

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
BENDROSIOS FIZIKOS IR SPEKTROSKOPIJOS KATEDRA

Rasa Platakytė

ACETILACETONO DARINIŲ FOTODINAMINIŲ PROCESŲ IR MOLEKULINIŲ  
KOMPLEKSŲ SU VANDENIU TYRIMAS

Magistratūros studijų baigiamasis darbas

Studijų programa  
Aplinkos ir cheminė fizika

Studentė

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Rasa Platakytė

doc. dr. Justinas Čeponkus

prof. habil. dr. Gediminas Niaura

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2017

## Turinys

Įvadas .....	3
1. Teorinė dalis .....	5
1.1 Tarpmolekulinė sąveika .....	5
1.2 Acetilacetonu molekule.....	6
1.3 Virpesinė molekulių spektrometrija.....	9
1.4 Furjė vaizdavimo spektrometrija .....	10
1.5 Žemuju temperaturu spektrometrija – matricinė izoliacija.....	12
1.5.1 Matricinės dujos .....	13
1.5.2 Eksperimentas .....	15
1.6 Molekulių modeliavimas kvantinės chemijos metodais .....	16
1.6.1 <i>Ab initio</i> metodai .....	17
1.6.2 Tankio funkcionalo (DFT) metodai .....	18
1.6.3 Bazinės funkcijos .....	19
2. Eksperimentinė dalis .....	22
2.1 Bandinių paruošimo metodika .....	22
2.2 Spektru registravimo metodika .....	23
2.3 Kompiuterinės chemijos skaičiavimų metodika .....	24
2.4 Kompleksai su vandeniu .....	24
2.4.1 Molekulinio modeliavimo rezultatai .....	24
2.4.2 Spektrinių tyrimu rezultatai .....	27
2.5 Fotodinamika .....	33
2.5.1 3-chloroacetilacetonas.....	33
2.5.2 Trifluoroacetilacetonas.....	38
Išvados.....	40
Literatūra .....	41
Santrauka .....	43
Summary.....	45
Padėka.....	47
Priedai.....	48

## Įvadas

Nuo atomų ir molekulių tarpusavio ryšių susidarymo priklauso visų gamtoje sutinkamų sistemų parametrai. Net ir nedidelis tarpatominių ir tarpmolekulinių ryšių pailgėjimas ar pasisukimas gali turėti didžiulę įtaką makroskopinėms sistemos savybėms [1]. Tačiau ryšius taip pat veikia šalia esančių molekulių aplinka, todėl, analizuojant bei modeliuojant chemines ir biologines sistemas, svarbu įvertinti jos įtaką. Vandenilinis ryšys yra viena svarbiausių natūraliajame pasaulyje aptinkamų sąveikų – jis susidaro, kai du elektroneigiami atomai ar jų grupės dalinasi vandenilio atomą. Jau seniai tiriami šio ryšio stipris ir pasekmės išlieka aktuali tema ir dabar [2]. Šis ryšys gali būti tarpmolekulinis arba susidaryti vienos molekulės viduje.

Vienas iš žinomiausių tarpmolekulinio ryšio pavyzdžių yra sąveika tarp vandens molekulių, dėl kurios įvairiose fazėse jis įgyja išskirtinių savybių [3]. Dažnai yra pabrėžiama, kad tuo remiasi gyvybės atsiradimas, o vanduo yra neišvengiamas visose biocheminėse sistemose, svarbios cheminės reakcijos ir biologiniai procesai vyksta vandeniniuose tirpaluose.

Vidiniai vandeniliniai ryšiai nulemia stabilią molekulės struktūrą ir gali susidaryti organinėse molekulėse, kurios savo sudėtyje dažnai turi tokius elektroneigiamus elementus kaip deguonis, fluoras, azotas ar chloras. Vidinis vandenilinis ryšys turi įtakos ir molekulės sąveikai su aplinka, tarp jų ir vandeniu. Kintant vandens OH jungčių ilgiui ar kampui vandens molekulėje, keičiant sistemos temperatūrą ar slėgį, vandens molekulės gali skirtingai sąveikauti su organinėmis molekulėmis – proteinais, rūgščių grandinėmis, taip modifikuoti jų struktūrą ir kartu savybes [2].

B-diketonų tipo molekulės yra vienos tinkamiausių organinių molekulių vandenilinio ryšio analizei. Paprasčiausia šios šeimos molekulė acetilacetonas turi dvi tautomerines formas, iš kurių keto forma yra labiau polinė ir todėl daugiausia stebima poliniuose tirpaluose. Kitais atvejais dažniau stebima enol forma, nes ji stabilizuojama molekulėje susidarančio vidinio vandenilinio ryšio bei  $\pi$  elektronų delokalizacijos chelutame žiede [4]. Vidinis ryšys leidžia protonui tuneliuoti tarp dviejų deguonies atomų. Šis reiškinys jau buvo tirtas acetilacetono molekulei bei įvairiems jos dariniams [5-16]. Šiame darbe aprašomam eksperimentui buvo pasirinktos 3-chloroacetilacetono ir trifluoroacetilacetono molekulės. Toks molekulės vandenilio atomų keitimas į halogenų grupės elementus turi įtakos vandenilinio ryšio stipriui [7], [10]. Pasitelkus ultravioletinę spinduliuotę, galima sužadinti  $\pi$ - $\pi^*$  elektronų šuolius ir sukelti molekulės fotoizomerizaciją. Skirtingų izomerų energijos taip pat priklauso nuo vandenilinio ryšio stiprio ir molekulės sandaros.

Šiame darbe taip pat buvo studijuojami 3-chloroacetilacetono bei trifluoroacetilacetono molekulių su vandeniu kompleksai. Šie molekuliniai asociatai dar nėra gerai ištirti, tačiau yra

pakankamai paprasta ir įdomi modelinė sistema tiriant procesus, susijusius su tarpmolekulinio vandenilinio ryšio susidarymu ir sudėtingesnė sistemose.

Informacija apie molekulių struktūrą yra gaunama tiriant branduolių virpesius infraraudonosios sugerties spektroskopijos metodu. Tokiu būdu gaunami spektrai yra daug lengviau analizuojami, metodą kombinuojant su žemų temperatūrų matricine izoliacija. Tiriamąsias molekules izoliavus kietoje matricioje, gaunamas spektras tampa artimas vienos dalelės spektrui, o nedideliais intervalais keičiant bandinio temperatūrą, galima kontroliuoti molekulių judėjimą ir stebėti besiformuojančius molekulinis asociatus. Taip pat matricinė aplinka leidžia vykti fotoizomerizacijai, tačiau stabdo molekulių disociacijos procesus. Žemų temperatūrų matricinė izoliacija yra populiarus metodas, juo naudojantis atliekama nemažai tyrimų, tarp jų ir acetilacetono [6] bei vandens [13].

**Darbo tikslas** – ištirti acetilacetono darinių fotoizomerizacijos procesus bei šių molekulių kompleksų su vandens molekulėmis struktūrinės ir energinės savybes, taikant žemos temperatūros matricinės izoliacijos infraraudonosios sugerties spektrometriją, ultravioletinės spinduliuotės lazerinį sužadimą bei kvantinės chemijos metodus.

Darbo užduotys:

1. Kvantinės chemijos metodais suskaičiuoti molekulių konformerų bei kompleksų su vandeniu energijas bei infraraudonosios sugerties spektrus.
2. Užregistruoti 3-chloroacetilacetono, trifluoroacetilacetono bei jų mišinių su vandeniu, izoliuotų argono matricioje, infraraudonosios sugerties spektrus.
3. Sužadinti fotoizomerizacinius procesus 3-chloroacetilacetono ir trifluoroacetilacetono molekulėse, pasinaudojant ultravioletinės spinduliuotės lazeriu, bei užregistruoti konformerų grupių infraraudonosios sugerties spektrus.
4. Palyginus teorinius skaičiavimus ir eksperimentinius spektrus, nustatyti fotomerizacijos procesų eigą bei vandens ir acetilacetono darinių kompleksų struktūrą.

## 1.1 Tarpmolekulinis ryšys

Sąveikas tarp atomų nulemia elektronų pasiskirstymas teigiamų branduolių potenciniuose laukuose bei tarp šių skirtingų krūvių atsirandančios traukos ir stūmos jėgos. Skirtingų elementų atomams jungiantis į molekulę, jų elektronų tankis persiskirsto taip, kad molekulė būtų stabilesnė už ją sudarančius pavienius atomus. Sudaromi ryšiai gali būti skirstomi į joninius ir kovalentinius, nors dauguma tarpatominių ryšių yra tarpiniai jų variantai, ir atomai molekulėse įgyja dalinius teigiamus ir neigiamus krūvius. Tokiu atveju molekulėje atsiranda dipolinis momentas. Nuo išorinių bei pačių dipolių kuriamų elektromagnetinių laukų priklauso šalia esančių molekulių branduolių ir elektronų tūrinis pasiskirstymas.

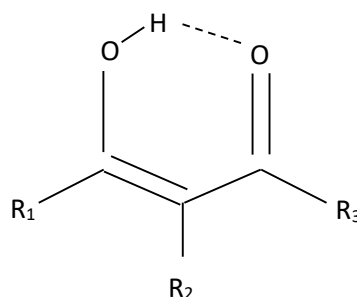
Kovalentiniai ryšiai molekulėse yra stipresni už tarpmolekulinius. Tačiau nuo susidariusių tarpmolekulinio ryšių priklauso daug medžiagos fizikinių bei cheminių savybių – virimo ir lydymosi temperatūros, skysčio klampa ir paviršiaus įtempimas, jie taip pat daro įtaką krūvio bei energijos pernašos procesams įvairiose molekulių sistemose.

Kai kurios tarpmolekulinės jėgos visas molekules veikia vienodai – tokios sąveikos vadinamos universaliosiomis, jos apibūdina vienos molekulės sąveiką su visomis aplinkinėmis [18]. Specifinės sąveikos aprašo sąveiką tarp dviejų molekulių, pasižyminčių tam tikromis fizikinėmis ar cheminėmis savybėmis. Tokia sąveika yra artiveikė, ji būdinga specifinių elementų turinčioms molekulėms. Viena iš šių sąveikų – vandenilinis ryšys, vienas įdomiausių ir svarbiausių tarp molekulių ir jų viduje susidarantių ryšių. Vandenilinis ryšys yra artiveikis ir jo stipris gali kisti gan plačiose ribose nuo panašaus į Van der Vaalso sąveikas iki netolimo kovalentiniams ryšiams – nuo 0,2 iki 40 kJ/mol [2]. Klasikinis vandenilinio pavyzdys vandens molekulėse yra 3-5 kJ/mol stiprumo.

Šis ryšys taip pat dipolinis – jis suformuojamas tarp vandenilio (tiksliau, protono – vandenilio, nuo kurio atitrauktas vienintelis jo elektronas) ir elektroneigiamo elemento ar jų grupės. Dažniausiai tai antrojo periodo elementai – deguonis, azotas ar fluoras, tačiau šis reikalavimas nėra griežtas [19]. Kadangi šie elementai yra daugumos organinių molekulių sudėtyje, vandenilinis ryšys nepaprastai svarbus biologinėse sistemose (pavyzdžiui, DNR grandinėse). Sudėtingos organinės molekulės struktūra dažnai priklauso nuo vandenilinių ryšių susiformavimo. Tačiau geriausiai ištirtas yra tarp vandens molekulių susidarantis vandenilinis ryšys, čia jis lemia skysto vandens ir ledo struktūrą, paviršiaus įtempimą.

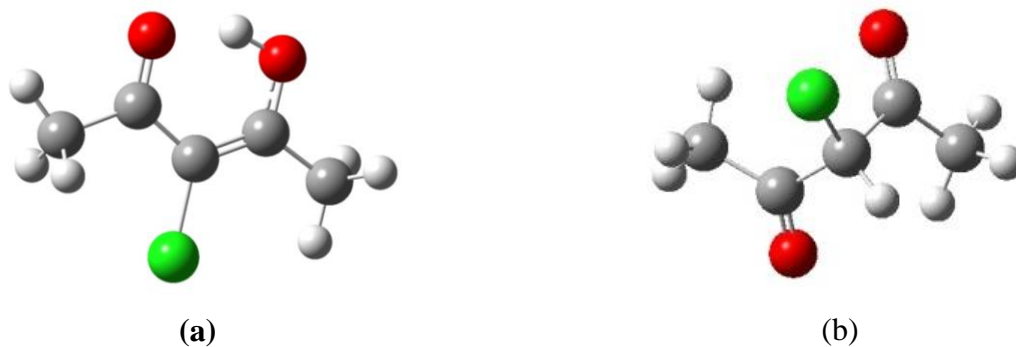
## 1.2 Acetilacetono molekulė

Vienos iš paprasčiausių molekulių, pasižyminčių vidiniu vandeniliniu ryšiu, yra  $\beta$ -dikarbonilo tipo molekulės (1 pav.). Šiame darbe analizuojamoms molekulėms  $R_1$  ir  $R_3$  atitiko metilo ( $\text{CH}_3$  ir  $\text{CF}_3$ ) grupės – jos dar siauriau klasifikuojamos kaip  $\beta$ -diketono tipo molekulės. Tirtos molekulės  $R_2$  grupės vietoje turėjo vandenilio ( $\text{CF}_3$  atveju) arba chloro ( $\text{CH}_3$  atveju) atomus.  $\beta$ -diketono tipo molekulės, tarp jų ir chloroacetilacetonas bei trifluoroacetilacetonas, gali turėti dvi tautomerines formas (2 pav).  $\beta$ -diketonams keto forma dažniausiai yra stabilesnė iš dviejų, tačiau kartais, taip pat ir acetilacetono molekulės atveju, dėl susidarančio vidinio vandenilinio ryšio enol forma pasidaro parankesnė. Tirpaluose acetilacetono enol-keto santykis priklauso nuo tirpiklio poliškumo. Keto forma yra labiau polinė nei enol, todėl ji stabilesnė ir dažniau stebima poliniuose tirpikliuose.



1 pav.  $\beta$ -dikarbonilo molekulė

Susidarius ryšiui  $\text{O-H}\dots\text{O}$ , elektronai ( $6\pi$ ) delokalizuojasi molekulės žiedo viduje ir taip toliau stabilizuoja enol formą per elektronų rezonansą. Buvo apskaičiuota [17], kad acetilacetono molekulės vidinio vandenilinio ryšio stabilizuojanti energija yra 12,5 kcal/mol, daug didesnė nei klasikinio vandenilio ryšio tarp vandens molekulių atveju. Didėjant elektronų delokalizacijai, didėja ir visos molekulės simetriškumas. Rezonansinė struktūra leidžia protonui tuneliuoti tarp dviejų potencialių minimumų šalia deguonies atomų, o šis procesas savo ruožtu yra veikiamas molekulės struktūros modifikacijų, tam tikrų atomų ar jų grupių keitimu kitais.



2 pav. Chloroacetylacetono tautomerinės formos: (a) enol ir (b) keto

Tiriant acetylacetono molekulės struktūrą, buvo [21] lyginamos  $C_s$  ir  $C_{2v}$  konfigūracijos.  $C_{2v}$  struktūra numato protono poziciją viduryje tarp dviejų deguonies atomų. Tokia konfigūracija reiškia, kad molekulė turi tris simetrijos elementus – posūkio ašį  $C_2$  ir dvi atspindžio plokštumas  $\sigma_v$ .  $C_s$  struktūros molekulėje egzistuoja tik vienas simetrijos elementas (atspindžio plokštuma), nes vandenilis yra arčiau vieno iš deguonies atomų. Buvo nustatyta, kad  $C_s$  yra stabilesnė struktūra, apskaičiuotas atstumas tarp deguonies atomų – gana didelis (2.5 Å).

$C_{2v}$  struktūra yra pereinamoji – žiedo plokštumoje ryšį su deguonimi sudarantis vandenilis gali tuneliuoti per potencinį barjerą tarp deguonies atomų. Dėl šio protono tuneliavimo reiškinio acetylacetono OH valentinio virpesio juosta eksperimentiniuose spektruose yra išplitusi. Apskaičiuotas barjero aukštis ir protono tuneliavimo dažnis acetylacetono ir jo darinių molekulėms susijęs su vidinio vandenilinio ryšio stipriu [5]. Acetylacetonui potencinio barjero aukštis – 9,62 kcal/mol, protono tuneliavimo dažnis - 66  $\text{cm}^{-1}$ . Deuteravus molekulę, šis dažnis sumažėja, toks pats efektas stebimas trifluoroacetylacetono molekulei [8]. Kita vertus, chloroacetylacetono molekulei tuneliavimo dažnis yra didesnis nei acetylacetonui.

Chloroacetylacetono molekulė gaunama  $\alpha$ -vandenilį keičiant į chloro atomą. Ji buvo tirta kietoje, skystoje ir dujinėse fazėse, tačiau dar nedaug bandymų atlikta matricinės izoliacijos aplinkoje. Tyrimai skystoje fazėje parodė, kad enol tautomero santykinis kiekis chloroacetylacetono atveju yra didesnis nei paprasto acetylacetono atveju [14]. Dujų fazėje rezultato patvirtinti nepavyko, nes šiuo atveju enol tautomero dalis abiem molekulėms yra artima 100% [15]. Tyrimai parodė, kad chloroacetylacetonas turi stipresnį vidinį vandenilinį ryšį nei acetylacetonas, galbūt dėl to, kad sunkesnis ir didesnis chloro atomas išstumia metilo grupes ir taip sumažina O-H...O atstumą [10]. Tai paaiškina enol santykio pakitimą skystoje fazėje bei padidėjusį protono tuneliavimo dažnį.

Trifluoroacetylacetono molekulė yra tarpinis variantas tarp jau tirtų acetylacetono ir heksafluoroacetylacetono molekulių, ir įdomi dėl savo asimetriškos struktūros. Yra priimta, kad

trifluoroacetilacetono (nepriklausomai nuo to, kurioje pusėje yra CF<sub>3</sub> grupė) vandenilinis ryšys silpnescis nei acetilacetono. Šiuo atveju paaiškinimas yra labiau komplikotas nei chloroacetilacetono molekulei ir susijęs su krūvio persiskirstymu dėl elektroneigiamų fluoro atomų įtakos [7]. Molekulės geometrija buvo analizuota keliais metodais, dažniausiai remiantis teoriniu molekulinį modeliavimų. Šių skaičiavimų rezultatai patvirtino C<sub>s</sub> simetriją su CF<sub>3</sub> grupe karbonilo (C=O) pusėje [8], [16]. Tačiau iš nedaug tyrimų atlikta matricinės izoliacijos aplinkoje [9], taip pat nėra iki galo išsiaiškintas protono tuneliavimo mechanizmas. Eksperimentiniuose spektruose nestebima kitos geometrijos trifluoroacetilacetono molekulė (CF<sub>3</sub> grupei esant OH pusėje), nors apskaičiuotas energijos skirtumas tarp dviejų konfigūracijų nėra didelis.

Matricinės izoliacijos metodas buvo pritaikytas tik paprasto acetilacetono ir vandens molekulei [17]. Šią sistemą taip pat tyrėme ankstesnių darbų metu. Šiame darbe aprašytais eksperimentais buvo siekiama geriau suprasti tarpmolekulinį vandenilinį ryšį analizuojant chloroacetilacetono bei trifluoroacetilacetono molekulių kompleksus su vandeniu. Tarpmolekulinio ryšio susidarymas neišvengiamai paveikia molekulės struktūrą, todėl chloroacetilacetono ar trifluoroacetilacetono molekulėms jungiantis su vandeniu bei registruojant jų spektrus, galima gauti daugiau informacijos apie optimalią molekulės geometriją bei protono tuneliavimo procesą.

Galimi įvairūs acetilacetono molekulės izomerai gaunami tik išardant tarpatominius ryšius, paveikus molekulę ultravioletine spinduliuote. Dujų būsenoje  $\pi$ - $\pi^*$  elektroniniai šuoliai dažniausiai reiškia molekulės fragmentaciją. Tačiau žemos temperatūros matricose yra įmanoma išvengti šio reiškinio ir stebėti fotoizomerizaciją. OH, CH<sub>3</sub>CO ir CH<sub>3</sub>COH grupės sukantis aplink C-O, C-C ir C=C ryšius enol tautomere, galima gauti septynis skirtingus konformerus. Šie konformerai turi lokalius potencinės energijos minimumus [23]. Tai patvirtinama ir vykdant fotoizomerizacijos eksperimentus su azoto ir inertinių dujų matricose izoliuotomis acetilacetono molekulėmis. Vidinis vandenilinis ryšys nutraukiamas, molekulę paveikus ultravioletine spinduliuote, ir infraraudonosios sugerties spektruose galima matyti skirtingų konformerų spektrines juostas. Šis konformerai turi didesnę energiją nei enol struktūros molekulė ir dujinėje ar skystoje būsenose nėra stebimi.

Mažiausios energijos arba nepakitęs enol konformerai yra vadinami CCC, kur C reiškia *cis* (lot. – toje pačioje pusėje) o raidžių eiliškumas atitinka atomų grupių pozicijas C-C, C=C, and C-O ryšių atžvilgiu. Jei grupės keičia savo erdvinę poziciją sukdamosis aplink vieną iš šių ryšių, molekulės konformerai žymimi raide T pagal *trans* (lot. – priešingoje pusėje). Taigi CTC konformerai suformuojamas OH ir CH<sub>3</sub> grupėms apsikeičiant vietomis C=C ryšio atžvilgiu, o TTC konformerui reikalingas papildomas C=O ir CH<sub>3</sub> grupių posūkis aplink C-C ryšį. Dažnai galima išskirti konformerų poras, kuriose vieną molekulę galima gauti iš kitos OH vandeniliui tuneliuojant per rotacinį barjerą. Lengvesnių elementų matricose yra didelė tikimybė stebėti mažesnės energijos



konformerą iš tokios poros, iškart nusodinus bandinį arba po tam tikro laiko, įvykus tuneliavimui. Bet kuriuo atveju, vidinis vandenilinis ryšys yra nutraukiamas ir vandenilis iš OH grupės atsisuka arba į metilo grupę, arba į  $\alpha$ -vandenilį ( $R_2$  grupė 1 pav). Jei atomai iš kurios nors grupės keičiami kitais, konformero struktūra ir energija yra neišvengiamai paveikiama. Nemažai analizuota acetilacetono molekulės fotoizomerizacija, o trifluoroacetilacetono ir ypač chloroacetilacetono atveju šis procesas dar nėra gerai ištirtas [9], [11], [23].

### 1.3 Virpesinė molekulių spektrometrija

Molekulių tyrimams naudojami spektrometriniai metodai [24] gali būti įvairūs, tačiau visi jie remiasi medžiagos sąveika su elektromagnetinėmis bangomis. Informacija gaunama iš medžiagos atsako į žadinančią šviesą – spektro, kurio juostų padėtis ir forma priklauso nuo molekulių tipo bei molekules tarpusavyje rišančių jėgų bei įvairių sistemoje vykstančių dinaminių procesų. Pagal klasikinės fizikos dėsnius, medžiagoje esantys periodiškai osciliuojantys dipoliai gali sugerti ar spinduliuoti šviesą, kurios dažnis atitinka dipolių osciliacijos dažnį. Šviesos ir medžiagos sąveika vis dėlto dažniau yra aprašoma remiantis kvantinės fizikos principais. Molekulės turi apibrėžtus energijos lygmenis ir gali sugerti fotonus, kurių energija atitinka tarpą tarp šių lygmenų.

Po sužadavimo, molekulė relaksuoja į žemiausios energijos būseną išspinduliuodama tokios pačios arba pakitusios energijos kvantą. Gali būti registruojami sugerties, spinduliavimo ar sklaidos spektrai, priklausomai nuo tiriamosios medžiagos savybių, eksperimento apribojimų bei ieškomos informacijos. Žadinančios elektromagnetinės bangos energija parenkama pagal tai, koku būdu norima sužadinti molekulę, tai yra kokią informaciją norima gauti. Daugiausia energijos reikia pakeisti vidinei branduolio struktūrai, todėl čia naudojamos didžiausios energijos gama dalelės. Elektronų debesėlių persiskirstymas reikalauja mažiau energijos – šį procesą galima sukelti, pasitelkus ultravioletinę ar regimojo spektro spinduliuotę. Molekulių struktūrai nustatyti geriausiai tinka branduolių virpesiai, sužadinami infraraudonąja spinduliuote. Rotacinė spektrometrija, naudojanti mikrobangas, suteikia informacijos apie molekulės sukimąsi. Ramano sklaida [25] suteikia daug informacijos apie molekules, ir gali būti naudojama tiek jų virpesiams, tiek sukimuisi analizuoti. Problema čia yra mažas signalo intensyvumas, kurį didina tokie metodai kaip KARS (koherentinė antistoksinė Ramano sklaida) ir PSRS (paviršiaus sustiprinta Ramano sklaida). Duomenis apie molekulės rotacijas taip pat galima gauti iš virpesinio spektro maksimumų smulkiosios struktūros.

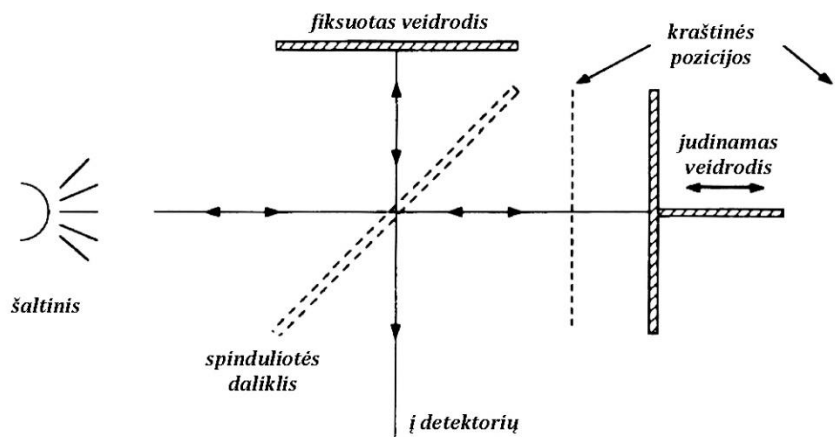
Infraraudonosios sugerties spektrometrijoje svarbus reikalavimas yra molekulės dipolinio momento pakitimas. Registruojami sugerties, o ne spinduliavimo spektrai, nes tokiu atveju nereikia sistemos pervesti į aukštesnį virpesinį lygmenį terminės aktyvacijos būdu ir taip rizikuoti molekulės disociacija. Gauto spektro pagrindiniai parametrai yra juostos padėtis – dažniausiai aprašoma bangos skaičiumi, juostos intensyvumas bei juostos išplatėjimas. Juostos padėtis yra susijusi su tarpu tarp energijos lygmenų, todėl yra pagrindinis parametras, norint atlikti spektro kokybinę analizę – pagal iš anksčiau žinomus ar specialiai apskaičiuotus molekulės virpesinius dažnius, galima pasakyti, kokia medžiaga tiriamą.

Vykstant molekuliniam virpesiui, branduoliai periodiškai keičia savo padėtį erdvėje (masės centro padėtis išlieka pastovi). Vienas tokio virpesio pavyzdys yra dviatomės molekulės valentinis virpesys – čia periodiškai kinta tarpatominis atstumas. Infraraudonoji spinduliuotė nesugerama, kai dipolinis momentas nesikeičia – pavyzdžiui, homobranduolinėse O<sub>2</sub> ar N<sub>2</sub> molekulėse, nes jose vyksta tik vienas virpesys palei ašį, jungiančią du branduolius. Kadangi šie branduoliai yra identiški, molekulės dipolinis momentas nekinta.

#### 1.4 Furjė vaizdavimo spektrometrija

Tiriant branduolių virpesius molekulių sistemose, svarbiausia yra bangos skaičiaus verčių sritis tarp 4000 cm<sup>-1</sup> ir 200 cm<sup>-1</sup> [24]. Ši sritis vadinama vidurine infraraudonąja (MIR, *mid-infrared*), joje dažniausiai ir registruojami molekulių spektrai. Tačiau kai kurie virpesiai gali turėti spektrines juostas tolimojoje infraraudonojoje srityje (FIR, *far-infrared*) – tarpe nuo 200 cm<sup>-1</sup> iki 10 cm<sup>-1</sup> (tai molekulių vidiniai sukamieji virpesiai, lengvų molekulių sukimasis, molekulių kristalinės gardelės virpesiai) – artimojoje infraraudonojoje srityje (NIR, *near-infrared*) – nuo 10000 cm<sup>-1</sup> iki 4000 cm<sup>-1</sup> (virpesių virštoniai ir sudėtiniai dažniai).

Spektro registravimo prietaisams yra reikalingas spinduliuotės šaltinis, būdas spinduliuotei išskleisti į spektrą ir detektorius. Spinduliuotės skleidimas į spektrą pirmiausia buvo vykdomas erdvėje (dispersiniai spektrometrai), o paskui – laike (Furjė transformacijos infraraudonieji spektrometrai). Pirmos kartos dispersiniai spektrometrai naudojo prizmes, kurių lūžio rodiklis skirtingiems spinduliams priklauso nuo jų bangos ilgio. Paskui dispersijai buvo pradėtas naudoti difrakcijos reiškinys, spindulio kelyje statoma gardelė išskleisdavo bangas skirtingais kampais. Tačiau tokie eksperimentai buvo nepatogūs dėl didelių laiko sąnaudų.



3 pav. FTIR spektrometro (Maikelsono interferometro) schema

Dabar daugiausiai, bent IR spektrometrijoje, naudojamas spinduliuotės skleidimas laike, kurį atlieka Furjė interferometrai. Jų pagrindinis pranašumas – greitas matavimas, nes visų dažnių spinduliuotė yra registruojama vienu metu, kitaip nei dispersinių spektrometrų, kur kiekvieno bangos ilgio spinduliuotė registruojama viena po kitos. Furjė vaizdavimo Ramano spektrometruose naudojama artimosios infraraudonosios srities spinduliuotė duoda daug silpnesnius signalus. Kita vertus, taip ženkliai sumažinama fluorescencijos dalis registruojamame spektre.

Furjė vaizdavimo spektrometrų principas – panaudojant interferometrą (dažniausiai Maikelsono tipo), užregistruoti interferogramą ir tada pritaikyti Furjė vaizdavimą spektrui gauti. Interferometras (3 pav.) susideda iš spinduliuotės daliklio, į kurį ateina IR šviesa iš šaltinio, dviejų veidrodžių ir detektoriaus.

Spindulių pluoštui iš šaltinio atėjus iki daliklio, viena jo dalis praeina tiesiai, o kita yra atspindima. Atspindėta šviesa keliauja iki fiksuoto veidrodžio, praleista – iki judančio. Judančio veidrodžio pozicija kontroliuojama He-Ne lazeriu. Spinduliai ateina iš to paties šaltinio ir turi optinių kelių skirtumą  $\delta$ , priklausantį nuo veidrodžių pozicijos, todėl jie interferuoja. Ši interferencija gali būti tarp konstruktyvios ir visiškai destruktivos. Gavus interferogramą, toliau atliekama Furjė transformacija, kuri ją paverčia į spektrą – intensyvumo priklausomybę nuo bangos ilgio (ar bangos dažnio, ar skaičiaus). Tai ir yra didžiausias metodo privalumas, lyginant su dispersiniais spektrometrais – FTIR detektorius registruoja iš karto visus bangos ilgius.

Registruojant spektrą, bandinys statomas prieš detektorių. FTIR spektrometrai naudoja tik vieną spindulį, dėl to, prieš registruojant bandinio spektrą, būtina užregistruoti foninį. Rezultate gauname santykį, kuris neapima šaltinio, daliklio charakteristikų, oro ( $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$  garų) sugerties, ir detektoriaus jautrio skirtingiems bangos ilgiams.

## 1.5 Žemų temperatūrų spektrometrija – matricinė izoliacija

Eksperimentinėje spektrometrijoje tiriamas bandinys yra ne viena izoliuota molekulė, o jų sistema, kurioje dalelėms įtaką daro skirtinga lokali aplinka, įvairaus stiprumo ryšiai, stiprus šiluminis judėjimas, besiformuojantys molekuliniai kompleksai. Dėl to spektras tampa sunkiai analizuojamas, o galimas spektrinių juostų išplatėjimas ir persiklojimas reiškia naudingos struktūrinės informacijos praradimą. Vidinės molekulių struktūros tyrimai reikalauja eksperimentinių metodų, kurių pagalba spektras priartėtų prie „vienos dalelės“ spektro, būtų eliminuojamos nereikalingos tarpmolekulinės sąveikos. Pirmas intuityvus sprendimas – pasiekti žemą bandinio temperatūrą. Geriausi rezultatai gaunami kombinuojant infraraudonąją spektrometriją su matricinės izoliacijos metodu.

Šis metodas remiasi mažos koncentracijos tiriamos medžiagos molekulių izoliavimu žemos temperatūros kietoje matricoje. Matrica parenkama taip, kad nereaguotų ir kuo mažiau sąveikautų su bandinio molekulėmis. Tai gali būti inertinės dujos, azotas, vandenilis, anglies dioksidas, t.t. Izolavus molekules, nestebima sąveiką nei tarp pačių tiriamų dalelių, nei tarp jų ir matricos dujų molekulių. Tai leidžia tirti nestabilius junginius – iš pradžių matricinė izoliacija ir buvo panaudojama laisvųjų radikalų stabilizacijai [27]. Atominės ir homobranduolinės dujos nesugeria spinduliuotės infraraudonojoje ir regimojoje spektro srityse, o kartu ir leidžia gauti geresnę spektrinę skyrą nei užšaldyti tirpikliai.

Molekules, kurioms aplinka nedaro įtakos, galima būtų stebėti ir praretintose dujose, tačiau tokiu atveju matome daug juostų dėl šuolių tarp rotacinių-virpesinių lygmenų, nes pačios molekulės gali laisvai sukis apie tris inercijos ašis. Taip pat, esant aukštai temperatūrai, galimi šuoliai iš aukštesnių virpesinių lygmenų. Sumažinus bandinio temperatūrą, eliminuojamos šios „karštosios“ juostos, o pagrindinės juostos susiaurėja ir nebepersikloja.

Žemos temperatūros aplinka taip pat leidžia stebėti tam tikrus dinامينius procesus, kurių sparta aukštesnėje temperatūroje būtų per didelė. Nors idealiu atveju tiriamosios molekulės yra visiškai izoliuotos viena nuo kitos, tačiau palengva keliant temperatūrą, galima priversti bandinio molekules difunduoti matricoje. Tam tikrais intervalais registruojant bandinio spektrus, galima daryti išvadas apie įvykusias reakcijas, jų tarpinius produktus, besiformuojančius molekulinis asociatus.

Vienas iš metodo trūkumų yra apribotas bandinių pasirinkimas dėl paruošimo garinant medžiagą. Tiriamos molekulės garavimo metu turėtų nepakeisti savo struktūros, tarp jų neturi įvykti jokios reakcijos, kurių rezultatas būtų naujo tipo molekulės. Taip pat negali vykti disociacija į mažesnes daleles – tai sunkiai pasiekama vykdant eksperimentus su didelėmis biologinėmis molekulėmis. Problemų iškyla ir dirbant su medžiagomis, kurių sočiųjų garų slėgis yra nedidelis

(pavyzdžiui, metalais) [27]. Norint jų molekules sumaišyti su dujomis, reikia taikyti specialius metodus. Kitos molekulės gali būti susintetintos *in situ* difuzijos būdu, per kontroliuojamas chemines reakcijas, lazerinę abliaciją ar bet kokio išgarinamo reagento fotolizę.

Dėl matricos efekto (silpnų, bet egzistuojančių van der Vaalso sąveikų tarp bandinio ir matricos dujų molekulių), vyksta infraraudonosios sugerties juostų poslinkis palyginus su laisvų pavienių molekulių spektrinėmis juostomis. Šio poslinkio kryptis priklauso nuo virpesių tipo ir matricos, kurioje izoliuotos tiriamosios molekulės. Aplinkos įtaka dažnai apibūdinama „narvo“ efektu, „narvas“ molekulei – kitos dalelės, tirpiklio, kietos matricos molekulės. Dažniausiai pastebimas poslinkis į mažesnių energijų pusę, tačiau kai kurie nevalentiniai virpesiai gali slinkti ir į mėlynąją spektro pusę – tai ypač pastebima neono matricioje.

Kai kurioms problemoms išspręsti gali būti panaudojamas papildomas elektromagnetinės spinduliuotės poveikis bandinio paruošimo metu arba jau nusodinus matricią. Tada molekulėje gali vykti tokios fotocheminės reakcijos kaip fragmentacija, jonizacija, izomerizacija. Taip pat reiktų paminėti, kad polinės medžiagos gali suformuoti dimerus ar net aukštesnės eilės asociatus dar prieš jas sumaišant su matricinėmis dujomis. Galimas sprendimas yra dujinėje fazėje esančias analito molekules praleisti kaitinamu vamzdeliu – tai suteikia pakankamai energijos molekulių kompleksams disocijuoti į monomerus. Jei stebimas nepageidaujamų kompleksų formavimasis matricioje, geriausia išeitis yra matricos dujų ir bandinio medžiagos santykio didinimas.

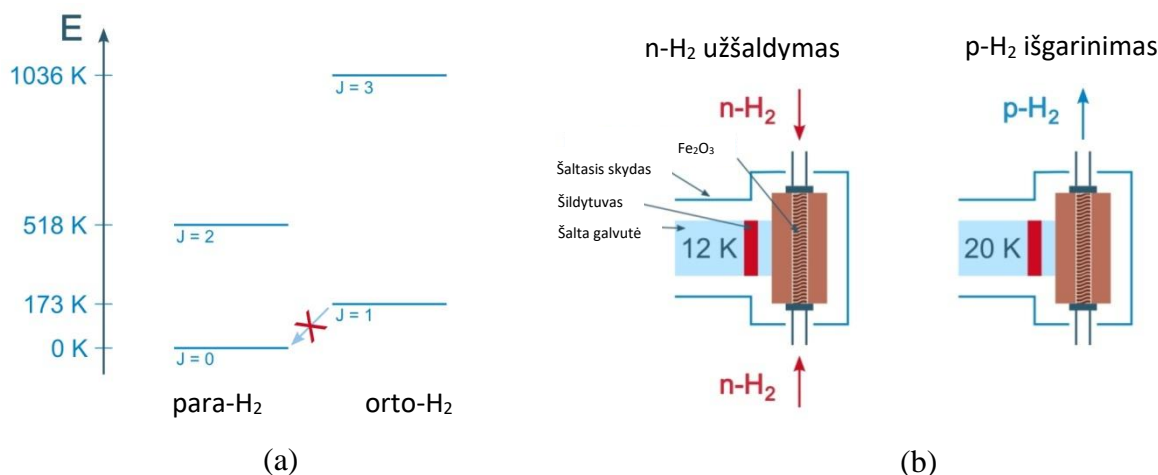
### 1.5.1. Matricinės dujos

Prieš eksperimentą vykdomas paruošimas apima bandinio garinimą bei gauto nedidelės koncentracijos bandinio dujų fazėje sumaišymą su matricinėmis dujomis. Visas mišinys yra nusodinamas ant žemos temperatūros paviršiaus (dažniausiai spektrinio langelio). Jo temperatūra priklauso nuo pasirinktos dujų matricos (4K – 20K). Temperatūra, kurios negalima viršyti yra nustatoma pagal dujų difuzijos temperatūrą (kuri yra maždaug pusė lydymosi temperatūros), nes virš šios ribos atsiradęs dujų molekulių judėjimas sudaro sąlygas didesnių molekulių kompleksų susiformavimui.

Dažniausiai naudojamos matricinės dujos – argonas bei azotas. Šios medžiagos yra pakankamai inertiškos, neturi sugerties spektro, kuris galėtų persikloti su jose izoliuotų medžiagų spektrais. Jos taip pat gan lengvai ir pigiai gaunamos skysto oro dalinės distiliacijos metodu [28]. Verta paminėti, kad nors abejos dujos yra inertiškos, azoto molekulės stipriau sąveikauja su tiriamosioms žemos temperatūros aplinkoje [30]. Vienas iš galimų azoto matricos efektų – modos, kurios buvo išsigimusios argono matricioje, atsiskiria azote. Taip pat naudojamos kitos inertinės

dujos, pavyzdžiui – neonas, kriptonas, ksenonas. Yra naudojamos vandenilio, ir ypač para-vandenilio matricos, tačiau jos reikalauja ypač žemų temperatūrų (žemesnių nei 4K). Anglies monoksidas sugeria infraraudonąją spinduliuotę, tačiau jo reakingumas nedaug didesnis nei azoto, ir dažnai panaudojamas. Izoliuojant bandinius anglies monoksido, buvo detektuota nemažai metalo karbonilo junginių. Metanas ir kiti alkanai buvo naudojami dėl mažo cheminio reakingumo (dėl stiprių ryšių ir mažo poliariškumo). Nuo penkių iki aštuonių anglies atomų turinčių grandinių alkanai buvo naudojami organinėje matricinėje izoliacijoje, nes užšąla prie 77 K temperatūros (užtenka skysto N<sub>2</sub> temperatūros). Dar rečiau buvo naudojami deguonis, fluoras, chloras – deguonis buvo pasitelkta oksidacijos reakcijoms analizuoti – bei CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> ir CCl<sub>4</sub> – buvo naudojami ten, kur reikėdavo aukštesnių temperatūrų matricių.

Para-vandenilio matricą paruošti yra sunkiau, tačiau ji turi nemažai pranašumų palyginus su kitomis. Čia *para* nurodo molekulės branduolių pilnutinio sukinių vertę. Pilnas branduolių sukiny vandenilio molekulei gali įgyti vertes  $I = 0$  arba 1. Molekulės su žemesne verte vadinamos ‘para’, o aukštesne - ‘orto’ vandeniliu (4 pav). Žemose temperatūrose, para-vandenilis yra stabilesnė molekulės būseną, tačiau įprastose santykis yra lygus  $n_o:n_p = 3:1$ , dėl tris kartus išsigimusios orto būsenos (trys projekcijos vertės  $M_I = 0, \pm 1$ , kai  $I = 1$ ). Pagrindiniai para-vandenilio privalumai yra „minkšta“ matricos struktūra, nes čia vandenilio molekulės atsiduria toli viena nuo kitos, o gardelėje esančios molekulės virpesys yra didelės amplitudės. Dėl šios priežasties lengva į matricą įdėti bandinio molekules. Dar vienas privalumas yra labai silpna sąveika dėl nulinės sukinių vertės – vandenilio molekulės neturi nei dipolinio elektrinio, nei magnetinio momentų [31].



4 pav. Energijos lygmenys orto ir para-vandeniliui ir orto-para konversijos sistemos schema [32]

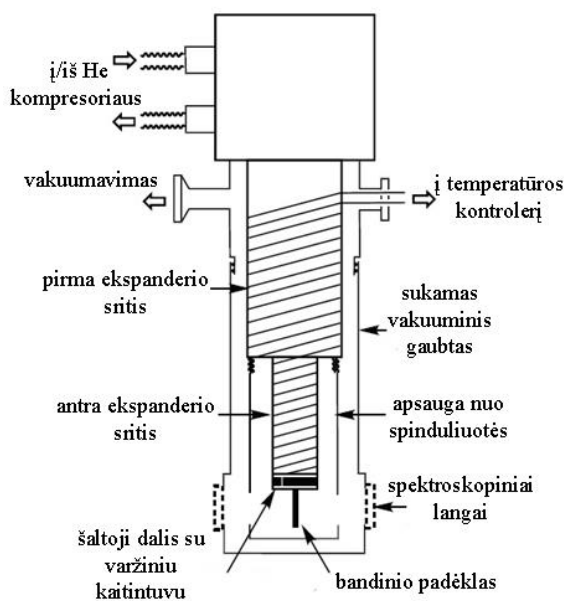
Kad gautume para-vandenilį, reikalinga konversijos sistema, nes normaliomis sąlygomis branduolio sukinių pokytis yra draudžiamas procesas. Orto-para konversija atliekama žemoje temperatūroje (T

< 20 K) skystą vandenilį talpinant į konversijos elementą su paramagnetiniu katalizatoriumi (pavyzdžiui,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ar retųjų žemių metalais). Žemos temperatūros užtikrina, kad užpildytas tik žemiausios energijos para-vandenilio rotacinis lygmuo, o katalizatorius leidžia pakeisti sukinių vertę iš orto į para-vandenilio. Užšaldymo metodas pavaizduotas 4 (b) pav. Čia, į žemos temperatūros sistemą suleidus norimą kiekį normalaus vandenilio, temperatūrą lėtai keliama iki 20 K. Tada vandenilis išgaruoja iš katalizatoriaus para būsenoje.

### 1.5.2 Eksperimentas

Žemoms temperatūroms pasiekti dažniausiai naudojamas uždaro ciklo kriostatas. Dviejų pakopų kriostatai pasiekia 7–8 K temperatūrą, naujesnės kartos trijų pakopų kriostatai dar žemesnę temperatūrą. Kriostatą sudaro kompresorius ir ekspanderis, sujungti dviem aukšto slėgio plieniniais vamzdeliais. Pasiiekti žemas temperatūras naudojamas helis – trečiosios dujų išplėtimo zonos srities gale yra pati šalčiausia zona. Čia, naudojant specialias medžiagas, įmanoma pasiekti 2,5 K temperatūrą.

Varžinis kaitintuvas prie šaltosios dalies reikalingas vykdant atkaitinimo eksperimentus arba sodinimo metu, jei nenorime medžiagos sodinti pačioje žemiausioje pasiekiamoje temperatūroje. Valdant kaitintuvą per išorinį prietaisą, nustatoma norima temperatūra ir paleidžiama srovė. Kartu su varžiniu kaitintuvu, kriostate taip pat yra termopora ar silicio diodas, matuojantys temperatūrą. Du tokie elementai gali būti naudojami matuoti temperatūrą tiesiai bandinyje, nes šaltosios dalies temperatūra visada yra šiek tiek mažesnė.



5 pav. Kriostatas

Vakuuminis gaubtas skirtas izoliuoti žemos temperatūros įrangą nuo kambario temperatūros aplinkos. Tai apsaugo nuo šiluminės energijos perdavimo molekulių susidūrimo metu, kuris neleistų atšaldyti sistemos iki reikiamos temperatūros. Be to, antrąją ekspanderio sritį supa apsauginis radiacinis gaubtas, kuris neleidžia vykti spinduliniam šiluminės energijos perdavimui. Vakuumas taip pat reikalingas tam, kad bandinys nebūtų užterštas.

Eksperimentą galima padalinti į du etapus – bandinio nusodinimą ir spektro registravimą. Pirmiausia, purkštukas atsukamas į spektrinį langelį, kuris yra nedideliu atstumu nuo jo – taip, kad dujų mišinys nusėdamas ant langelio pasiskirstytų pakankamai tolygiai. Spektro registravimo metu gaubtas atsukamas taip, kad spinduliuotė galėtų praeiti pro langelį į detektorius. Eksperimento pabaigoje bandinys nugarinamas nuo langelio ir išvakuumuojamas.

Spektrinis langelis, ant kurio sodinamas bandinys, turi praleisti eksperimente naudojamą spinduliuotę. IR atveju tinkamiausia medžiaga yra deimantas, o jo pigesnė alternatyva – cezio jodidas. Kitaip nei natrio chloridas ar kalio bromidas, CsI nėra trapus ir nėra pažeidžiamas dėl nuolatinio temperatūros kitimo.

## 1.6 Molekulių modeliavimas kvantinės chemijos metodais

Eksperimento metu užregistruotuose spektruose stebimas juostas galima priskirti molekulėje vykstantiems virpesiams pasitelkus teorinį modeliavimą. Tai vykdoma kvantinės chemijos metodais apskaičiuojant įvairias sistemos statines (struktūrines) ar dinamines savybes [33]. Viena iš svarbiausių molekulės statinių savybių yra elektroninio apvalkalo struktūra, nuo jos priklauso molekulės stabilumas. Elektronų pasiskirstymas taip pat svarbus kitiems parametrams, pavyzdžiui, medžiagos laidumui, aprašyti. Statiniams parametrams nustatyti užtenka tik žinių apie žemiausios energijos elektronines būsenas. Dinaminės savybės – sužadintų molekulių spektrai, leistini šuoliai tarp elektroninių, roto-virpesinių lygmenų. Tam jau reikia informacijos apie sužadintas būsenas, o kartais ir jų kitimą laike.

Molekulių struktūros modeliavimui galima taikyti tris metodikas – molekulių mechaniką, *ab initio*, tankio funkcionalo metodus. Molekulių mechanika naudojama aprašyti didelėms molekulinėms sistemoms, tačiau nėra tinkama perėjus prie molekulinės skalės. Čia pasitelkiami kiti metodai. Be virpesinių dažnių apskaičiavimo, kvantinės chemijos metodais galima rasti ir kitus spektrometrinius dydžius, tikimiausią molekulių ar molekulių kompleksų geometriją, sistemos energiją, krūvio pasiskirstymą, dipolinius ir aukštesnius multipolinius momentus, susidūrimo su kitomis dalelėmis skerspjūvio plotus.



### 1.6.1 *Ab initio* metodai

*Ab initio* (lot. – „nuo pradžių“) remiasi pagrindinėmis kvantinės mechanikos lygtimis bei konstantomis. Molekulės branduolių bei elektronų elgesys aprašomas Šriodingerio lygtimi, kurios sprendimą didesnių dalelių sistemoms galima supaprastinti taikant įvairius artinius. Vienas iš jų – Borno ir Openheimerio artinys, kuriame branduolio masė laikoma be galo daug kartų didesne už elektrono. Dėl šios prielaidos galime iš sistemos aprašymo eliminuoti branduolių judėjimą ir aprašyti elektronus, judančius stacionarių branduolių kuriamame elektrostatiame lauke [34]. Tokiu atveju galima atskirti branduolinę ir elektroninę bangines funkcijas ir parodyti, kad elektronų energija priklauso nuo branduolio koordinačių kaip nuo parametrų. Dėl šios priežasties Borno ir Openheimerio metodas sudaro sąlygas rasti stabiliausią molekulių geometrinę išsidėstymą (stabiliausios sistemos radimas tampa ekvivalentus sistemos energijos minimumo apskaičiavimui). Energijos minimumuose (duobėse) esančių molekulių virpesius galima aprašyti harmoniniu artiniu, kur elektronų banginė funkcija priklauso nuo vidinių branduolių koordinačių.

Borno ir Openheimerio artinys pritaikomas aprašant vienelektrones daleles, tačiau didesnių sistemų aprašymui reikalingi tolesnis supaprastinimai. Jei apytikslis atskyrimas yra neįmanomas, daugelio kūnų sistema gali būti priartinama prie vienos pseudo-dalelės aprašant vidutinę sąveiką. Tai vadinama Hartri-Foko artiniu. Hartri pasiūlė metodą Šriodingerio lygčiai spręsti, padarant prielaidą, kad vienas elektronas jaučia visų kitų elektronų potencialinį lauką [36]. Taip dėl eliminuojamos specifinės tarpelektroninės sąveikos suprastėja molekulių energijos apskaičiavimo tikslumas, tačiau šis žingsnis yra pagrindas daugeliui tikslesnių skaičiavimų.

Dirakas ir Heizenbergas pasiūlė elektrono banginės funkcijos asimetriškumo sąlygą, patenkinančią Pauli draudimo principą. Dėl šios sąlygos dalelės žemiausios energijos būseną yra aprašoma kaip viendalelinių būsenų (Sleiterio) determinantas – jame sukeitus dvi eilutes ar stulpelius vietomis, determinanto ženklas pasikeičia, o esant dviems identiškoms eilutėms ar stulpeliams, jis tampa lygus nuliui. Sistemoje esant trimis ar daugiau elektronų, asimetrinė banginė funkcija per Sleiterio determinantą yra užrašoma taip:

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (1.6.1)$$

kur  $\varphi_i(j)$  yra vienelektronė banginė funkcija. Pritaikius Sleiterio determinantą Hartrio metodui, buvo išvestas Hartrio-Foko artinys. Čia elektrono banginei funkcijai aprašyti naudojami Kulono ir kaitos operatoriai. Kulono integralas gali būti interpretuojamas pagal klasikinę mechaniką – jis aprašo elektrostatinę sąveiką tarp dviejų elektronų, charakterizuojamų pagal jų tikimybės tankį. Kaitos integralas yra kvantinės prigimties ir kyla iš banginės funkcijos asimetriškumo kaitos operatoriaus atžvilgiu sąlygos. Šis narys aprašo persiklojimą tarp orbitalių ir jų tarpusavio trauką.

Hartrio-Foko lygtis dažnai dar vadinama SCF (*self consistent field*, suderintino lauko) metodu. Tokiu atveju iš pradžių yra surenkama informacija apie analizuojamąją sistemą – branduolių koordinatės bei krūviai, elektronų skaičius ir pradinės molekulinės orbitalės. Tada, pasinaudojant pradinėmis orbitalėmis, apskaičiuojami dviejų elektronų operatoriai Foko matricai surasti ir taip gaunamos tikrinės elektronų funkcijos bei energijos vertės. Uždavinys sprendžiamas taikant variacinio skaičiavimo metodą. Jo esmė yra gautas molekulinės orbitales palyginti su pradinėmis orbitalėmis – jei skirtumas mažesnis už tam tikrą nustatytą slenkstinę vertę, rezultatai priimami kaip tikrinės funkcijos. Jei skirtumas didesnis, vėl pakartojamas tas pats procesas, tik apskaičiuotos orbitalės dabar imamos kaip pradinės. Hartrio-Foko artinys yra tikslinamas įvairiais būdais, trikdžių teorijos, suderintų klasterių (*coupled cluster*) metodais.

## 1.6.2 Tankio funkcionalo (DFT) metodai

DFT remiasi įrodymu, kad žemiausios energijos elektroninė būseną yra pilnai aprašoma elektroniniu tankiu  $\rho(r)$ , ir DFT teoriniai skaičiavimai pagrįsti šio tankio ieškojimu. Funkcionalas (čia nurodomas laužtiniais skliaustais) yra matematinė operacija, priklausanti ne tik nuo funkcijos vertės viename taške, bet ir jos elgesio visame duotame intervale. Banginė funkcija ir elektroninis tankis yra funkcijos, o energija, priklausanti nuo jų, yra funkcionalas. Tankio funkcionalo metodo vystymosi pradžioje buvo bandyta išreikšti visus energijos komponentus kaip elektroninio tankio funkcionalą, tačiau šie metodai buvo netikslūs ir buvo nuolat grįžtama prie banginės funkcijos ieškojimu pagrįstų metodų [35]. Tinkamą pataisymą pasiūlė Konas ir Šamas – jie teigė, kad elektronų kinetinė energija turėtų būti apskaičiuojama iš pagalbinių orbitalių rinkinio, reprezentuojančio elektronų tankį. Tokiu atveju lieka nežinoma tik mainų-koreliacijos energija, kurios vertė yra palyginus nedidelė. Paprasčiausias DFT modelis yra LDA (*local density approximation*, vietinio tankio artinys), kuriame daroma prielaida, kad elektroninis tankis – lėtai kintantis dydis [36]. Tokiu atveju mainų-koreliacijos energija yra apskaičiuojama naudojant formules, išvestas vienalyčiam

elektroniniam tankiui. Yra ir sudėtingesnių metodų, kurie tiksliau apskaičiuoja šią energijos dalį. DFT pagrįsti skaičiavimai yra panašūs į Hartrio-Foko metodą, tačiau jais gaunami tikslesni rezultatai.

Kono-Šamo teorijos pagrindinė idėja yra skelti kinetinę energiją į dvi dalis – tiksliai suskaičiuojamą ir pataisinę, įtraukiamą į mainų-koreliacinį funkcionalą. Tiksliai apskaičiuojant pirmąją energijos dalį, daroma prielaida, kad elektronai nesąveikauja tarpusavyje. Tai panašu į Hartrio-Foko teoriją, kurioje orbitalių banginės funkcijos aprašo nesąveikaujančius elektronus. DFT teorijoje elektronų tankį, kaip ir molekulinės orbitales Hartrio-Foko teorijoje, galima apskaičiuoti pasinaudojus variaciniu principu. Pilna DFT energija užrašoma taip:

$$E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_{NE}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.6.2)$$

čia  $T[\rho]$  – kinetinė energija,  $E_{NE}$  – traukos tarp branduolių ir elektronų narys,  $J$  – Kulono narys ir  $E_{XC}$  – nežinomos išraiškos mainų-koreliacijos narys [34]. Jis aprašo ne tik kvantmechaninius mainų ir koreliacijos reiškinius, bet taip pat ir pataisą dėl klasikinės tarpusavio sąveikos energijos bei nesąveikaujančių elektronų ir realios sistemų kinetinių energijų skirtumą.

Egzistuoja įvairūs teoriškai išvesti ir empiriniai DFT metodai, kurių tikslumas iš esmės priklauso nuo bazinių funkcijų ir funkcionalo pasirinkimo. Vietinio tankio metodas remiasi vien tik elektronų tankio funkcija. Sudėtingesniuose ir tikslesniuose skaičiavimuose naudojamas elektronų tankis ir jo gradientas arba hibridiniai metodai, jungiantys funkcionalus su kitais Hartrio-Foko teoriją naudojančiais metodais.

### 1.6.3 Bazinės funkcijos

Bazinių funkcijų rinkinys – matematinės funkcijos, kuriomis galima išskleisti nežinomąją, pavyzdžiui, molekulinės orbitalės banginę funkciją. Šio sprendimo didžiausias trūkumas – funkcijų rinkinį galima laikyti pilnu tik tada, kai funkcijų skaičius yra begalinis. Naudojant baigtinį skaičių funkcijų, neišvengiamai prarandame dalį informacijos. Molekulinių orbitalių atveju taip aprašomos tik tam tikros jų dedamosios, kurių kryptys priklauso nuo pasirinktų bazinių funkcijų.

Taip pat skaičiavimų rezultatams įtaką daro ir bazinių funkcijų tipas – pasirinkus vieną tinkamą funkciją, gerai aprašančią nežinomąją, sumažinamas bazinių funkcijų rinkinio dydis ir gaunamas pakankamai tikslus rezultatas. Akivaizdu, kad kompiuteriniam modeliavimui mažesni rinkiniai yra tinkamesni dėl mažesnių laiko sąnaudų.

Dažniausiai naudojamos bazinės funkcijos – Gauso orbitalės (GTO) ir Sleiterio orbitalės (STO) [25]. Pastarosios yra panašios į vandenilines atominės orbitales, jų forma polinėje koordinačių sistemoje aprašoma (1.6.3) lygtimi.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1} \exp(-\zeta r), \quad (1.6.3)$$

čia  $N$  – normavimo konstanta,  $Y_{l,m}$  – sferinės harmoninės funkcijos. Eksponentinė priklausomybė nuo atstumo tarp branduolio iki elektrono atitinka vandenilio orbitalių aprašymą. Didžiausia problema yra tai, kad trijų ar keturių centrų dvielektronės sistemos integralai negali būti išsprendžiami analitiškai. Todėl STO dažniausiai naudojamos tiksliai aprašyti elektronų pasiskirstymą vienatominėse ir dviatominėse sistemose, tačiau tampa nebetinkamos bent kiek didesnėms molekulinėms sistemoms. Vietoje jų dažnai naudojamos aproksimuojančios Gauso orbitalės, kurių išraiškos polinėje ir Dekarto koordinačių sistemose gali būti užrašomos taip:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l} \exp(-\zeta r^2), \quad (1.6.4)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z} \exp(-\zeta r^2). \quad (1.6.5)$$

Pagrindinis privalumas – Gauso pasiskirstymų su skirtingomis maksimumo pozicijomis bendras rezultatas taip pat yra Gauso pasiskirstymas. Čia  $l_x, l_y, l_z$  suma nustato orbitalės tipą. Sferinėmis funkcijomis aprašyta  $d$ -tipo GTO turi penkis narius ( $Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$ ) bet Dekarto koordinačių sistemoje jų atsiranda šeši ( $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ ). Šios šešios funkcijos gali būti paverstos penkiomis sferinėmis  $d$ -funkcijomis ir viena papildoma  $s$ -funkcija ( $x^2 + y^2 + z^2$ ). Kai analizuojamoje sistemoje yra daug  $d$ -funkcijų (arba aukštesnio judesio kiekio momento funkcijų), toks sferinių funkcijų pritaikymas skaičiavimus ženkliai supaprastina. Be to, naudojant tik sferines funkcijas sumažinamos problemos dėl didelių bazinių funkcijų rinkinių tiesinės priklausomybės.

Yra keli pagrindiniai bazinių funkcijų skaičiavimuose naudojami žymėjimai.  $STO-nG$  bazinių funkcijų rinkiniai nurodo Sleiterio orbitales, aproksimuojamas skaičiumi  $n$  Gauso orbitalių [34]. Buvo išsiaiškinta, kad geriausi rezultatai pasiekiami, kai  $n = 3$ .  $STO-3G$  yra minimalus bazinių funkcijų rinkinys, kiekvienai orbitalei yra priskiriama tik viena bazinė funkcija, o kiekvieną Sleiterio orbitalę atitinka trys Gauso orbitalės.

$k-nlmG$  bazinių funkcijų rinkiniai yra padalinto valentingumo tipo, čia  $k$  nurodo kiek Gauso orbitalių aprašo vidines orbitales, o  $nlm$  – į kiek funkcijų yra padalintos valentinės orbitalės bei kiek Gauso orbitalių jas aprašo. Vertės, rašomos prieš  $G$ , nurodo  $s$ - ir  $p$ -funkcijas bazėje, o po  $G$  esančios

vertės aprašo poliariškumą. Šio tipo bazinių funkcijų rinkiniai naudoja tokią pačią eksponentę  $s$ - ir  $p$ - funkcijų aprašymui. Tai pagreitina skaičiavimus, bet sumažina tikslumą.

$3-21G$  – trys Gauso funkcijos aprašo vidines orbitales, o padalintieji bazinių funkcijų rinkiniai pasitelkia dvi atskiras grupes valentinių sluoksnių elektronų pasiskirstymo aprašymui. Šis rinkinys leidžia įtraukti valentinių orbitalių plėtimąsi ar traukimąsi priklausomai nuo kintančios molekulinės aplinkos. Vidines valentines orbitales aprašo dvi Gauso funkcijos, o išorines – viena. Atitinkamai apibūdinami ir  $6-31G$ ,  $6-311G$  metodai.

Kiekvieną bazinių funkcijų rinkinį gali papildyti difuzinės ir/ar poliarizacijos funkcijos. Difuzinės funkcijos dažniausiai yra  $s$ - ir  $p$ -funkcijų tipo ir žymimos + arba ++, rašomais prieš  $G$ . Pirmasis plusas nurodo vieną rinkinį difuzinių  $s$ - ir  $p$ -funkcijų sunkiuose atomuose, o antrasis – difuzinę  $s$ -funkciją vandenilio atomui. Poliarizacijos funkcijos nurodomos po  $G$ . Pavyzdžiui,  $6-311++G(2df, 2dp)$  užrašymas reiškia į tris dalis padalintas valentines orbitales su papildomomis funkcijomis: difuzinėmis  $sp$ -, dviem  $d$ - ir viena  $f$ -funkcija sunkiems atomams bei difuzine  $s$ -, dviem  $p$ - ir viena  $d$ -funkcija vandeniliui. Naudojant tik vieną poliarizacijos funkcijų rinkinį, bazę galima pažymėti žvaigždute.  $6-31G^*$  bazė yra identiška  $6-31G(d)$ , o  $6-31G^{**}$  –  $6-31G(d,p)$ .

## 2. Eksperimentinė dalis

### 2.1 Bandinių paruošimo metodika

Eksperimento metu buvo naudojamos dvi sistemos – viena iš jų molekulių kompleksų (Vilniaus universitete), kita – fotodinaminių procesų (Paris-Sud universitete) analizei. Pirmuoju atveju buvo ruošiami bandiniai su vandeniu, acetilacetono dariniais (chloroacetilacetonu bei trifluoroacetilacetonu) ir jų mišiniais argono matricioje. Bandinių paruošimas buvo atliekamas nedidelį kiekį medžiagų patalpinus į mėgintuvėlius ir prijungus juos prie vakuuminės sistemos. Bandiniai buvo išvalomi juos iš pradžių atšaldant skystu azotu, o paskui nereikalingas priemaišas išvakuuojant.

Išvalius visus eksperimentui reikalingus bandinius, vakuumavimas buvo nutraukiamas ir medžiagos įleidžiamos į talpą, skirtą galutiniam bandinio paruošimui. Šiame eksperimente dažniausiai naudojami medžiagų kiekiai buvo 1 mbar trifluoroacetilacetono ar chloroacetilacetono, 500 mbar matricinių dujų pakankamai molekulių izoliacijai užtikrinti ir 2-5 mbar vandens. Šis kiekis buvo keičiamas analizuojant spektrus tarp eksperimentų ir stebint spektrines molekulių kompleksų juostas. Tada galutinė talpa su sumaišytu bandiniu buvo izoliuojama nuo likusios vakuuminės sistemos dalies ir pradedamas nusodinimas ant spektrinio langelio. Atidarius adatinę sklendę, išeidamos dujų mišinio molekulės iškart kondensavosi ant CsI langelio, atšaldyto iki 9K temperatūros. Jo temperatūra dėl nusodinimo proceso pakildavo (tipiniame eksperimente padidėdavo 0,3 K), todėl prijungtu temperatūros kontrolieriu buvo stebima, kad šis pokytis nebūtų pernelyg didelis ir neprasidėtų molekulių difuzija matricioje.

Matricinių dujų ir tiriamųjų molekulių mišinio nusodinimas trukdavo apie valandą, nusodinimo greitis buvo valdomas adatine sklende, kurios plyšis buvo atidaromas 6,5 – 6,8  $\mu\text{m}$ . Optimalus nusodinimo laikas ir greitis buvo parenkami stebint langelio temperatūros kitimą eksperimento metu, bei vėliau iš spektrų, siekiant gauti kuo mažiau spinduliuotę sklaidantį bandinį. Temperatūra nusodinimo metu buvo palaikoma pastoviam intervale, apie 9 K.

Kristalizavusis matriciai, joje esančių molekulių dinamika buvo stipriai apribota, todėl spektruose matomi tik pačioje molekulėje vykstantys virpesiai arba sąveika tarp dviejų šalia esančių molekulių. Norint pamatyti aukštesnių eilių asociatus ar tam tikrų spektrinių juostų, kurios galėjo atsirasti dėl acetilacetono ir vandens molekulių kompleksų formavimosi, intensyvumo augimą, buvo užregistruoti spektrai ir aukštesnėse temperatūrose – 20 K, 25 K, 30 K. Keliant bandinio temperatūrą,

iš pradžių pajuda mažesnės molekulės, šiuo atveju vanduo. Pradedant formuotis dideliems kompleksams, tai yra, atsiradus plačioms spektrinėms juostoms, šildymas buvo nutraukiamas.

Antroji eksperimentinė sistema skyrėsi tuo, kad bandinys buvo laikomas (sumaišytas ar nusodintas) kelias dienas. Čia buvo maišomas tik chloroacetilacetonas (trifluoroacetilacetonas) ir matricinės dujos, medžiagų santykis – 1:1000. Nusodinimas ant spektrinio langelio taip pat kontroliuojamas adatinės sklendės. Langelis paprastai buvo atšaldomas iki 7 K temperatūros uždaro ciklo He kriostate (*APD Cryogenics Inc*). Bandiniams su trifluoroacetilacetono spektrinis langelis buvo safyro, tačiau chloroacetilacetonu atveju jis buvo pakeistas į cezio jodido. Safyras buvo pasirinktas kaip medžiaga, praleidžianti ultravioletinę spinduliuotę, nes eksperimentų metu taip pat buvo registruojami UV sugerties spektrai įvairiems molekulės konformerams. Tačiau taip infraraudonosios sugerties spektruose buvo prarasta spektrinė mažesnių nei  $1500\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičių sritis. Nusodinimo laikas šiai eksperimentinei sistemai svyravo tarp 30 ir 90 minučių, o IR spektrai buvo registruojami nusodinimo metu, siekiant patikrinti bandinio kokybę.

## 2.2 Spektrų registravimo metodika

Pirmai eksperimentinei sistemai spektrai buvo registruojami Bruker IFS 113 arba Bruker IFS 120 infraraudonosios sugerties spektrometru su Furjė vaizdavimu,  $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$  intervale. Vieno matavimo metu buvo užregistruojami ir suvidurkinami 256 spektrai, naudojama  $0,1\text{ cm}^{-1}$  arba  $0,5\text{ cm}^{-1}$  skyra. Tokiomis pačiomis sąlygomis, prieš kiekvieno bandinio matavimus, buvo užregistruojamas ir atraminis spektras, kuriame matoma atmosferinių  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$  garų sugertis. Naudojamas infraraudonosios spinduliuotės šaltinis buvo globaras (įkaitintas SiC), detektorius – MCT (HgCdTe). Užregistravus spektrus, jų analizė buvo vykdoma panaudojant Bruker programinį paketą OPUS.

Antroje sistemoje spektrus registravo Nicolet Nixus 670/680 infraraudonosios sugerties spektrometras su Furjė vaizdavimu, šaltinis ir detektorius – tokie patys. Vidurkinamų spektrų skaičius – 1024 (nors kartais buvo vykdomi ir trumpesni 256 ar 512 spektrų registravimai), spektrinis intervalas  $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ , tipinė skyra  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Spektrometras buvo valdomas naudojant *Omnic 7.3* programinę įrangą, bet analizė atlikta naudojant *OPUS*.

Ultravioletinė spinduliuotė fotodinaminiais tyrimams buvo generuojama OPO (Optical Parametric Oscillator) nanosekundiniu lazeriu iš Continuum, kaupinamu  $355\text{ nm}$  trigubu Nd:Yag (neodymium-doped yttrium aluminum garnet) lazeriu, su 10 Hz pasikartojimo sparta. Bandinio švitinimo laikas keitėsi nuo 10 iki 40 minučių. Dažniausiai ilgi spinduliavimo intervalai buvo

vykdomi trumpesniais etapais, registruojant infraraudonosios sugerties spektrus po kiekvieno žingsnio.

## 2.3 Kompiuterinės chemijos skaičiavimų metodika

Molekulių ir jų grupių modeliavimui naudojome GaussView 5.0 programą. Naudojantis šia programa, buvo paruošiami skirtingos geometrijos molekulių konformerai bei molekuliniai kompleksai, modifikuojami tarpatominiai atstumai ir kampai. Naudojant *Gaussian Calculation Setup*, molekulių sistemos paruošiamos teoriniams skaičiavimams.

Šie buvo vykdomi naudojant prieigą prie aukšto našumo skaičiavimo centro superkompiuterio „HPC Saulėtekis“. Buvo skaičiuojama optimali molekulių ir molekulinų kompleksų geometrija bei harmoniniai ir anharmoniniai virpesiniai dažniai. Skaičiavimams buvo parinktas tankio funkcionalo b3lyp lygyje metodas, pasirinkta funkcijų bazė –  $6-311++G(3df,3pd)$ . Toks užrašymas reiškia, kad  $6-311G$  bazė yra papildyta funkcijomis, aprašančiomis toliau nuo branduolio išsisklaidžiusius elektronus tiek vandenilio, tiek sunkesnių elementų atomuose. 3df ir 3pd žymėjimai nustato atitinkamų funkcijų rinkinius antro periodo elementų bei vandenilio atomams.

Skaičiavimų pabaigoje išvesties dokumentą atidarius GaussView 5.0 programa, galima rasti programos apskaičiuotą optimalią geometriją, krūvių pasiskirstymą, infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektrą. Apskaičiuotiems skirtingiems virpesiniams dažniams vizualiai priskiriami virpesiai tiriamojoje molekulėje. Remiantis šiais rezultatais, galima susieti teoriškai apskaičiuotus spektrus su juostų pozicijomis eksperimentų metu užregistruotuose spektruose.

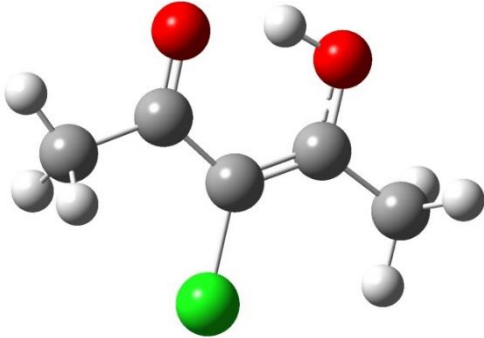
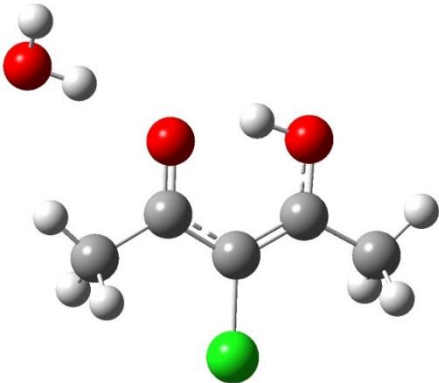
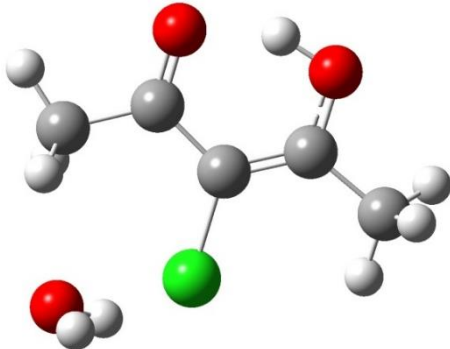
## 2.4 Kompleksai su vandeniu

### 2.4.1 Molekulinio modeliavimo rezultatai

Viena iš šiame darbe aptariamų molekulių 3-chloroacetilacetonas (AcAcCl) yra gaunama pakeičiant acetilacetono molekulės  $\alpha$  vandenilį į chloro atomą. Toks pakeitimas daro įtaką vidinio vandenilinio ryšio stipriui, nes sunkesnis ir didesnis chloro atomas pakeičia molekulės struktūrą – išstumiamos metilo grupės ir tokiu būdu sumažinamas O-H...O atstumas. Todėl chloroacetilacetono molekulės vidinis vandenilinis ryšys yra stipresnis nei paprasto acetilacetono.



Lentelė 1. Galimos chloroacetilacetono ir vandens kompleksų geometrijos bei jų energijos.

	
E = -805.55684523 a.u.	
Stabilesnė struktūra	Kita struktūra
	
E = -882.02962898 a.u.	E = -882.02467161 a.u.
$\Delta E = 0.00827104$ a.u. (21.7 kJ/mol)	$\Delta E = 0.00331367$ a.u. (8.7 kJ/mol)

Ieškant galimų stabilių komplekso struktūrų buvo pasirinktos kelios pradinės komplekso geometrijos, tačiau visos jos skaičiuojant konverguodavo į vieną iš dviejų stabilių struktūrų (lentelė 1). Turint duomenis apie tiriamas molekules, buvo apskaičiuotos asociatams susidarant išsiskiriančios energijos vertės. Kuo didesnis šis dydis  $\Delta E$  - tuo toks erdvinis išsidėstymas yra energetiškai palankesnis ir tuo didesnė tikimybė, kad susidarys būtent tokios struktūros kompleksas.

Susidarant kompleksams su vandeniu išsiskirianti energija panaši į acetilacetono ir vandens komplekso energiją (atitinkamos energijos vertės – 21.7 kJ/mol ir 23.5 kJ/mol). Optimali asociato struktūra išlieka tokia pati abejais atvejais – vandens molekulei esant šalia karbonilo grupės. Neatmetant galimybės, kad kai kurios vandens molekulės galėtų sudaryti tarpmolekulinį ryšį su chloro atomu, buvo apskaičiuota ir tokio komplekso energija. Rezultatai rodo, kad ji daug mažesnė nei optimalios struktūros atveju, ir tokį asociatą galima būti stebėti nebent aukštesnėse temperatūrose.

Kita šiame darbe analizuota trifluoroacetilacetono ( $\text{AcAcF}_3$ ) molekulė gaunama vieną iš acetilacetono  $\text{CH}_3$  grupių pakeičiant  $\text{CF}_3$  grupe. Toks pakeitimas asimetrizuoja molekulę ir lemia

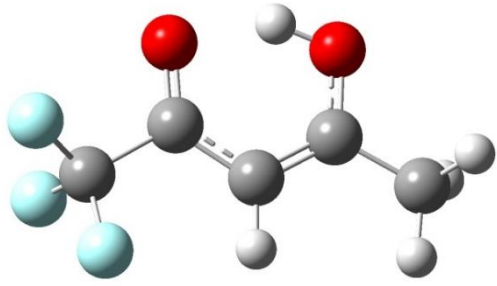
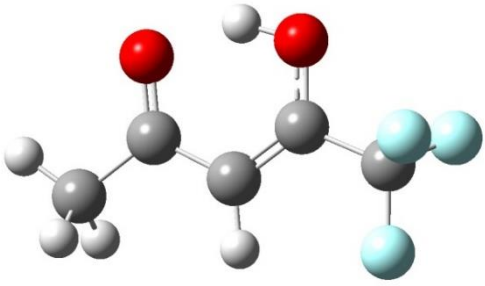
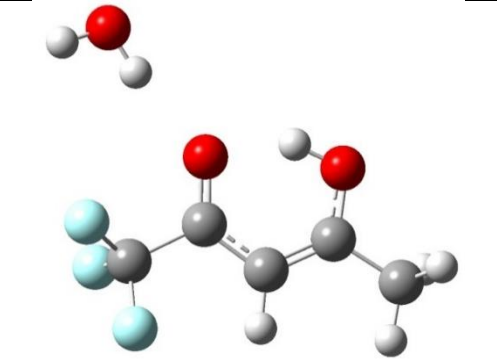
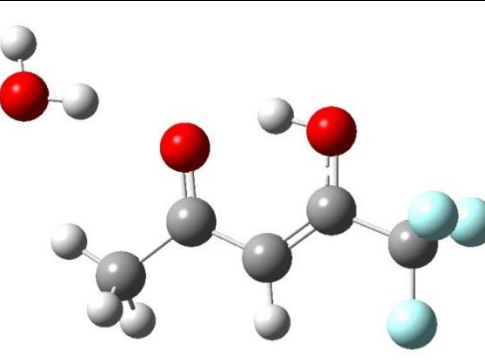
dvigubai didesnį galimų struktūrų skaičių (lentelė 2). Žinoma, kad enol tipo molekulės stabilizuoja vidinis vandenilinis ryšys, kurio stiprį galima įvertinti pagal atstumus tarp ryšyje dalyvaujančių atomų. Pagal apskaičiuotas molekules energijas nustatoma, kad stabilesnė molekulė susidaro CF<sub>3</sub> esant C=O grupės pusėje. Tačiau šiuo atveju trifluoroacetilacetono molekulėje OH grupės vandenilis yra toliau nuo CO grupės deguonies – tai reiškia silpnesnį vandenilinį ryšį.

Įvertinus ir paprastos acetilacetono bei heksafluoroacetilacetono molekules ryšių ilgį, galima teigti, kad vandenilinio ryšio stipris didėja taip:



Stipriausias vidinis vandenilinis ryšys susidaro acetilacetono molekulėje, kur O...H atstumus yra 1.61Å. Šis atstumas atitinkamai didėja nuo AcAcF<sub>3</sub>(CO) (1.63Å) ir AcAcF<sub>3</sub>(OH) (1.66 Å) molekulių iki 1.70Å heksafluoroacetilacetoniui.

Lentelė 2. Galimos trifluoroacetilacetono ir vandens kompleksų geometrijos bei jų energijos.

AcAcF <sub>3</sub> (CO)	AcAcF <sub>3</sub> (OH)
	
E = -643.76591643 a.u.	E = -643.76384639 a.u.
$\Delta E = 0.00207004$ a.u. (5.4 kJ/mol)	
	
E = -720.23627024 a.u.	E = -720.23599593 a.u.
$\Delta E = 0.0058411$ a.u. (15.3 kJ/mol)	$\Delta E = 0.00763683$ a.u. (20.1 kJ/mol)

Tokį patį rezultatą duoda ir apskaičiuotos CCC ir CCT konformerų energijos (17 pav.). Perėjimas tarp šių dviejų konformerų reiškia OH grupės pasisukimą aplink C=O jungtį, kitaip tariant

– O-H...O ryšio išardymą, nekeičiant kitų atomų grupių pozicijų. Iš rezultatų gauname, kad skirtumas tarp CCC(OH) ir CCT(OH) yra šiek tiek didesnis nei (CO) atitikmenų. Tokį vidinio vandenilinio ryšio sustiprėjimą galima paaiškinti CF<sub>3</sub> grupės efektu C=O arba OH grupėms. Elektroneigiami fluoro atomai šalia karbonilo grupės patraukia link savęs elektronus ir sumažina neigiamą deguonies krūvį, kartu susilpnindami deguonies ir vandenilio trauką. Kita vertus, CF<sub>3</sub> ir OH grupėms esant vienoje pusėje, susilpnėja O-H ir taip sustiprinamas vidinis vandenilinis ryšys.

Tačiau nepaisant silpnescio vandenilinio ryšio, rezultatai rodo, jog AcAcF<sub>3</sub>(CO) geometrija yra palankesnė nei AcAcF<sub>3</sub>(OH) (lentelė 2). Vienintelis kitas reiškinys, turintis stabilizuojančios įtakos šiai molekulei yra  $\pi$  elektronų delokalizacija. Kuo stipresnė delokalizacija, tuo ryšiai molekulės žiede yra panašesni į tarpinius tarp viengubų ir dvigubų. AcAcF<sub>3</sub>(CO) atveju CF<sub>3</sub> grupė traukia elektronus link savęs, taip mažindama skirtumą tarp anglies tarpusavio ryšio ilgių. Šiai molekulei C-C ryšys yra trumpesnis (1.42Å), o C=C – ilgesnis (1.37Å) nei AcAcF<sub>3</sub>(OH) atveju (1.45Å ir 1.35Å). Tai leidžia padaryti išvadą, kad  $\pi$  elektronų delokalizacija stabilizuoja AcAcF<sub>3</sub>(CO) molekulę. Energijų skirtumas tarp dviejų skirtingų geometrijų molekulių nėra labai didelis ir protonui tuneliuojant, galima būtų stebėti jas abi. Pagal Boltzmann'o pasiskirstymą, maždaug 11% molekulių kambario temperatūroje turėtų būti AcAcF<sub>3</sub>(OH) padėtyje.

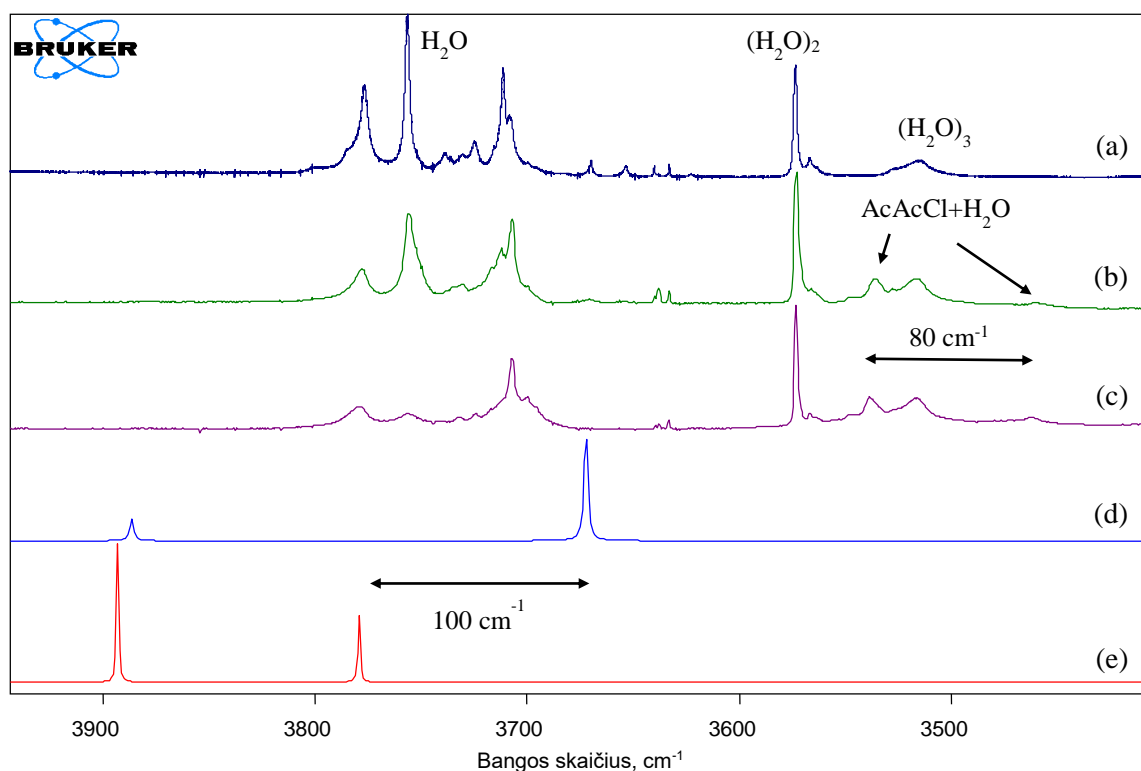
Teoriškai buvo analizuota ir trifluoroacetilacetono bei vandens molekulinis kompleksas struktūra. Apskaičiuotos asociatų su AcAcF<sub>3</sub>(CO) ir AcAcF<sub>3</sub>(OH) molekulėmis, abiem atvejais vandens molekulei esant prie karbonilo grupės, energijos. Pagal absoliučią apskaičiuotą energijos vertę, stabilesnis yra molekulinis kompleksas su AcAcF<sub>3</sub>(CO) molekule, bet daugiau energijos išsiskiria susidarant antrajam ( $\Delta E = 4.8$  kJ/mol). Tačiau šio komplekso susidarymui trifluoroacetilacetono molekulės protonui reiktų tuneliuoti per potencinį barjerą, ir tokiu atveju būtų galima tikėtis spektruose stebėti dviejų skirtingų tipų asociatus.

Lyginant trifluoroacetilacetono ir vandens kompleksus su anksčiau tyrinėjtais molekuliniais asociatais, didžiausią komplekso energiją gauname acetilacetono ir vandens atveju (23.5 kJ/mol), mažiausią – heksafluoroacetilacetono atveju (11.5 kJ/mol). Tai atitinka rezultatus, gautus vertinant vidinio vandenilinio ryšio stiprį. Kadangi visais atvejais optimaliausia struktūra gaunama vandens molekulei esant šalia karbonilo grupės, jos deguonies elektroneigiamumas svarbus tarpmolekulinio vandenilinio ryšio susidarymui.

#### 2.4.2 Spektrinių tyrimų rezultatai

Chloroacetilacetono ir vandens mišinių spektrai pavaizduoti 6 ir 7 pav. Šie eksperimentiniai rezultatai lyginami su grynų medžiagų spektrais – OH valentinių virpesių spektre (6 pav.) su vandeniu, o 7 pav. – su gryno chloroacetilacetono. Kompleksų susidarymas pastebimas iš virpesinių juostų poslinkio, kuris vandens molekulės virpesiams didesnis nei chloroacetilacetoniui – todėl OH valentinių virpesių srityje asociatams galime priskirti naujai išaugusias juostas. Eksperimentiniai rezultatai taip pat lyginami su teoriniais skaičiavimais, siekiant patikrinti, ar stebime dviejų skirtingų ar vienos struktūros molekulinis asociatus.

Teoriškai apskaičiuotas OH virpesys ( $2952\text{ cm}^{-1}$ ) yra šiek tiek mažesnis nei acetilacetono molekulės ( $3005\text{ cm}^{-1}$ ), tačiau abiem atvejais ši spektrinė juosta išplatėjusi dėl protono tuneliavimo per potencialinį barjerą ir dėl šios priežasties eksperimentiškai nestebima. Kadangi chloroacetilacetono molekulės vidinis vandenilinis ryšys stipresnis, tuneliavimo dažnis čia dar didesnis nei paprastoje acetilacetono molekulėje.

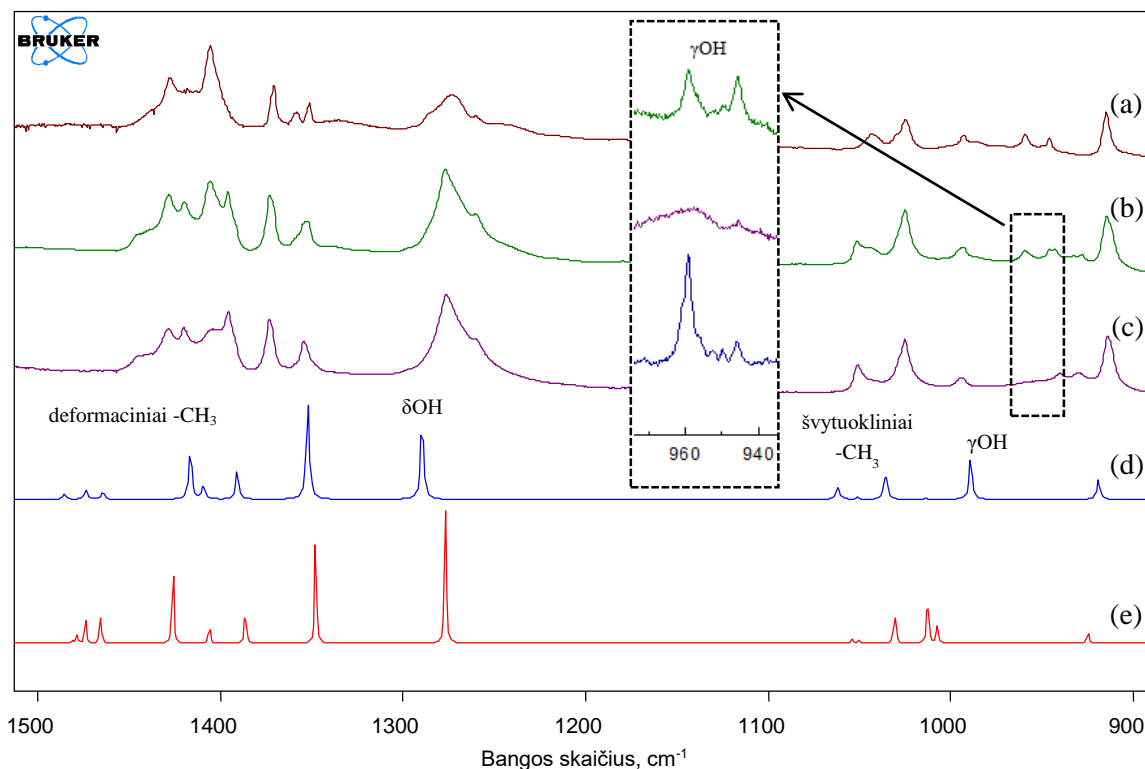


6 pav. Eksperimentiniai (a) vandens, (b) chloroacetilacetono ir vandens argone (1:4:500) 9 K ir (c) 30K temperatūroje spektrai, teoriniai (d)  $\text{AcAcCl}+\text{H}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  ir (e)  $\text{AcAcCl}+\text{H}_2\text{O}(\text{Cl})$  spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi.

6 pav. pavaizduotuose spektruose matome vandens monomerų juostos intensyvumo mažėjimą ir vandens molekulinis asociatų formavimąsi kylant bandinio temperatūrai. Tai įrodo, kad vanduo turi pakankamai energijos judėti per matricą ir jungtis prie kitų molekulių. Taip pat pastebimos kelios

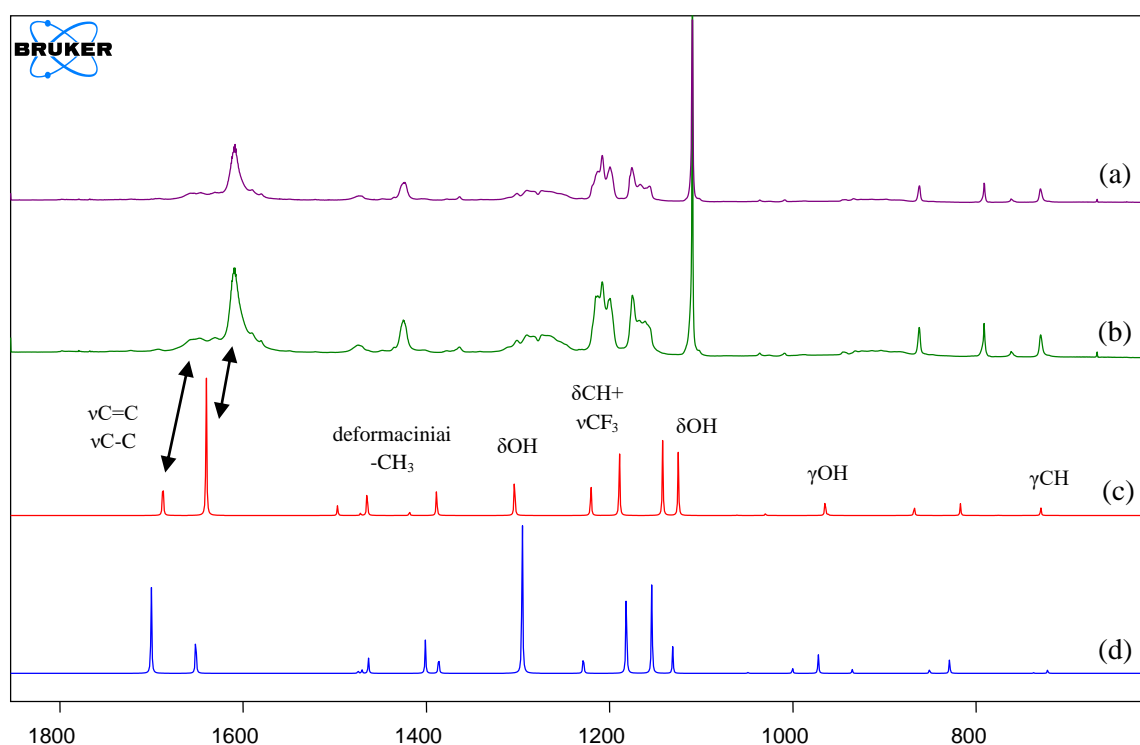
spektrinės juostos, neatitinkančios gryno vandens spektro ir nepriskiriamos jo asociatams. Viena iš šių juostų (6 pav. b) aiškiai matoma ties  $3540\text{ cm}^{-1}$  šalia vandens trimerų juostos jau  $9\text{ K}$  temperatūroje. Kita,  $3462\text{ cm}^{-1}$  juosta yra daug mažesnio intensyvumo ir pradeda ryškėti keliant temperatūrą. Skirtumas tarp šių dviejų juostų yra maždaug  $80\text{ cm}^{-1}$ . Matome panašų skirtumą tarp teoriškai apskaičiuotų virpesių, priklausančių dviem skirtingiems konformerams. Tačiau buvo padaryta išvada, kad stabilesnė komplekso geometrija ir stipresnis vandenilinis ryšys susidaro vandens molekulei esant šalia karbonilo grupės. Tokiu atveju intensyvesnę juostą turėtume stebėti ties  $3462\text{ cm}^{-1}$ , tačiau iš eksperimentinių duomenų matome, jog ji yra silpnesnė. Taip pat eksperimentiniuose spektruose nestebime teoriniuose rezultatuose (6 pav. b) matomos  $3895\text{ cm}^{-1}$  spektrinės juostos.

Skirtumas tarp šių dviejų kompleksų energijų yra pakankamai didelis, ir eksperimentiniams rezultatams neatitinkant abiejų teorinių spektrų, galima daryti išvadą, kad bandinyje stebimas tik vienos konfigūracijos asociatas, kuriame vandens molekulės telkiasi ties  $\text{C}=\text{O}$  grupe. Tikėtina, kad juosta ties  $3462\text{ cm}^{-1}$  yra sąlygota didesnių nei  $1+1\text{ AcAcCl}+\text{H}_2\text{O}$  molekulių kompleksų.



7 pav. Eksperimentiniai (a) chloroacetilacetono, (b) chloroacetilacetono ir vandens argone (1:4:500)  $9\text{ K}$  ir (c)  $30\text{ K}$  temperatūroje spektrai, teoriniai (d)  $\text{AcAcCl}+\text{H}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  ir (e)  $\text{AcAcCl}+\text{H}_2\text{O}(\text{Cl})$  spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi.

7 pav. pavaizduota kita spektro dalis nuo  $1500\text{ cm}^{-1}$  iki  $900\text{ cm}^{-1}$ . Čia stebimi keli dubletai, kai kurie jų – tik gryno chloroacetilacetono spektre ( $1355\text{ cm}^{-1}$ ), kiti – tik mišinių su vandeniu spektre ( $1424\text{ cm}^{-1}$  ir  $1401\text{ cm}^{-1}$ ). Apskritai, eksperimentiniai rezultatai patvirtina išvadą, kad bandinyje stebimas tik optimalios geometrijos kompleksas. Dvigubos juostos galėtų atsirasti dėl tokių reiškinių kaip matricos narvelio efektas. Jį stebime  $970\text{ cm}^{-1} - 940\text{ cm}^{-1}$  srityje, kur spektrinės juostos atitinka neplokštuminius deformacinius OH virpesius. Bandiniui esant 9 K temperatūroje, čia galime stebėti dubletą, atsirandantį dėl skirtingų molekulės būsenų. 30 K temperatūros bandinio spektrinės juostos išplatėja molekulėms įgaunant pakankamai energijos judėti matricoje. Vėl atšaldžius bandinį iki pradinės temperatūros, ties  $960\text{ cm}^{-1}$  stebime vieną intensyvią juostą. Jos dešinėje yra daug mažesnio intensyvumo maksimumas – galime teigti, kad po pašildymo dauguma molekulių atsidūrė stabilesnėje būsenoje. Deja, atšildymas nepalengvino spektrinės srities aplink  $1400\text{ cm}^{-1}$  analizės.

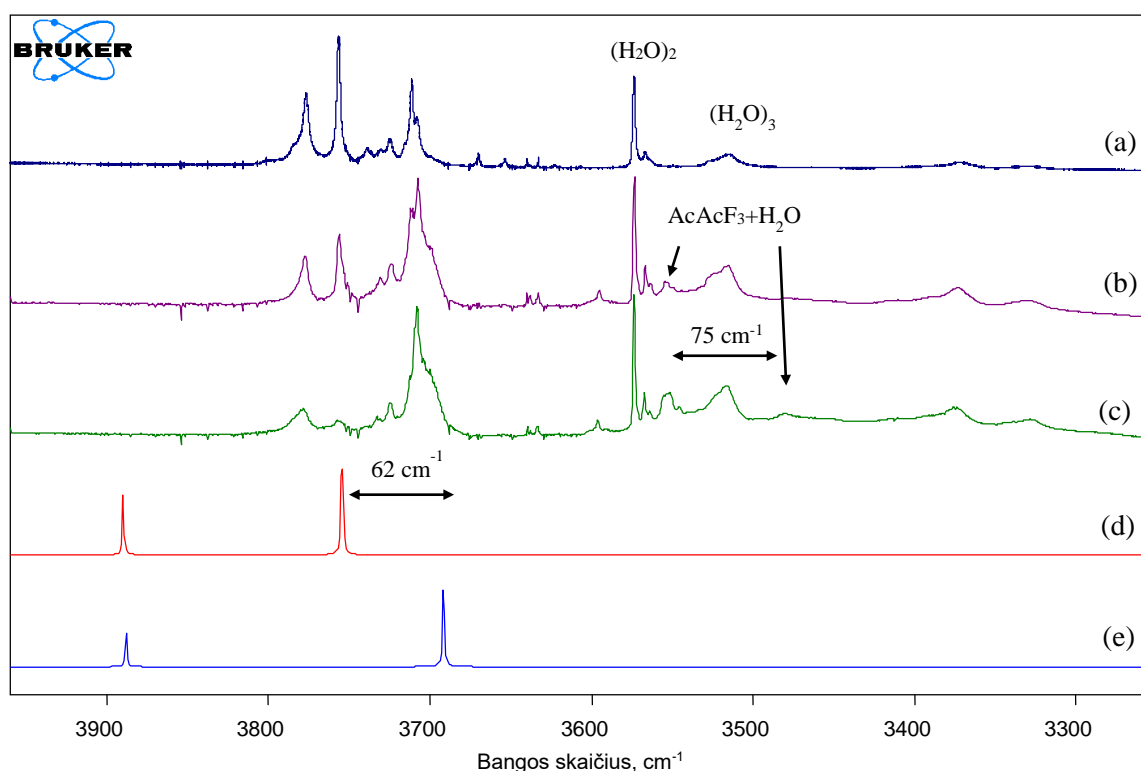


8 pav. Eksperimentiniai (a) trifluoroacetilacetono argone (1:500) 9 K ir (b) 30K temperatūroje spektrai, teoriniai (c)  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$  ir (b)  $\text{AcAcF}_3(\text{OH})$  spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi.

Pirmas žingsnis tiriant trifluoroacetilacetono kompleksus buvo įsitikinti, ar matricoje stebima tik mažesnės energijos  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$  ar vis dėlto negalima atmesti galimybės ten rasti ir šiek tiek didesnės energijos (OH) molekulę. Žinoma, kad OH valentinio virpesio juosta yra išplitusi dėl

protono delokalizacijos tarp dviejų deguonies atomų ir ši spektro dalis mums nesuteikia informacijos. Todėl buvo lyginami eksperimentiniai ir teoriniai spektrai  $1700\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$  srityje, pavaizduotame 8 pav.

$1700\text{ cm}^{-1} - 1600\text{ cm}^{-1}$  esančios juostos priskiriamos valentiniams C=C ir C-C ryšių virpesiams. Pagal jų santykinius intensyvumus, eksperimentinį spektrą galėtume priskirti tik AcAcF<sub>3</sub>(CO) molekulei.  $900\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$  sritis taip pat šiek tiek geriau atitinka (CO) molekulės teorinį spektrą.



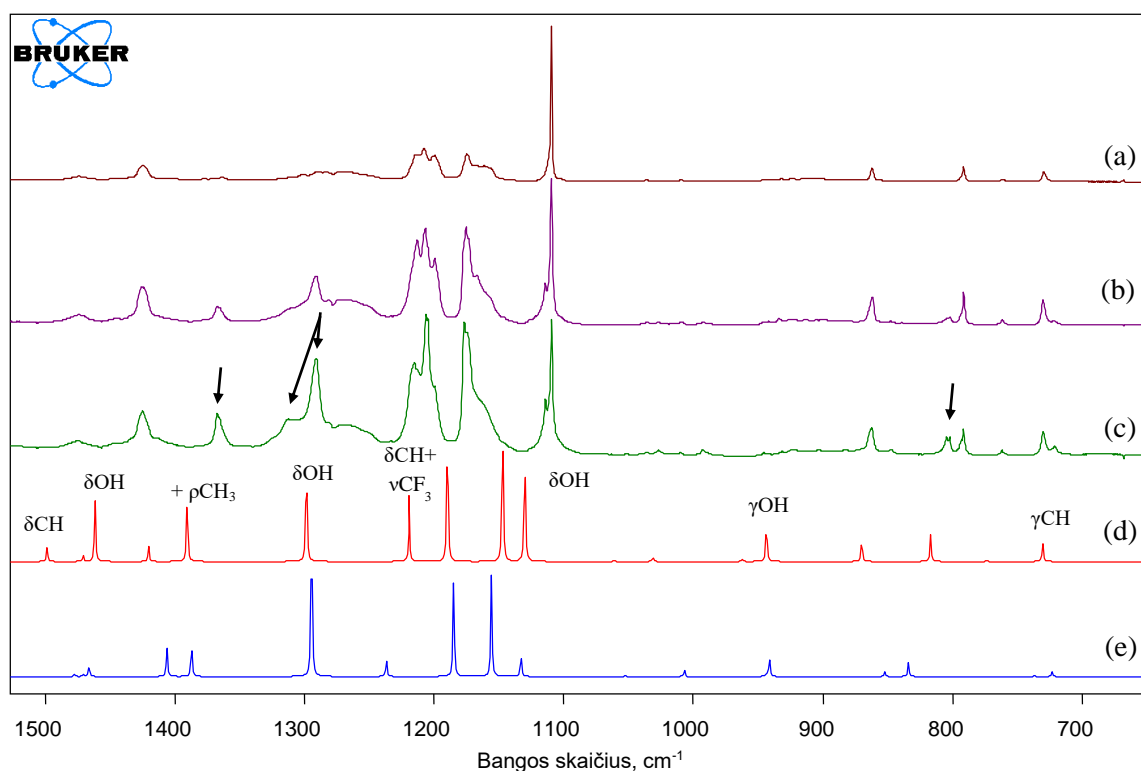
9 pav. Eksperimentiniai (a) vandens, (b) trifluoroacetilacetono ir vandens argone (1:3:500) 9 K ir (c) 30K temperatūroje spektrai, teoriniai (d) AcAcF<sub>3</sub>(CO)+H<sub>2</sub>O ir (e) AcAcF<sub>3</sub>(OH)+H<sub>2</sub>O spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi.

Spektrinė sritis, kurioje stebimi deformaciniai CH<sub>3</sub> virpesiai, yra per daug panaši abiejų geometrijų molekulėms, kad galėtume patvirtinti šią išvadą. Spektrinė juosta, priskirta plokštuminiam deformaciniam OH virpesiui, yra išplėtėjusi ir stebima  $1315\text{ cm}^{-1} - 1240\text{ cm}^{-1}$  srityje. Plačią nedidelio intensyvumo juostą matome ir neplokštuminiam deformaciniam OH virpesiui, priskirtame spektrinei sričiai tarp  $950\text{ cm}^{-1}$  ir  $870\text{ cm}^{-1}$ . Be to, abi iš  $1250\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$  srityje esančių juostų skyla į bent tris (jos priskiriamos valentiniams CF<sub>3</sub> ir plokštuminiams deformaciniams OH virpesiams atitinkamai). Tai galėtų būti dviejų koegzistuojančių izomerų rezultatas, tačiau kaip ir chloroacetilacetono atveju, galėtų vykti ir dėl narvelio efekto. Geriausias būdas tai patikrinti yra

keliant bandinio temperatūrą, tačiau jos maksimumas nustatomas pagal bandinio garavimą. Šiuo atveju pakėlus temperatūrą iki 30K, multipletai nepranyko.

9 pav. pavaizduoti trifluoroacetilacetono ir vandens eksperimentiniai spektrai lyginami su gryno vandens spektru, siekiant išskirti augančias molekulinų kompleksų juostas. Teoriniai spektrai, kurie atspindi vandens molekulės asociatą su  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$  ir  $(\text{OH})$  molekulėmis pavaizduoti siekiant išsiaiškinti, ar matricoje stebime vienos ar dviejų skirtingų struktūrų asociatus.

Viena kompleksų juostą tikrai stebima tarp vandens dimerų ir trimeryų, ties  $3553 \text{ cm}^{-1}$ . Šildant bandinį, taip pat pastebimas nežymus iškilimas ties  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Jei palyginsime teorinius ir eksperimentinius spektrus, skirtumas tarp šių juostų pozicijų yra panašus į skirtumą tarp teoriškai apskaičiuotų maksimumų (atitinkamai  $75 \text{ cm}^{-1}$  ir  $62 \text{ cm}^{-1}$ ). Tai galėtų būti įrodymas, kad keliant bandinio temperatūrą, protonas tuneluoja trifluoroacetilacetono molekulėje ir sudaro asociatą su vandeniu.



10 pav. Eksperimentiniai (a) trifluoroacetilacetono, (b) trifluoroacetilacetono ir vandens argone (1:3:500) 9 K ir (c) 30K temperatūroje spektrai, teoriniai (d)  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})+\text{H}_2\text{O}$  ir (e)  $\text{AcAcF}_3(\text{OH})+\text{H}_2\text{O}$  spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi.

Kitoje spektro dalyje,  $1500 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$  (10 pav.), taip pat stebimos kelios papildomos spektrinės juostos, atsirandačios dėl trifluoroacetilacetono ir vandens asociatų formavimosi, tačiau čia sunkiau pasakyti tikslią jų atsiradimo priežastį. Vienas žymus pokytis stebimas  $1315 \text{ cm}^{-1} - 1240$

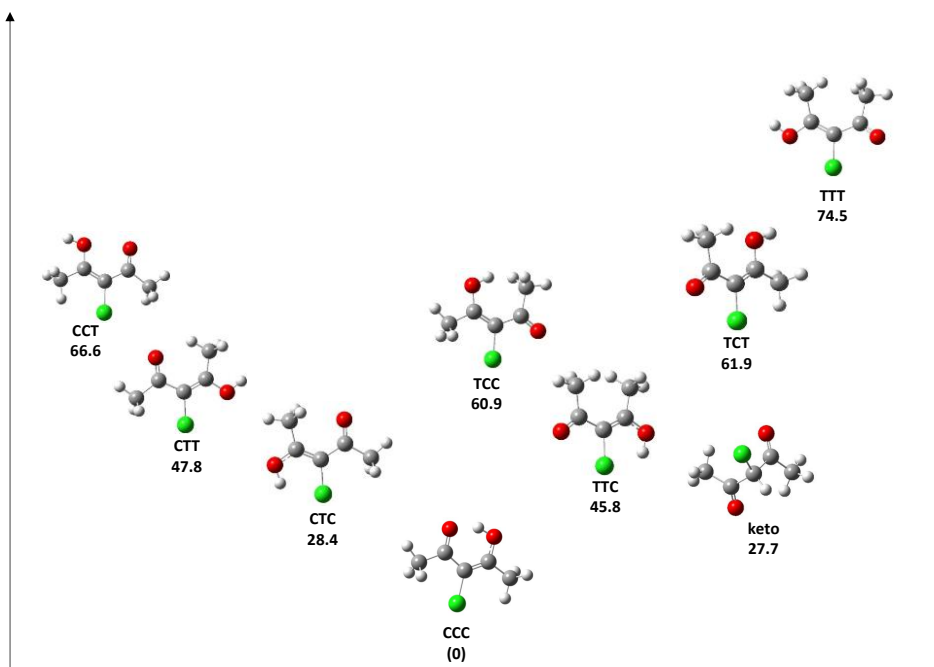


cm<sup>-1</sup> srityje, kur grynam trifluoroacetilacetonui užregistruvome išplitusią juostą. Pagal teorinį spektrą ją galima priskirti plokštuminiam deformaciniam OH virpesiui Palyginus teoriškai apskaičiuotus grynos medžiagos ir komplekso su vandeniu spektrus, matomas juostos poslinkis į mažesnių bangos skaičių pusę susidarant asociatui. Tačiau eksperimentiniame spektre atsiranda nauja spektrinė juosta, kurios intensyvumas didėja keliant temperatūrą. Galima sakyti, kad priartėjusi vandens molekulė lokalizuoja virpesį. Kai bandinio temperatūra pasiekia 30 K, jos kairiajame šlaite galima stebėti mažesnio intensyvumo maksimumą.

Toks pokytis panašus į OH valentinių virpesių spektre stebėtą asociatų juostų augimą, tačiau čia teoriškai apskaičiuotos virpesinių juostų pozicijos labai panašios, todėl sunku patvirtinti skirtingų struktūrų kompleksų egzistavimą. Kitos molekuliniai kompleksams priskiriamos juostos gali būti stebimos ties 1370 cm<sup>-1</sup> (deformaciniai metilo grupių virpesiai) ir 800 cm<sup>-1</sup> srityje (neplokštuminis deformacinis CH virpesys). Eksperimentai patvirtina, kad pagrindinis darinys matricose yra AcAcF3(CO) ir vandens kompleksas. Patikimam AcAcF3(OH) ir vandens komplekso egzistavimo patvirtinimui turimų duomenų nepakanka.

## 2.5 Fotodinamika

### 2.5.1 3-chloroacetilacetonas

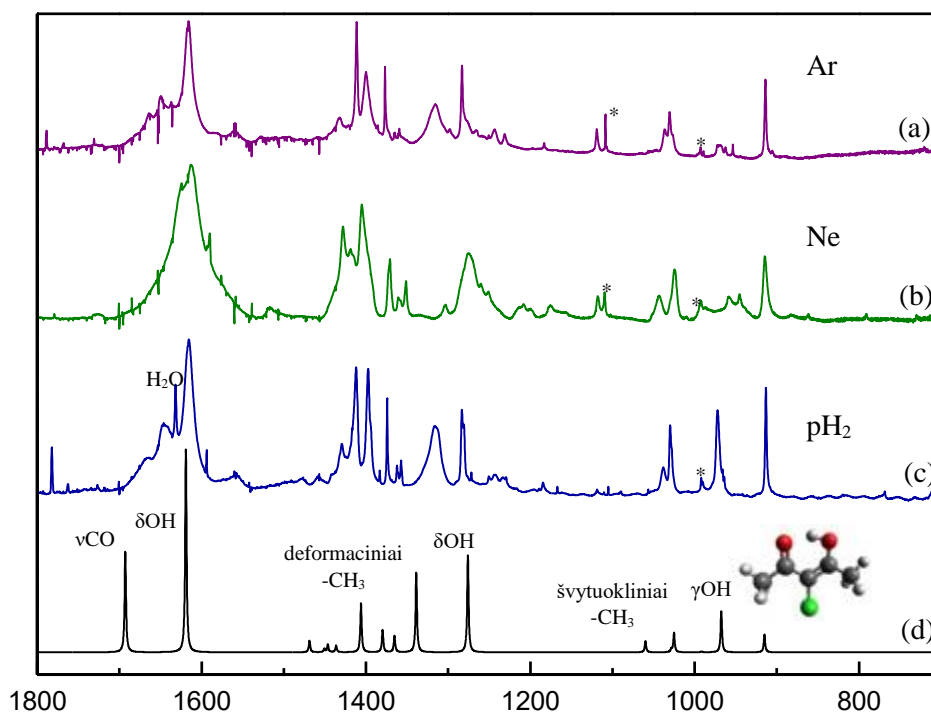


11 pav. Santykinės chloroacetilacetonu konformerų energijos (CCC konformero atžvilgiu).

Iš eksperimentų žinoma, kad normaliomis sąlygomis egzistuoja tik CCC tipo molekulė (11 pav.), bet teoriškai nustatyta, kad OH, CH<sub>3</sub>CO ir CH<sub>3</sub>COH grupėms sukantis aplink C-O, C-C ir C=C

ryšius, įmanoma gauti ir daugiau konformerų. Jų pavadinimuose raidės C bei T atitinkamai reiškia *cis* (lot. – toje pačioje pusėje) ir *trans* (lot. – priešingoje pusėje). Iš apskaičiuotų chloroacetilacetono konformero energijų (11 pav.) galima spręsti, kurios molekulės bus stebimos eksperimento metu, veikiant bandinį ultravioletine spinduliuote. Dažniausiai tai – žemesnės energijos konformeras iš poros, kurioje viena molekulė gali virsti kita OH vandeniliui tuneliuojant per rotacinį potencialinį barjerą. Tokios poros pavyzdys – CCX (CCC ir CCT), kur CCC akivaizdžiai žemesnės energijos konformeras. Kitos poros – CTX, TCX, TTX, kur žemesnę energiją atitinkamai turi CTC, TCC bei TTC molekulės.

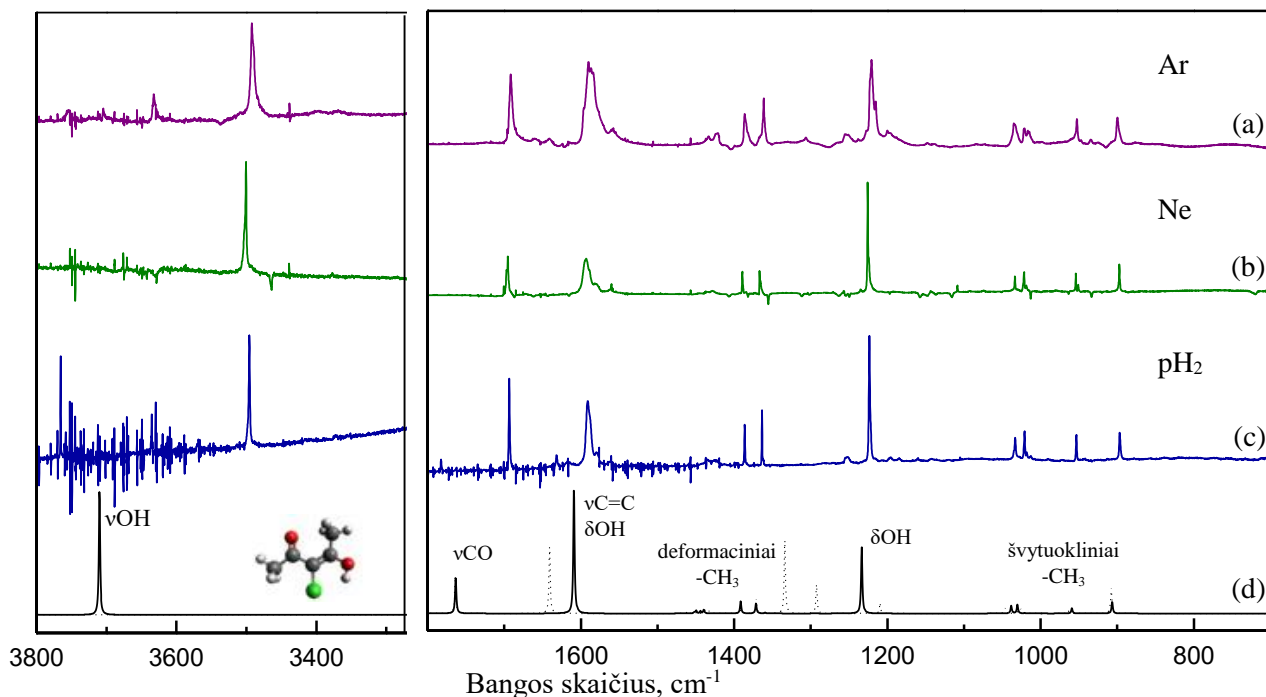
Iš karto po bandinio nusodinimo užregistruotas spektras pavaizduotas 12 paveiksle. Atitikimas tarp teorinių ir eksperimentinių duomenų yra pakankamai geras, kad galėtume patvirtinti, jog stebime CCC konformerą. Tačiau taip pat galima pastebėti keletą nesutapimų, pavyzdžiui, papildomų juostų eksperimentiniame spektre. Kai kurios šių juostų gali būti priskirtos priemaišoms. Tai geriausia patvirtinti stebint juostų evoliuciją po bandinio paveikimo lazerio spinduliuote. Juostos, kurių intensyvumai nekinta švitinant bandinį, gali būti priskiriamos priemaišoms – todėl nors ir neįmanoma juostų pašalinti iš spektrų, šitaip galime jas išskirti. Pastebimos tik kelios tokios juostos, kurių intensyvumas palyginamas su paties bandinio spektrinėmis juostomis (vieną iš jų galima stebėti ties  $1108\text{ cm}^{-1}$ ). Taip pat matricose, ypač para-vandenilio atveju, yra nemažai vandens.



12 pav. 3-chloroacetilacetono IR sugerties spektrai (a) argono, (b) neono ir (c) para-vandenilio matricose. (d) Teorinis CCC konformero spektras, apskaičiuotas M06-2X, harmoniniame artinyje padaugintas iš 0.98 koeficiento. \* - priemaišos

Neono matricose spektrinės juostos yra plačiausios, o argono ir para-vandenilio spektruose matome panašią juostų struktūrą. Dubletai (ties  $1400\text{ cm}^{-1}$  ir  $1020\text{ cm}^{-1}$ ) stebimi maždaug tose pačiose vietose, keičiasi tik jų santykinis intensyvumas. Didžiausias skirtumas –  $980\text{ cm}^{-1}$  –  $950\text{ cm}^{-1}$  srityje, kurioje pagal teoriją yra neplokštuminiai deformaciniai OH virpesiai. Chloroacetilacetono bandiniai visose matricose buvo paveikti UV spinduliuote. Tačiau argono matricos atveju buvo naudojami tik du bangos ilgiai:  $\lambda_1 = 300\text{ nm}$  ir  $\lambda_2 = 250\text{ nm}$ . Tokiu būdu gavome pirmąją izomerų grupę po pirmojo žingsnio ir transformavome ją atgal į CCC po antrojo. Pirmoji izomerų grupė gan gerai atitiko teorinius duomenis, kurie leido padaryti išvadą, jog šioje grupėje yra tik CTC izomeras.

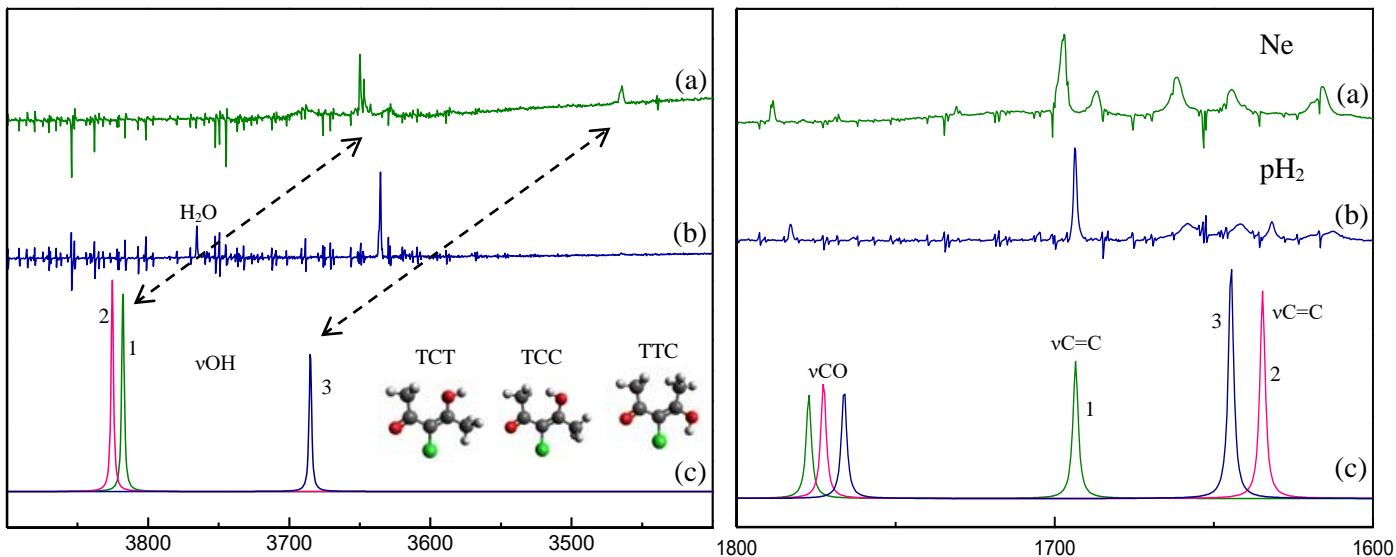
Kitų matricų atveju, buvo parinkta daugiau UV spinduliuotės bangos ilgių. Neone esantis bandinys buvo veikiamas  $\lambda_1 = 310\text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 290\text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 270\text{ nm}$  ir  $\lambda_4 = 260\text{ nm}$  spinduliuote. Chloroacetilacetonas para-vandenilyje buvo tirtas anksčiau [29] ir buvo atliktas gautų rezultatų palyginimas. Abiejose matricose stebėjome ir antrąją izomerų grupę. Šiuo atveju prisikiramas buvo sudėtingesnis dėl skirtingų spektrinių juostų, galimai atitinkančių du ar net tris izomeras. Pagal teorinius duomenis, TCT ir TCC izomerai turi labai panašias energijos vertes ir gali būti stebimi vienu metu. Taip pat egzistuoja tikimybė stebėti TTC izomero pėdsakus. Tačiau teoriniai izomerų spektrai gerai neatitinka eksperimentinių duomenų ir, nors dauguma spektrinių juostų buvo priskirta TCT izomerui, kitas spektrines juostas priskirti likusiems izomerams yra sunkiau.



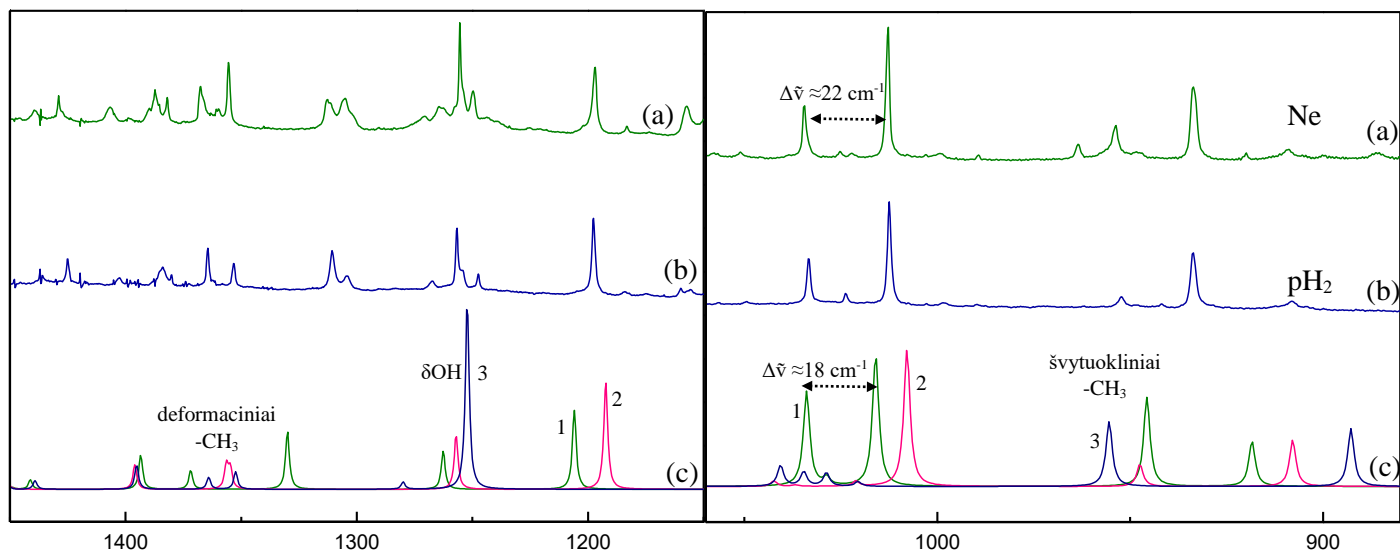
13 pav. 3-chloroacetilacetono pirmosios izomerų grupės (a) argono, (b) neono ir (c) para-vandenilio matricose spektrai. (d) Teoriniai CTC (ištinis) ir CTT (brūkšniuotas) konformerų spektrai padauginti iš 0.98 koeficiento.

13 paveiksle matome CTC izomero eksperimentinius spektrus. Jie gaunami iš po spinduliavimo užregistruotų spektrų atimant nusodinto bandinio spektrus tam, kad būtų panaikinti visi CCC izomero

pėdsakai. Matomas atitikimas tarp teorinių ir eksperimentinių spektrų, didžiausias poslinkis pastebimas valentiniams OH bei CO virpesiams.



14 pav. 3-chloroacetilacetono antrosios izomerų grupės IR sugerties spektrai (a) neono ir (b) para-vandenilio matricose. Teoriniai (c) TCT (1), TCC (2) ir TTC (3) konformerų spektrai padauginti iš 0.98 koeficiento.



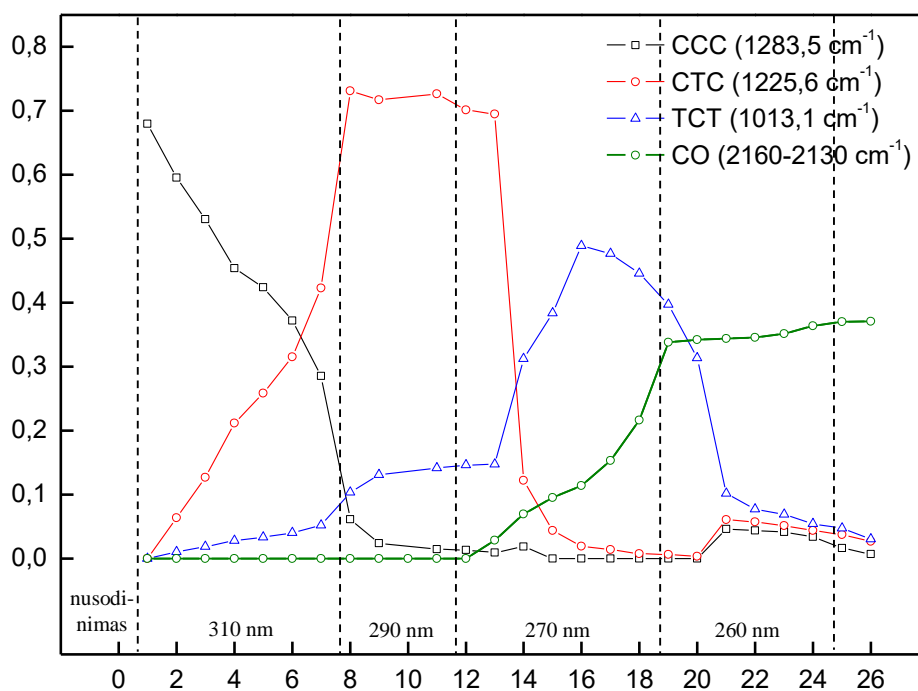
15 pav. 3-chloroacetilacetono antrosios izomerų grupės IR sugerties spektrai (a) neono ir (b) para-vandenilio matricose. Teoriniai (c) TCT (1), TCC (2) ir TTC (3) konformerų spektrai padauginti iš 0.98 koeficiento.

Yra keletas papildomų mažo intensyvumo juostų ties  $1250\text{ cm}^{-1}$  ir  $1190\text{ cm}^{-1}$ . Dėl panašių CTC ir CTT izomerų energijų, galima buvo tikėtis stebėti juos abu pirmoje izomerų grupėje. Tačiau nematome praktiškai jokio atitikimo tarp CTT teorinio spektro bei eksperimentinių rezultatų. Para-

vandenilio ir argono matricoms šalia  $1210\text{ cm}^{-1}$  maksimumo (plokštuminis deformacinis OH virpesys) atsiranda nedidelio intensyvumo papildomų juostų.

Po poveikio  $\lambda_3 = 270\text{ nm}$  spinduliuote, pradeda vykti fotofragmentacija – atsiranda naujos CO juostos  $2150\text{ cm}^{-1} - 2120\text{ cm}^{-1}$  srityje. Šis bangos ilgis buvo parinktas tik neono ir para-vandenilio matricoms, todėl tik čia stebėjome antrąją izomerų grupę (14 ir 15 pav). Paveiksluose matomi trys teoriniai spektrai: TCT, TTC ir TCC izomerų. Atrodo, kad TCT geriausiai atitinka eksperimentinius rezultatus, bet taip pat aiškiai stebime ir kitų izomerų spektrines juostas. Izomerų evoliucija pavaizduota 16 paveiksle, vertės gautos integruojant spektrines juostas.

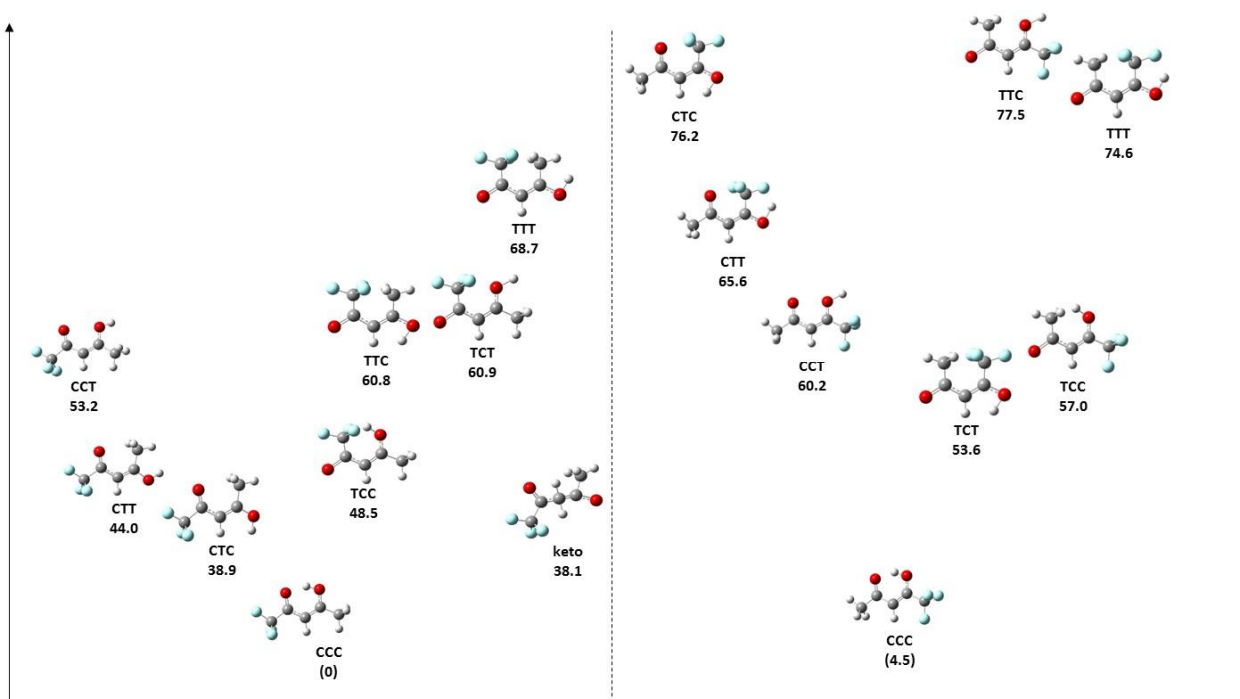
Matome, kad  $\lambda_3 = 270\text{ nm}$  spinduliuotė greitai sumažino CTC kiekį. Nors TCT izomero juostų intensyvumas pradžioje augo gan sparčiai, paskui ir jis pradėjo mažėti dėl viso bandinio garavimo. Tai patvirtina  $\lambda_3 = 270\text{ nm}$  spinduliavimo etapo metu augančios CO spektrinės juostos. Paskutinis  $\lambda_4 = 260\text{ nm}$  iradiacijos etapas toliau skatino garavimo procesą, kitokių pokyčių čia nebuvo pastebėta.



16 pav. Spektrinių juostų intensyvumo kitimas veikiant bandinį UV spinduliuote: (1) po nusodinimo, po (2) 5, (3) 10, (4) 20, (5) 30, (6) 40, (7) 50 min., (8) 1 val. 14 min., (9) 1 val. 44 min. su 310 nm spinduliuote, po (10) 10, (11) 20, (12) 30 min. su 290 nm spinduliuote, po (13) 10, (14) 20, (15) 30, (16) 35, (17) 55 min., (18) 1 val. 25 min., (19) 3 val. 20 minučių su 270 nm spinduliuote ir po (20) 10, (21) 20, (22) 30, (23) 50, (24) 1 val. 10 min., (25) 2 val. 10 min. su 260 nm spinduliuote.

## 2.5.2 Trifluoroacetilacetonas

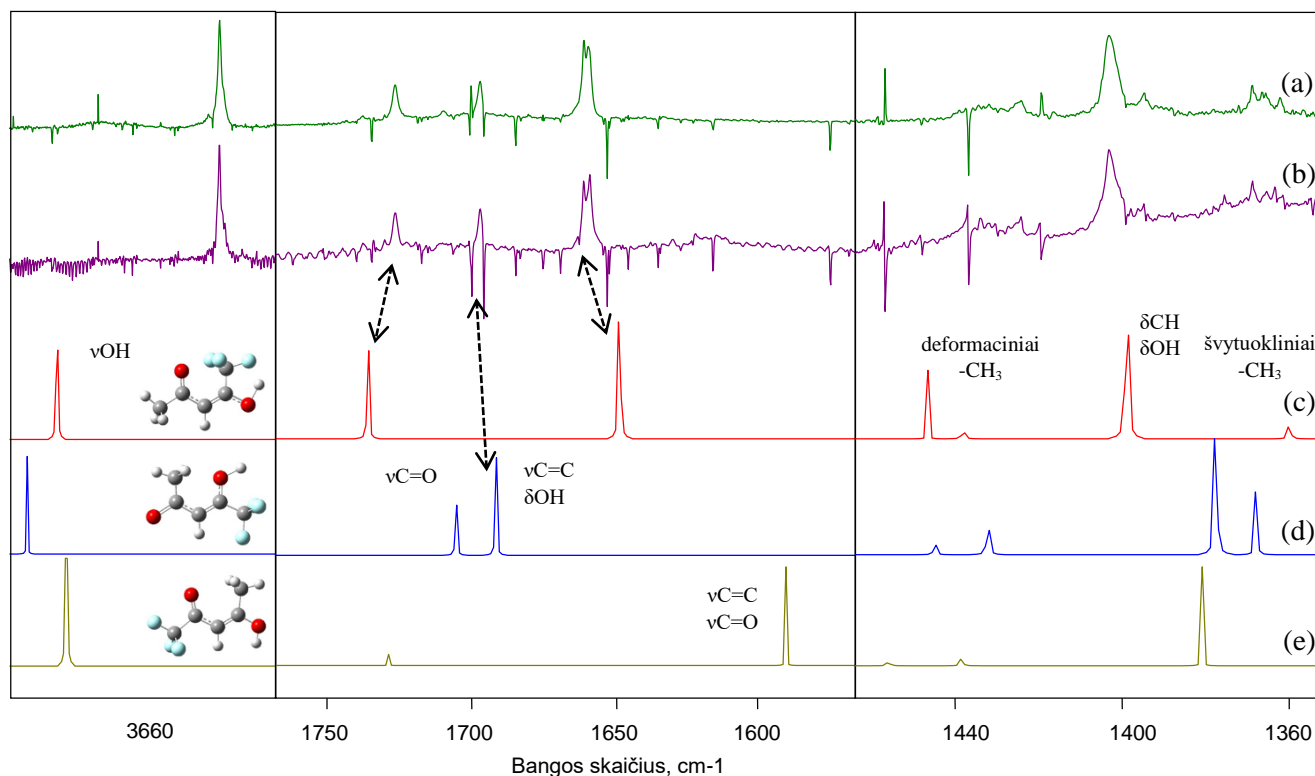
Trifluoroacetilacetono atveju dėl molekulės asimetriškumo gauname dvigubai daugiau galimų konformerų (17 pav.). Priklausomai nuo to, kurioje pusėje yra  $\text{CF}_3$  grupė, keičiasi ir izomerų energinės padėtys. Kairėje pusėje mažesnės energijos  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$ , dešinėje –  $\text{AcAcF}_3(\text{OH})$  konformerai. Veikiant bandinį ultravioletine lazerio spinduliuote, galima tikėtis pamatyti žemiausios energijos konformerą  $\text{CTC}(\text{CO})$ . Taip pat yra tikimybė stebėti  $\text{CTT}(\text{OH})$ , žemesnės energijos  $\text{CTX}$  poros konformerą, bei  $\text{TCT}(\text{OH})$ . Iš visų pavaizduotų galimų molekulės konformerų,  $\text{TCC}(\text{CO})$ ,  $\text{CCT}(\text{OH})$ ,  $\text{CTT}(\text{OH})$ ,  $\text{TTC}(\text{OH})$  ir  $\text{TTT}(\text{OH})$  gali būti stabilizuojami vidinio vandenilinio ryšio, susidarančio tarp  $\text{OH}$  vandenilio ir neigiamų  $\text{CF}_3$  grupės fluoro atomų.



17 pav. Santykinės trifluoroacetilacetono konformerų energijos (CCC konformero atžvilgiu).

Iš ankstesnių bandymų bei užregistruotų UV sugerties spektrų, buvo žinoma, kad galima išskirti dvi trifluoroacetilacetono konformerų grupes. Registruojant UV sugerties spektrus reikia atsižvelgti į tai, kad naudojama deuterio lempos spinduliuotė taip pat vykdo fotoizomerizacijos procesą bandinyje, nors ir daug silpnesnį nei lazeris. Vis dėl to buvo nuspręsta, kad pirmąją grupę galima gauti  $\text{CCC}$  konformerui sugeriant  $290 \text{ nm} - 280 \text{ nm}$  spinduliuotę. Ši spinduliuotė nedidelę dalį  $\text{CCC}$  transformuoja ir į antrąją konformerų grupę. Anksčiau buvo nustatyta, kad pirmojoje galime stebėti  $\text{CTC}(\text{CO})$  ir nedidelį kiekį  $\text{CTT}(\text{CO})$  konformerų. Taip pat galima nusodintą bandinį iš karto paveikti

trumpesnio bangos ilgio spinduliuote (270 nm arba 260 nm), taip tiesiogiai gaunant antrąją konformerų grupę. Šių eksperimentų metu buvo registruojami trijų skirtingų bandinių spektrai. Du iš jų buvo veikiami 285 nm spinduliuote, paskui vienam iš jų buvo parinkti ir 270 nm bei 235 nm bangos ilgiai. Trečiasis bandinys buvo paveiktas 260 nm ir 245 nm spinduliuote.



18 pav. Eksperimentiniai trifluoroacetilacetono neone po (a) 285 nm spinduliuotės, (b) 260 nm spinduliuotės poveikio spektrai ir teoriniai (c) CTT(OH), (d) TCT(OH) bei (e) CTC(CO) spektrai. Analizės palengvinimui spektrai pastumti y ašies kryptimi, teoriniai spektrai padauginti iš 0.98 koeficiento.

Lyginant spektrus, užregistruotus visiems trimis skirtingiems bandiniams, buvo pastebėta, kad gaunama tik viena atskira konformerų grupė. Pagal 18 pav. matoma, kad intensyvi CTC(CO) juosta ties  $1550\text{ cm}^{-1}$  nestebima eksperimentiniuose spektruose. Geriausiai juos atitinka CTT(OH) teorinis spektras, o papildomas mažesnio intensyvumo juostas galima priskirti TCT(OH) konformerui. Toks rezultatas sutampa su anksčiau gautais bei teoriškai numatytais. Tai, kad nestebime pirmosios konformerų grupės, galima paaiškinti tuo, kad CCC dalis, transformuota į antrąją grupę, buvo didesnė nei tikėtasi. Gali būti, kad pirmajai grupei stebėjimui reikėtų parinkti didesnio bangos ilgio spinduliuotę.

## Išvados

1. Remiantis eksperimentiniais ir skaičiavimų duomenimis nustatyta, kad argono matricoje susiformuoja trifluoroacetilacetono ir vandens bei chloroacetilacetono ir vandens molekuliniai kompleksai.
2. Lyginant teorinius ir eksperimentinius spektrus nustatyta, kad chloroacetilacetono ir vandens molekulių kompleksų geometrija yra tokia pati, kaip ir acetilacetono atveju. Stabiliausia pozicija vandens molekulei yra šalia karbonilo grupės chloroacetilacetono molekulėje. Skaičiavimų rezultatai ir eksperimentinių spektrinių juostų padėtys patvirtina, kad tai vienintelis matricoje susidarantis asociatas.
3. Iš dviejų galimų struktūrų, trifluoroacetilacetono molekulei palankesnė ta, kurioje  $\text{CF}_3$  grupė yra  $\text{C}=\text{O}$  grupės pusėje, nors vidinis vandenilinis ryšys stipresnis  $\text{CF}_3$  grupei esant  $\text{OH}$  pusėje. Trifluoroacetilacetono ir vandens kompleksų atveju, vandenilinis ryšys taip pat susidaro tarp vandens molekulės vandenilio ir  $\text{C}=\text{O}$  grupės deguonies, tačiau molekulinio komplekso energija skiriasi dėl pakitusio krūvio pasiskirstymo. Gali būti, kad eksperimentiniuose spektruose stebime dviejų tipų kompleksus – su  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$  ir  $\text{AcAcF}_3(\text{OH})$  molekulėmis.
4. Apskaičiuota ir eksperimentiškai patvirtinta, kad tik nusodinus chloroacetilacetono bandinį, jame stebime žemiausios energijos CCC konformerą. Po ultravioletinės lazerio spinduliuotės poveikio, stebime besiformuojančias dvi konformerų grupes. Lyginant su teoriniais rezultatais, buvo patvirtinta, kad pirmoji grupė sudaryta iš CTC, o antroji – TCT konformerų, su TTC ir TCC pėdsakais.
5. Trifluoroacetilacetono atveju nusodintame bandinyje taip pat stebėjome gryną CCC konformerą. Pagal teorinius skaičiavimus, tikėjomės matyti CTC pirmoje konformerų grupėje, tačiau šios grupės gauti nepavyko. Antroje grupėje dominavo CTT(OH) konformeras, taip pat buvo stebimas mažesnis TCT(OH) kiekis.



## Literatūra

- [1] E. Aruran, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **83**, 1619-1636 (2011).
- [2] Martin Chaplin, Water's Hydrogen Bond Strength in: Water and Life: The Unique Properties of H<sub>2</sub>O, eds. Ruth M. Lynden-Bell, Simon Conway Morris, John D. Barrow, John L. Finney, Charles Harper, CRC Press, 69-84, (2010).
- [3] Rossend Rey, Klaus B. Moller, James T. Hynes, Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry* **106**, 11993-11996 (2002).
- [4] Rolando R. Lozada-Garcia, Justinas Čeponkus, Wutharath Chin, Michèle Chevalier, Claudine Crépin, Acetylacetone in hydrogen solids: IR signatures of the enol and keto tautomers and UV induced tautomerization, *Chemical Physics Letters* **504**, 142-147 (2011).
- [5] Fatemeh Dolati, Sayyed Faramarz Tayyari, Mohammad Vakili, Yan Alexander Wang, Proton transfer in acetylacetone and its  $\alpha$ -halo derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 344-350 (2016).
- [6] Naoko Nagashima, Satoshi Kudoh, Munetaka Nakata, IR and UV-visible absorption spectra of hexafluoroacetylacetone in a low-temperature argon matrix, *Chemical Physics Letters* **374**, 59-66 (2003).
- [7] A. Nowroozi, H. Roohi, M. S. S. Ghoghheri, M. Sheibaninia, The Competition Between the Intramolecular Hydrogen Bond and pi-Electron Delocalization in Trifluoroacetylacetone-A Theoretical Study, *International Journal of Quantum Chemistry* **111**, 2602-2619 (2009).
- [8] M. Zahedi-Tabrizi, F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, A. Jalali, S. Faramarz Tayyari, Structure and vibrational assignment of the enol form of 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **65**, 387-396 (2006).
- [9] Y. Minoura, N. Nagashima, S. Kudoh, M. Nakata, Mechanism of UV-Induced Conformational Changes among Enol-Type Isomers of (Trifluoroacetyl)acetone Studied by Low-Temperature Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Calculation, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2353-2362 (2004).
- [10] F. Tayyari, M. Zahedi-Tabrizi, R. Afzali, S. Laleh, H. A. Mirshashi, Y. A. Wang, Structure and vibrational assignment of the enol form of 3-chloro-pentane-2,4-dione, *J. Mol. Struct.* **873**, 79-88 (2008).
- [11] Naoko Nagashima, Satoshi Kudoh, Masao Takayangi, Munetaka Nakata, UV-induced photoisomerisation of acetylacetone and identification of less-stable isomers by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory calculation, *The Journal of Physical Chemistry* **105**, 10832-10838 (2011).
- [12] Kazuo Nakamoto, Carl Udovich, James Takemoto, Metal isotope effect on metal-ligand vibrations. IV. Metal complexes of acetylacetone, *Journal of the American Chemical Society* **92**, 3973-3976 (1970).
- [13] J. Čeponkus, A. Engdahl, P. Uvdal, B. Nelander, Structure and dynamics of small water clusters, trapped in inert matrices, *Chemical Physics Letters* **581**, 1-9 (2013).
- [14] J. L. Burdett, M. T. Rogers, Keto-enol tautomerism in  $\beta$ -dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. I. Proton chemical shifts and equilibrium constants of pure compounds, *J. Am. Chem. Soc* **86**, 2105-2109 (1964).

- [15] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, S. A. Shlykov, Tautomeric properties and gas-phase structure of 3-chloro-2,4-pentadione, *J. Phys.* **112**, 3209-3214 (2008).
- [16] L. B. Favero, L. Evangelisti, B. Velino, W. Caminati, Morphing the internal dynamics of acetylacetone by CF<sub>3</sub>→CH<sub>3</sub> substitutions. The rotational spectra of trifluoroacetylacetone, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4243-4248 (2014).
- [17] M. Takano, T. Takahashi, K. Iijima, Y. Yamada, The acetylacetone-water complex in a low-temperature solid argon matrix, *Journal of Molecular Spectroscopy* **333**, 27-25 (2017).
- [18] Vidmantas Gulbinas, Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija: mokomoji knyga Vilniaus universiteto leidykla (2007).
- [19] <https://goldbook.iupac.org/H02899.html> (Sausio 23)
- [20] M. Okumura, M. C. Chan, T. Oka, High-resolution infrared spectroscopy of solid hydrogen: the tetrahexacontapole-induced transitions, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32-35 (1989).
- [21] J. J. Dannenberg, Raphael Rios, Theoretical study of the enolic forms of acetylacetone. How strong is the H-bond?, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 6714-6718 (1994).
- [22] A. Trivella, S. Coussan, T. Chiavassa, P. Theule, C. Manca, P. Roubin, Comparative study of structure and photoinduced reactivity of malonaldehyde and acetylacetone isolated in nitrogen matrices, *Low Temp. Phys.* **32**, 1042-1049 (2006).
- [23] Rolando Lozada-Garcia. Dynamics and photodynamics of acetylacetone in para-hydrogen matrices, Paris (2012).
- [24] Valdas Šablinskas ir Justinas Čeponkus, Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija, Vilnius (2014).
- [25] J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd (2004).
- [26] G. Gaultz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH (2003).
- [27] Thomas Bally, *Matrix Isolation in: Reactive Intermediate Chemistry*, eds. R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr., John Wiley & Sons, Inc., 797-845 (2004).
- [28] A. Barnes, W. J. Orville-Thomas, R. Gaufrès, Achim Müller, *Matrix Isolation Spectroscopy*, Springer Science & Business Media (2012).
- [29] Alejandro Gutierrez Quintanilla, *Molecules and complexes with hydrogen bond: solvation and photoreactivity in cryogenic matrices*, Orsay (2017).
- [30] Zao Yan Ying, Zhou Ming Fei, Are matrix isolated species really “isolated”? Infrared spectroscopic and theoretical studies of noble gas-transition metal oxide complexes, *Science China* **53**, 327-336 (2009).
- [31] Stephen Cradock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation: A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press (1975).
- [32] <https://www.astro.uni-koeln.de/node/758> (Sausio 26)
- [33] David S. Sholl, Janice A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*, Wiley (2009).
- [34] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- [35] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer (2014).
- [36] Juozas Šulskus, *Kompiuterinės chemijos įvadas (mokomoji knyga)*, Vilnius (2006).

## Santrauka

Vandenilinis ryšys yra specifinė sąveika, galinti susidaryti tiek tarp atomų molekulės viduje, tiek tarp dviejų skirtingų molekulių. Ši sąveika daro įtaką molekulės struktūrai ir energijai, o taip pat ir įvairiems dinaminiam procesams. Viena iš paprasčiausių organinių molekulių, turinčių vidinį vandenilinį ryšį yra acetilacetonas. Šiame darbe buvo analizuoti jo dariniai trifluoroacetilacetonas ir 3-chloroacetilacetonas bei jų kompleksai su vandens molekulėmis.

Abiejose minėtose molekulėse vidinis vandenilinis ryšys yra stiprinamas elektronų delokalizacijos chelutame žiede. Palyginus chloroacetilacetoną su paprasta acetilacetono molekule, galima stebėti chloro-vandenilio pakeitimo įtaką vandeniliniam ryšiui. Sunkus chloro atomas pakeičia molekulės struktūrą išstumdamas metilo grupes, taip sumažindamas atstumą tarp OH grupės vandenilio ir C=O grupės deguonies ir kartu sustiprindamas vandenilinį ryšį. Trifluoroacetilacetono atveju, vandenilinis ryšys susilpnėja dėl elektroneigiamos CF<sub>3</sub> grupės efekto bendram krūvio pasiskirstymui.

Analizuojant acetilacetono darinių ir vandens molekules, infraraudonosios sugerties spektrometrija buvo naudojama kartu su žemų temperatūrų matricine izoliacija. Tokiu būdu molekulės spektras buvo priartinamas prie „vienos dalelės“ spektro ir daug lengviau analizuojamas, taip pat sudaroma galimybė kontroliuoti ir stebėti molekulių dinamiką keliant bandinio temperatūrą. Buvo atlikti ir kvantinės chemijos metodais pagrįsti skaičiavimai, rasta optimali kompleksų geometrija ir virpesiniai molekulių spektrai. Taip pat buvo atlikta molekulių fotoizomerizacija bandinius veikiant ultravioletine lazerio spinduliuote.

Dėl asimetriškos trifluoroacetilacetono geometrijos, galimų molekulės struktūrų kiekis padvigubėjo. Skaičiavimai parodė, kad žemiausia molekulės energija gaunama, kai CF<sub>3</sub> grupė atsiduria toje pačioje pusėje kaip ir C=O, nors šiuo atveju vidinis vandenilinis ryšys susilpnėja. Eksperimentiniai spektrai patvirtino, kad matricioje stebime tik AcAcF<sub>3</sub>(CO) konformerą.

Užregistravus gryno chloroacetilacetono ir trifluoroacetilacetono bei jų mišinių su vandeniu spektrus, palyginome eksperimentinius rezultatus su teoriškai apskaičiuotais. Galima daryti išvadą, kad visais atvejais stebime kompleksų formavimąsi argono matricioje. Optimali vandens molekulės pozicija yra šalia karbonilo (C=O) grupės abiem molekulėms. Didesnės energijos chloroacetilacetono-vandens asociatas, kur vanduo yra priartėjęs prie chloro atomo nebuvo stebimas eksperimentiniuose spektruose. Tačiau gali būti, kad stebėjome AcAcF<sub>3</sub>(CO) ir AcAcF<sub>3</sub>(OH) kompleksus su vandeniu trifluoroacetilacetono molekulės atveju.

Nusodinto bandinio spektre stebėjome tik žemiausios energijos CCC izomerus. Veikiant chloroacetilacetono bandinį  $\lambda = 310 \text{ nm} - 290 \text{ nm}$  ultravioletine spinduliuote, gavome pirmąją grupę su CTC konformeru. Pagal teorinius skaičiavimus ir anksčiau atliktus bandymus, galėjome tikėtis matyti panašius rezultatus trifluoroacetilacetono molekulei. Tačiau šiuo atveju, iš karto gavome tik antrąją konformerų grupę. Palyginus eksperimentinius spektrus su teoriniais, buvo nustatyta, kad joje stebime TCT(OH) ir CTT(OH) izomerus.

Chloroacetilacetono molekulė toliau buvo veikiamą  $\lambda = 270 \text{ nm} - 260 \text{ nm}$  lazerio spinduliuote. Nors spektrai buvo gan sudėtingi, nustatėme, kad antrojoje grupėje dominuoja TCT izomeras. Tačiau negalime atmesti galimybės, kad buvo gauti ir nedideli TCC ar net TTC izomerų kiekiai. Tiksliam antrosios izomerų grupės priskyrimui reikėtų atlikti daugiau eksperimentų.

## Summary

### Study of acetylacetone derivatives: photodynamics and molecular complexes with water

Rasa Platakytė

Hydrogen bond is a specific interaction that can occur both inside a molecule and between them. It can influence molecular structure and energy as well as dynamics such as the photoisomerization process. One of the simplest organic molecules that has an internal hydrogen bond is acetylacetone. Its halogenated derivatives trifluoroacetylacetone and 3-chloroacetylacetone have been studied here.

In all of these molecules, the hydrogen bond is strengthened by delocalization of electrons in the chelated ring. In other words, they have a resonance assisted hydrogen bond (RAHB). If we compare chloroacetylacetone to a simple acetylacetone molecule we can observe effects of halogenation on the hydrogen bond. Heavy chlorine atom disturbs the molecular structure by pushing methyl groups via steric repulsion thus decreasing the distance between hydrogen and oxygen and strengthening the bond. For trifluoroacetylacetone, the situation is a little more complicated but it is generally agreed that hydrogen bond is weakened because of withdrawing effect of the electronegative  $\text{CF}_3$  group.

The effects of intramolecular hydrogen bond can be explored through the changes in molecular structure. This, in turn, can be analyzed using the method of vibrational spectroscopy. During the experiments, infrared spectroscopy was combined with low temperature matrix isolation. This way the registered spectra were close to isolated “one particle” spectra and more easily analyzed. Photoisomerization was induced by ultraviolet irradiation and infrared spectra were registered to follow the evolution of molecular conformers.

Due to the asymmetric structure of trifluoroacetylacetone molecule, double the amount of structures was observed. Calculations showed that the optimal geometry for one molecule had  $\text{CF}_3$  group on the same side as  $\text{C}=\text{O}$ , even if the hydrogen bond here was weaker. The experimental spectra showed that  $\text{AcAcF}_3(\text{CO})$  conformer is the only one we observe in the matrix.

After having registered the spectra of pure chloroacetylacetone and trifluoroacetylacetone as well as their mixtures with water, we compared the experimental results with the theoretical calculations. We can conclude that in both of these cases, we observe molecular complex formation in the matrices. It also became obvious that the optimal position for the water molecule is near the carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) group in both chloroacetylacetone and trifluoroacetylacetone. The higher energy chloroacetylacetone-water complex where water stays near chlorine atom was not observed in the

experimental spectra. However, it is possible that we observed both AcAcF<sub>3</sub>(CO) and AcAcF<sub>3</sub>(OH) complexes with water for trifluoroacetylacetone.

Photoisomerization processes followed a similar trend for all the molecules. Deposited sample contained the lowest energy CCC isomer. The irradiation of chloroacetylacetone at  $\lambda = 310 \text{ nm} - 290 \text{ nm}$  mainly produced the first group containing CTC conformer. According to theoretical calculations we expected to see the same for trifluoroacetylacetone, however here only the second group was produced. By comparing the spectra to theoretical calculations, we confirmed the presence of TCT(OH) and CTT(OH) isomers.

The irradiation for chloroacetylacetone was continued at  $\lambda = 270 \text{ nm} - 260 \text{ nm}$  wavelengths. Although the spectra were quite complicated, we can confirm that TCT conformer was produced. It is possible that TCC conformer of chloroacetylacetone was also produced in a smaller amount. However, more lines than expected show up in the spectra so there is a strong possibility of another isomer, likely a small amount of TTC. More experiments are required for definite assignment.

## Padėka

Darbe buvo naudotas Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuteris Vilniaus universitete Fizikos fakultete („HPC Saulėtekis“).

## Priedai

Lentelė P1. 3-chloroacetilacetono eksperimentinių spektrinių juostų priskyrimas virpesiams,

eksperimentiniai duomenys		teoriniai rezultatai			ankstesni eksperimentiniai duomenys [29]		
AcAcCl (Ar)		AcAcCl					
$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	int, $\text{cm}^{-1}$	virpesys	$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	int, $\text{cm}^{-1}$	Ar	Ne	pH <sub>2</sub>
3016,7	0,272	vCH <sub>3</sub> (OH)	3173,6	2	3015,9	3033,9	3017,0
2983,3	0,083	vCH <sub>3</sub> (CO)	3149,8	10			
2953,7	0,047	vCH <sub>3</sub> (CO)	3098,1	3	2981,0	2975,0	2987,0
2937,7	0,056	vCH <sub>3</sub> (OH)	3092,2	3	2936,0		2933,0
2849,6	0,029	vCH <sub>3</sub> s	3043,9	5			
		vCH <sub>3</sub> as	3043,6	4			
		vOH	2951,6	368			
1621,9	11,834	vC=C + vC=O	1656,3	215	1612,4	1649,3	1646,0
		$\delta$ OH	1636,7	306		1616,0	1616,0
1428,3	5,194	tw -CH <sub>3</sub> (OH)	1480,3	5	1427,9	1432,3	1443,0
1406,0		tw -CH <sub>3</sub> (CO)	1473,4	12	1418,8	1411,3	1429,0
		um -CH <sub>3</sub> (OH)	1472,7	32	1405,2	1400,0	1412,0
1370,7	0,456	um -CH <sub>3</sub> (CO)	1460,9	96	1371,0	1376,8	1397,0
					1361,4		1374,0
							1362,0
1351,5	0,124	um -CH <sub>3</sub> (OH) + vO=C-CH <sub>3</sub>	1426,6	33	1351,8	1359,7	1357,0
1336,1	0,159	um <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	1404,3	53		1315,7	1315,0
1272,9	0,165	um <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	1385,0	135	1275,5	1283,1	1283,0
						1278,0	1281,0
1260,9	2,919	$\delta$ OH + vC=C	1348,4	180			
1245,5		$\rho$ CH <sub>3</sub> (CO) + vC-C	1277,7	0,4			
1043,3	0,443	$\rho$ CH <sub>3</sub> (OH) + vCCl	1060,2	8	1043,8	1036,5	1038,0
1024,8	0,727	$\rho_a$ -CH <sub>3</sub>	1053,9	5	1024,8	1030,8	1030,0
993,3	0,311	$\rho$ CH <sub>3</sub> (OH)	1032,3	51	992,7	993,0	992,0
985,9					985,6		
959,4	0,159	$\rho$ CH <sub>3</sub> (CO)	1007,3	24	959,2	962,7	972,0
946,4	0,105	$\gamma$ OH	1004,4	76	945,2	952,6	
914,9	0,788	$\rho_a$ CH <sub>3</sub>	923,0	21	914,2	914,0	913,0

v – valentiniai virpesiai,  $\delta$  – deformaciniai plokštuminiai,  $\gamma$  – deformaciniai neplokštuminiai,  $\Delta$  – plokštuminė žiedo deformacija,  $\Gamma$ - neplokštuminė žiedo deformacija,  $\rho$ , tw, um – metilo grupių deformaciniai virpesiai, w – vanduo.



Lentelė P2. 3-chloroacetilacetono ir vandens eksperimentinių spektrinių juostų priskyrimas virpesiams

eksperimentiniai duomenys			teoriniai rezultatai			
Ar		N <sub>2</sub>	AcAcCl + H <sub>2</sub> O			
$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	int, cm <sup>-1</sup>	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	virpesys	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	int, cm <sup>-1</sup>	
3777,0 <sup>w</sup>	1,315	3726,5	vOH (H <sub>2</sub> O)	3886,3	106	
3756,3 <sup>w</sup>	3,306	3715,9				
3711,6 <sup>w</sup>	2,134	3699,6				
3707,0		3688,3				
3573,9 <sup>w</sup>	0,836	3635,1	vOH (H <sub>2</sub> O)	3672,4	529	
3567,0 <sup>w</sup>	0,078	3628,8				
3548,1	0,127	3549,5	kompleksų juostos			
3537,3	0,853	3542,4	”			
3528,1 <sup>w</sup>						
3517,0 <sup>w</sup>	0,069					
3463,1		3467,3 <sup>h</sup>				
3371,8 <sup>w</sup>		3369,4				
3016,0	0,398	3019,8	vCH <sub>3</sub> (CO)	3152,4	1	
			vCH <sub>3</sub> (OH)	3147,6	7	
2980,4	0,194	2979,1	vCH <sub>3</sub> (OH)	3100,4	2	
		2962,8	vCH <sub>3</sub> (CO)	3096,5	2	
2935,9	0,065	2932,9	vCH <sub>3</sub> s (OH)	3047,4	1	
			vCH <sub>3</sub> s (CO)	3042,9	3	
			vOH	3006,1	386	
		2283,7/1902,1/1776,2				
1624,3 <sup>w</sup>	31,908	1619,4	$\delta$ OH (H <sub>2</sub> O) + $\delta$ OH	1654,2	79	
1610,8			$\nu$ C=C + $\nu$ C=O	1642,5	305	
1608,5			1608,5	$\delta$ OH + $\delta$ OH (H <sub>2</sub> O)	1617,3	256
1601,7			1598,5			
1593,3 <sup>w</sup>						
1589,8 <sup>w</sup>		1588,6				
1446,5	9,8	1445,9				
1428,7			1429,3	um -CH <sub>3</sub> (OH)	1485,7	13
1420,2			1420,9	tw -CH <sub>3</sub>	1476,4	2
1405,9			1401,2	tw -CH <sub>3</sub>	1473,8	20
1396,5			1393,4	um -CH <sub>3</sub> (CO)	1464,7	15
1373,4	0,996	1372,9	um -CH <sub>3</sub> + $\delta$ OH	1416,7	95	
1358,2	0,667		um <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	1409,6	30	
1351,6		1352,3	um <sub>a</sub> -CH <sub>3</sub>	1390,9	55	
1287,1	6,576		$\delta$ OH + $\nu$ C=C	1352,3	207	
1276,2		1273,7	$\rho$ CH <sub>3</sub> (CO) + $\nu$ C-C + $\delta$ OH	1289,6	156	
1260,0		1259,3				
1051,7	2,442	1049,7	$\rho$ CH <sub>3</sub> (OH) + $\nu$ C-Cl	1061,7	28	
1043,6		1043,1	tw -CH <sub>3</sub> (OH) + $\gamma$ OH	1058,7	1	
1029,8						
1025,3		1024,7	tw -CH <sub>3</sub> (CO)	1050,9	4	
992,7	0,494	991,6	$\rho$ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub> + $\nu$ C-Cl	1035,5	55	
985,4		971,9				
959,1	0,252		$\rho$ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1013,7	3	
949,4	0,211					
946,0				$\gamma$ OH	988,8	81
942,8		942,4				
929,2						
914,7	1,471	912,7	$\rho$ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	918,8	42	

Lentelė P3. Trifluoroacetilacetono eksperimentinių spektrinių juostų priskyrimas virpesiams

eksperimentiniai duomenys		teoriniai rezultatai			ankstesni eksperimentiniai duomenys [29]		
AcAcF <sub>3</sub> (Ar)		AcAcF <sub>3</sub>					
$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	int, cm <sup>-1</sup>	virpesys	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	int, cm <sup>-1</sup>	Ar	Ne	pH <sub>2</sub>
		vCH	3246,5	2			
		vOH + vCH <sub>3</sub>	3147,3	31			
		vOH	3134,2	236			
3020,1	0,1	v <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	3094,3	2	3020	3021	3016,4
		v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	3041,5	1	2980	2980	2977,1
1647,0	2	vC=C+ vC=O	1687,5	160	1648	1650	1648
1609,3	23	δOH + vC-C=C	1640,2	500	1608,7	1614,6	1611,6
1473,0	2	δOH + um CH <sub>3</sub>	1496,9	35	1474	1471,8	1470,6
					1435,4		1436,6
1424,3	6	tw CH <sub>3</sub>	1471,7	9	1425	1429,1	1428,7
		δOH + um CH <sub>3</sub>	1464,6	105			
1364,0	0,6	um CH <sub>3</sub>	1418,4	15	1363,7	1367,0	1365,1
		δOH + um CH <sub>3</sub>	1388,7	99			
1301,0	12	δOH	1388,7	99	1301	1303	1301,6
1290,2		δOH + vO=C-CH <sub>3</sub>	1303,7	156	1290	1293,6	1292,2
1273,8					1274	1273	1275
1213,0	21	δOH + δCH	1220,3	124	1213,2	1213,6	1216,9
1207,7		vCF <sub>3</sub>	1189,2	236	1208,3	1209,5	1210,2
1199,8					1199,5	1202	1203,9
1177,8	13	δCH + vCF <sub>3</sub>	1142,0	249	1178	1184	1181,9
1166,5					1167	1168	1172,7
1156,6		δOH	1125,0	211	1155	1168	1172,7
1110,2	14				1111,5	1110,3	1111
1035,7	0,1	tw CH <sub>3</sub>	1060,9	1	1035,9	1038,3	1037,5
1009,0	0,2	ρCH <sub>3</sub>	1029,7	7	1009	1012,4	1010,3
944,3	3,5	γOH	964,6	66	945,7	944,6	944,7
933,1					941,7	942,6	942,2
		Γ (δC=C-OH)	961,4	4			
862,0	2	vC-CH <sub>3</sub> + vC-CF <sub>3</sub>	867,4	39	861,7	863	862,4
791,2	2	γOH	817,0	40	790,9	790,5	791,4
761,4	0,4	Γ	775,3	1	761,6	763,6	763,2
729,5	2	um CF <sub>3</sub>	729,2	30	729,7	730,1	730

Lentelė P4. Trifluoroacetilacetono ir vandens eksperimentinių spektrinių juostų priskirimas virpesiams

eksperimentiniai duomenys			teoriniai rezultatai			
Ar			AcAcF3(CO) + H <sub>2</sub> O		AcAcF3(OH) + H <sub>2</sub> O	
$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	int, cm <sup>-1</sup>	virpesys	$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>			int, cm <sup>-1</sup>
3808,9	10	$\nu_a$ OH (H <sub>2</sub> O)	3889,8	134	3888,0	108
3574,8	1	$\nu_s$ OH (H <sub>2</sub> O)	3754,5	317		
		$\nu_a$ OH (H <sub>2</sub> O)			3691,6	420
3553,7	1	kompleksų juosta				
3478,6	0,4	“				
3019,9	0,09	$\nu$ CH	3247,4	2	3242,5	1
2978,1	0,05	$\nu$ OH	3198,4	261	3112,8	369
		$\nu$ CH <sub>3</sub>	3148,0	10	3152,8	2
2929,2	0,2	$\nu$ CH <sub>3</sub>	3095,6	1	3087,1	3
		$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	3042,7	0,6	3034,1	3
1660,7 <sup>w</sup>						
1612,8		$\nu$ C=C+ $\nu$ C=O	1679,0	205	1693,9	282
1593,7 <sup>w</sup>	41	$\delta$ OH (H <sub>2</sub> O)	1648,7	69	1655,4	109
1569,0		$\delta$ OH + $\nu$ C=C	1630,0	543	1631,3	123
1475,4	0,7	$\delta$ CH + um CH <sub>3</sub>	1498,8	23	1470,8	7
1426,0	4	tw CH <sub>3</sub>	1471,2	9	1477,7	8
		$\delta$ OH + um CH <sub>3</sub>	1462,2	100	1466,6	33
1367,7	2	um CH <sub>3</sub>	1420,2	24	1406,2	93
1313,0						
1291,8	15	$\delta$ OH + um CH <sub>3</sub>	1390,7	113	1387,4	105
1215,6		$\delta$ OH + $\nu$ C-CF <sub>3</sub>	1298,5	182	1294,5	526
1206,0	15	$\delta$ CH	1219,3	124	1237,3	54
1175,9	12	$\nu$ CF <sub>3</sub>	1189,6	240	1184,8	294
1114,1		$\delta$ CH + $\nu$ CF <sub>3</sub>	1147,4	252	1155,9	277
1109,5	5					
1036,2	0,04	$\delta$ CH	1130,0	194	1133,4	75
1027,4	0,1					
1009,9	0,06	tw CH <sub>3</sub>	1060,7	2	1052,7	4
992,4	0,2	$\rho$ CH <sub>3</sub>	1031,3	6	1007,3	21
944,6			962,2	3		
923,2	3	$\Gamma$ ( $\delta$ C-C=C)			943,5	9
882,0		$\gamma$ OH	943,6	3	941,3	56
847,4		$\Delta$ ( $\nu$ C-CH <sub>3</sub> + $\nu$ C-CF <sub>3</sub> )			851,8	15
862,7	1		869,6	69		
804,4						
801,9	0,6	$\gamma$ CH			833,9	41
791,2	0,6		816,9	39		
761,7	0,1	$\Gamma$ ( $\gamma$ CH + $\gamma$ OH)	773,2	1	736,7	3
729,5	0,7		730,2	30		
721,1	0,3	$\Delta$ + um CF <sub>3</sub>			723,0	12