Mamone, M. H. Levitt, M. Carravetta, J. Y.-C. Chen, Xuegong Lei, N. J. Turro, Y. Murata, and K. Komatsu. Infrared spectroscopy of small-molecule endofullerenes. *arXiv:1303.2532*, 2013. Accepted by the journal The Royal Society.

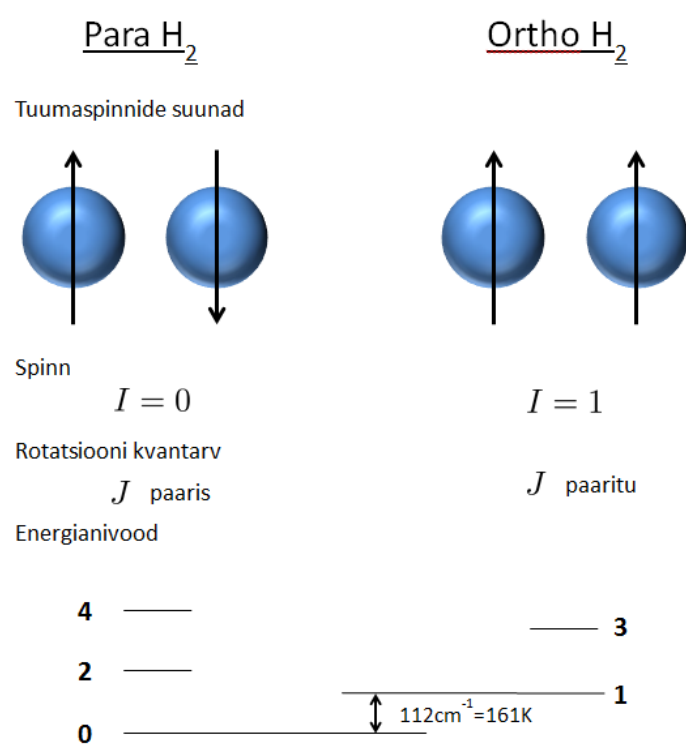
- [32] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, and P. E. S. Wormer. Vibration and rotation of CO in C₆₀ and predicted infrared spectrum. *J. Chem. Phys.*, 104(3):832–847, 1996.
- [33] Min Ge, Urmas Nagel, Dan Huvonen, Toomas Rõõm, Salvatore Mamone, M. H. Levitt, Marina Carravetta, Y. Murata, K. Komatsu, J. Y.-C. Chen, and N. J. Turro. Interaction potential and infrared absorption of endohedral H₂ in C₆₀. *J. Chem. Phys.*, 134:054507, 2011.
- [34] F.R.S.C. Gerhard Herzberg. *Infrared and Raman Spectra Of Polyatomic Molecules*. D. VAN NOSTRAND COMPANY, Inc., 1954.
- [35] Salvatore Mamone, Judy Y.-C. Chen, Rangeet Bhattacharyya, Malcolm H. Levitt, Ronald G. Lawler, Anthony J. Horsewill, Toomas Rõõm, Zlatko Bačić, and Nicholas J. Turro. Theory and spectroscopy of an incarcerated quantum rotor: The infrared spectroscopy, inelastic neutron scattering and nuclear magnetic resonance of H₂@C₆₀ at cryogenic temperature. *Coord. Chem. Rev.*, 255:938–948, 2011.
- [36] L. Frommhold. *Collisison-Induced Absorption in Gases*, volume 2 of *Cambridge Monographs on Atomic, Molecular, and Chemical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [37] Minzhong Xu, Francesco Sebastianelli, Brittney R. Gibbons, Zlatko Bačić, Ronald Lawler, and Nicholas J. Turro. Coupled translation-rotation eigenstates of H₂ in C₆₀ and C₇₀ on the spectroscopically optimized interaction potential: Effects of cage anisotropy on the energy level structure and assignments. *J. Chem. Phys.*, 130(22):224306, 2009.
- [38] Minzhong Xu, Francesco Sebastianelli, Zlatko Bačić, Ronald Lawler, and Nicholas J. Turro. Quantum dynamics of coupled translational and rotational motions of H₂ inside C₆₀. *J. Chem. Phys.*, 128(1):011101, 2008.
- [39] John Chamberlain, G. W. Chantry, and N. W. B. Stone. *The principles of interferometric spectroscopy / John Chamberlain; completed, collated, and edited by G. W. Chantry and N. W. B. Stone*. Wiley, Chichester [Eng.]; New York:, 1979.
- [40] Bruker Optik GmbH. *Vertex 80V User Manual*, 2006.
- [41] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 2 edition, 1950.
- [42] Laur Peedu. Grafeeni optilised omadused kauge infrapuna piirkonnas, 2011.

- [43] S. Mamone, M. Concistre, I. Heinmaa, M. Carravetta, I. Kupov, G. Wall, M. Denning, X. Lei, J. Y.-C. Chen, Y. Li, Y. Murata, N. J. Turro, and M. H. Levitt. Nuclear magnetic resonance of hydrogen molecules trapped inside C₇₀ fullerene cages.

LISAD

Lisa A

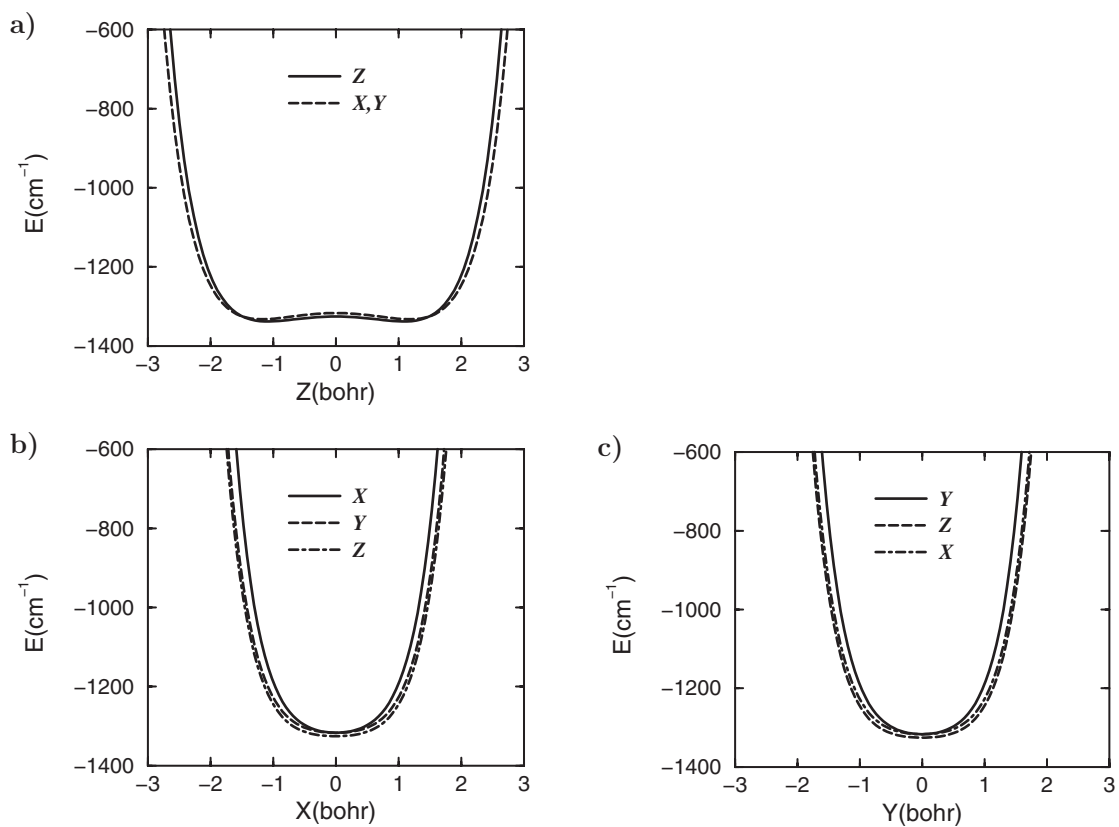
Vesiniku molekuli tuumaisomeeride kirjeldus



Joonis A.1: *Ortho*-H₂ ja *para*-H₂ kvantarvude ja tuumaspinnide kirjeldus

Lisa B

$\text{H}_2@\text{C}_{70}$ potentsiaaliauk



Joonis B.1: Ühemõõtmelised lõiked $\text{H}_2@\text{C}_{70}$ 5D PEP pinnast. (a) C_{70} potentsiaalipind z-teljel, kui molekul on pikki z telge (pidev joon) ja kui molekul on pikki x ja y telge (kriipsjoon). (b) C_{70} potentsiaalipind x-teljel, kui molekul on pikki x telge (pidev joon), y telge (kriipsjoon) ja z telge (punkt-kriipsjoon). (c) C_{70} potentsiaalipind y-teljel, kui molekul on pikki y telge (pidev joon), z telge (kriipsjoon) ja x telge (punkt-kriipsjoon). [37]