

**VILNIAUS UNIVERSITETO
FIZIKOS FAKULTETO
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS**

Klaudija Pukalskaitė

**MALONALDEHIDŲ ŠEIMOS MOLEKULIŲ TYRIMAS MATRICINĖS IZOLIACIJOS
FTIR SPEKTRINIŲ METODU
MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ MAGISTRO DARBAS**

Cheminės fizikos studijų programa

Studentė

Klaudija Pukalskaitė

Darbo vadovas

prof. Justinas Čėponkus

Instituto direktorius

prof. Darius Abramavičius

Vilnius 2026

Turinys

Išvadas.....	3
1.1 Tarpmolekulinė sąveika	5
1.2 Bromomalondialdehididas	6
1.3 Virpesinė spektroskopija.....	7
1.4 Matricinės izoliacijos metodas.....	9
1.5 Kvantinės chemijos skaičiavimai	11
1.5.1 Tankio funkcionalo teorija.....	12
1.5.2 B3LYP skaičiavimo metodas.....	13
1.5.3 M06 skaičiavimo metodas	13
1.5.4 MP2 skaičiavimo metodas	14
2. Eksperimentinė dalis	14
2.1 Tyrimams naudota įranga.....	15
2.2 Bandinių paruošimo metodika	16
2.3 Eksperimento eiga	16
2.3.1 Matricinio bandinio paruošimas	16
2.4 Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas.....	17
Išvados	28
Literatūros šaltiniai	29
1 Priedas. Virpesinių juostų priskyrimas	35
Padėka	38
Publikacijos ir konferencijos	39

Ivadas

Molekulių savybes ir jų elgseną įvairiose agregatinėse būsenose lemia tarpmolekulinės sąveikos ir konformacinė sandara [1]. Tačiau eksperimentiniuose tyrimuose dažnai susiduriama su sunkumais tiriant itin reaktyvias, mažo lakumo ar sunkiai garuojančias medžiagas, kurių struktūra gali kisti dėl sąveikos su aplinka [2]. Dėl šios priežasties tokioms sistemoms ištirti reikalingi metodai, leidžiantys tirti pavienes molekules ir sumažinti tarpmolekulinių sąveikų bei šalutinių reakcijų įtaką. Vienas efektyviausių metodų šiai problemai spręsti yra infraraudonosios sugerties žemų temperatūrų matricinės izoliacijos spektroskopija, leidžianti reaktyvias ar nestabilias molekules izoliuoti inertinių dujų gardelėje žemoje temperatūroje [2]. Staigus molekulių izoliavimas gardelėje leidžia išlaikyti jų struktūrą artimą tai, kuri egzistuoja kambario temperatūroje, ir išvengti tolesnių cheminių reakcijų ar konformacinių pasikeitimų [3]. Bromomalondialdehidas ($C_3H_3BrO_2$) – halogenintas β -dikarbonilų klasės junginys, struktūriškai įdomi sistema, pasižyminti keliomis galimomis konformacijomis, intramolekuliniu protonų persiskirstymu bei stipriu halogeno poveikiu elektronų pasiskirstymui [4]. Kambario temperatūroje šių molekulių konformerų identifikavimą apsunkina sąveikos su aplinka, todėl, taikant matricinės izoliacijos metodą, galima patikimiau atskirti ir tirti jos konformacinę pusiausvyrą, bei stebėti galimą protono tuneliavimą [5]. Pažymėtina, kad literatūroje [6, 7] bromomalondialdehido molekulė ir su ja susiję protono tuneliavimo procesai yra mažai ištirti. Dauguma tyrimų atlikta su gimininga molekule – chloromalondialdehidu, kuriame bromas pakeistas chloru. Šiuose darbuose detalai nagrinėjami protono tuneliavimo ir fotoizomerizacijos procesai, tačiau halogeno pakeitimo įtaka molekulės dinaminiam elgesiui išlieka nepakankamai išaiškinta [6, 7]. Todėl bromomalondialdehido tyrimai leidžia praplėsti supratimą apie halogeno prigimties poveikį intramolekuliniams procesams. Šiame darbe bromomalondialdehidas tiriamas matricinės izoliacijos metodu, o gauti eksperimentiniai rezultatai lyginami su kvantinės chemijos teoriniais (B3LYP, MP2, M06) skaičiavimais, atliktais Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto dalies superkompiuteriu: „VU HPC“ Saulėtekis [8]. Tokia metodų kombinacija leidžia identifikuoti galimas molekulės konformacijas, įvertinti jų stabilumą skirtingose matricinėse aplinkose bei nustatyti žemoje temperatūroje vykstančius konformacinius pokyčius ar galimą protonų tuneliavimą [9].

Darbo tikslas – nustatyti $C_3H_3BrO_2$ struktūrą ir galimas konformacijas, taikant virpesinės spektroskopijos matricinės izoliacijos metodą ir atlikti spektrinių juostų priskyrimą virpesinėms modoms.

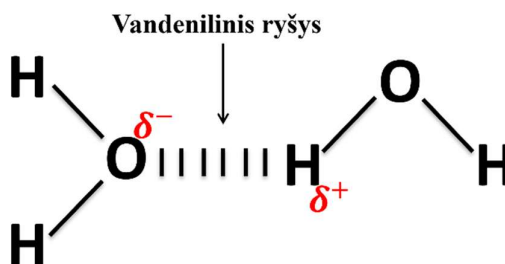
Darbo uždaviniai:

1. Suskaičiuoti galimas molekulės konformerų struktūras ir jų energijas, naudojant kvantinės chemijos metodus.
2. Užregistruoti molekulių, izoliuotų inertinių dujų matricoje, infraraudonosios sugerties spektrus.
3. Ištirti molekulės dinamiką, įvertinti, ar stebimi konformaciniai pokyčiai skirtingose matricose ir skirtingose temperatūrose.
4. Įvertinti kuris iš taikytų skaičiavimo metodų suskaičiuoja virpesinį spektrą artimiausią eksperimentiniam.

1.1 Tarpmolekulinė sąveika

Tarpmolekulinės sąveikos – jėgos, veikiančios tarp atskirų molekulių, jonų ar molekulių fragmentų ir lemiančios jų struktūrą, stabilumą bei dinamiką [10]. Šios sąveikos apima dipolio–dipolio sąveikas, vandenilinius ryšius ir Van der Valso jėgas [11].

Vandeniliniai ryšiai yra svarbūs tiriant biologinę struktūrą, funkcijas ar konformacinę dinamiką [12]. Tai elektrostatinė traukos jėga, susidaranti tarp vandenilio atomo ir elektroneigiamo elemento, pavyzdžiui: azoto, deguonies ar fluoro (1 pav.) [13]. Ši sąveika vyksta tarp donorinės ir akceptorinės molekulės, kur donorinė turi dalinai teigiamą krūvį, o akceptorinė – dalinai neigiamą krūvį [14]. Vandeniliniai ryšiai pasižymi kryptingumu ir yra stipresni už Van der Valso sąveiką. Molekulių, sudarančių vandenilinius ryšius, skaičius yra lygus aktyvių porų skaičiui [15].



1 pav. Vandenilinio ryšio pavyzdys [16]

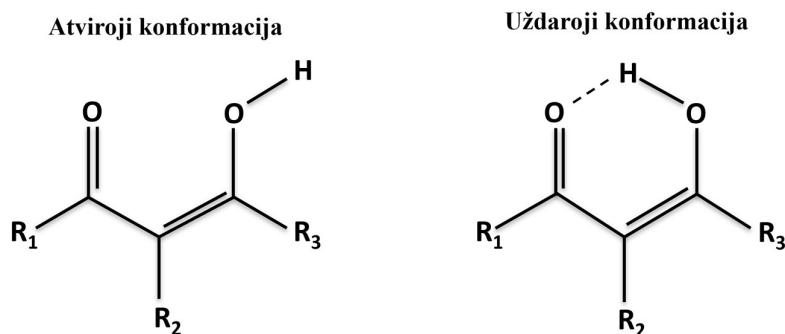
Vandeniliniai ryšiai taip pat labai svarbūs tiriant protonų tuneliavimą. Protonų tuneliavimas – kvantinio tuneliavimo reiškiny, kai protonas molekulėje pereina iš vienos padėties į gretimą, nors šias padėtis skiria potencinis barjeras. Pagal Wentzelio–Kramerso–Briliueno (WKB) aproksimaciją [17], dalelės tuneliavimo tikimybė yra atvirkščiai proporcinga jos masei ir potencialo barjero pločiui. Protonas yra apie 2000 kartų masyvesnis už elektroną, todėl jo tuneliavimo tikimybė yra žymiai mažesnė. Nepaisant to, protonų tuneliavimas efektyviai pasireiškia sistemose, kuriose susidaro stiprus vandenilinis ryšys, nes jis sumažina potencinio barjero aukštį ir plotį. Protono pernaša per vandenilinį ryšį yra svarbi biologinių molekulių tautomerizmo reiškiniams ir yra būdinga daugelio baltymų apimančių reakcijų mechanizmuose [17].

1.2 Bromomalondialdehidas

Malondialdehidas priklauso β -dikarbonilų (β -dialdehidų) klasei. Kietosios būsenos malondialdehidas pasižymi dideliu reaktyvumu, kuris daugiausia egzistuoja enoline forma – hidroksiakroleino pavidalu, stabilizuota stipraus intramolekulinio vandenilinio ryšio tarp dviejų deguonies atomų. Organiniuose tirpikliuose dažniau aptinkamas *cis*-izomeras, tuo tarpu vandenyje vyrauja *trans*-izomeras [4]. Tokia konformacinė pusiausvyra būdinga ir kai kuriems malondialdehido dariniams, įskaitant halogenintus analogus.

Malondialdehidas yra svarbi etaloninė sistema (2 pav.), plačiai naudojama intramolekulinės protonų pernašos tyrime. Stabiliausia jo konfigūracija yra chelatinė enolinė forma su intramolekuliniu O–H $\cdots$ O vandeniliniu ryšiu. Dėl molekulės simetrijos galimos dvi ekvivalenčios protono padėties, todėl potencinės energijos paviršius pasižymi dvigubo minimumo struktūra. Šiuos minimumus skiria apie 4 kcal/mol aukščio barjeras, todėl virpesiniai lygmenys pasižymi ryškiu tuneliavimo skilimu, atsirandančiu dėl intramolekulinės protonų pernašos [18].

Taip pat nustatyta, kad protonų pernaša malondialdehide yra daugiamatis procesas – reakcijos kelias nėra tiesinė protono migracija tarp dviejų deguonies atomų, bet apima ir kitų molekulės virpesinių modų poslinkius, kurie sumažina efektyvų potencialo barjerą ir padidina tuneliavimo tikimybę [19].



2 pav. Malondialdehido atviroji bei uždaroji konformacijos (kai R₁=R₃=H; malondialdehide R₂=H, 2-chloromalondialdehide R₂=Cl, 2-bromomalondialdehide R₂=Br) [20]

Vienas iš halogenintų malondialdehido darinių yra 2-chloromalondialdehidas. Tyrimai su 2-chloromalondialdehidu parodė, kad halogeno buvimas silpnina intramolekulinį vandenilinį ryšį, padidina protonų pernašos barjero aukštį ir lemia tuneliavimo skaidymo sumažėjimą, lyginant su malondialdehidu. Taip pat nustatyta ryški matricos aplinkos įtaka: tuneliavimo reiškiniai stebimi argono ir para-vandenilio matricose, bet nuslopinami neono matricoje [6, 7].

Chloro pakaitalas silpnina intramolekulinį vandenilinį ryšį, todėl sumažėja barjerai konformaciniams virsmams. Dėl to egzistuoja daugiau nei vienas konformeras. Šios molekulės turi

dvi tautomerines formas: *enol* ir *keto*. Dominuojanti *enol* forma, kurioje vandenilis yra tarp dviejų deguonies atomų, tačiau gali egzistuoti ir kiti *enol* tipo konformerai. Tai rodo, kad pakaitalas veikia ne tik protono pernašą, bet ir visą molekulės pusiausvyrą tarp skirtingų struktūrų bei jų virpesių savybes. Protono tuneliavimo jautrumas aplinkai siejamas su tuo, kaip stipriai aplinka sąveikauja su molekule: kuo aplinka labiau polinė, tuo stipresnė sąveika tarp aplinkos ir molekulės, todėl kai kurie dinaminiai procesai, pavyzdžiui, protono tuneliavimas, molekulės sukimasis ir kt., apsunkinami arba visai sustabdomi [21].

Be to, 2-chloromalondialdehidą pasižymi selektyvia fotoizomerizacija. Eksperimentai rodo, kad apšvietus skirtingos energijos spinduliuote susidaro skirtingi izomerai, o šį procesą papildomai veikia ir aplinka (pvz., matrica). Lyginant su malondialdehidu, fotoizomerizacijos mechanizmas yra pakitęs. Tai siejama su chloro pakaitalo pakeista elektronine struktūra ir kitokiu energijos pasiskirstymu molekulėje. Todėl pakaitalo įtaka neapsiriboja protono pernaša – ji taip pat lemia molekulės fotocheminį elgesį ir susidarančių izomerų santykį [7].

Kitas iš halogenintų malondialdehido darinių yra 2-bromomalondialdehidą, kuriame prie centrinio malondialdehido anglies atomo (2-padėtyje) prijungtas bromo pakaitalas. Ši struktūra išlaiko dialdehidines funkcinės grupes, tačiau halogeno įvedimas keičia junginio elektroninę struktūrą, poliškumą, poliarizuojamumą ir virpesines savybes. Panašūs efektai nustatyti ir tiriant giminingus halogenintus analogus, pavyzdžiui, 2-chloromalondialdehidą [6, 7].

Remiantis struktūriniu ir elektroniniu analogiškumu, 2-bromomalondialdehidą laikomas perspektyvia modeline sistema, tiriant halogeno dydžio, elektroneigiamumo ir poliarizuojamumo poveikį intramolekuliniam vandeniliniui ryšiui, protonų dinamikai ir virpesių spektrinėms savybėms. Lyginamoji halogenintų malondialdehidų (Cl, Br, I) analizė leidžia nuosekliai įvertinti halogeno įtaką molekulės stabilumui ir konformacinei pusiausvyrai [6, 7].

1.3 Virpesinė spektroskopija

Virpesinė spektroskopija – plačiai naudojamas metodas medžiagų cheminei analizei atlikti, pagrįstas molekulių virpesių spektrų matavimu. Gauti duomenys suteikia informacijos apie analitės cheminę bei molekulinę sudėtį, struktūrą, chemines sąveikas ir kitus svarbius parametrus. Naudojant virpesinę spektroskopiją galima tirti tiek atskirus cheminius junginius, tiek audinius ar daugialąsčius organizmus bei jų gyvybinę veiklą. Šios srities pagrindiniai privalumai yra neinvaziškumas, galimybė atlikti matavimus *in situ* (tiesiogiai tiriamoje vietoje) ir *in vivo* (gyvame organizme) [22].

Virpesinę spektroskopiją sudaro du pagrindiniai metodai: infraraudonosios sugerties ir Ramano sklaidos spektroskopija [23]. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija pagrįsta spinduliuotės sąveikos su medžiaga matavimu sugerties arba atspindžio metodu. Šis metodas taikomas cheminių medžiagų ir funkcinių grupių identifikavimui skystoje, dujinėje ir kietojoje būsenose. Tyrimai gali būti atliekami tiek jau žinomoms medžiagoms, remiantis spektrinėmis bibliotekomis, tiek nežinomų junginių analizei. Infraraudonųjų spindulių spektrai registruojami naudojant spektrometrą, veikiantį infraraudonųjų spindulių srityje. Praktikoje dažniausiai taikomas Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektrometras [24].

Sugerties spektroskopijos metodai, tokie kaip FTIR ir UV–Vis (ultravioletinė-regimoji šviesa), matuoja, kiek šviesos analizė sugeria skirtinguose bangos ilgiuose. Paprasčiausiu atveju šviesos spindulys nukreipiamas į bandinį, o sugertos spinduliuotės intensyvumas matuojamas visame dominančiame bangos ilgių intervale. FTIR spektroskopijoje šviesa sklinda per Maikelsono interferometrą – veidrodžių sistemą, kurioje vienas veidrodis yra judantis. Neapdoroti matavimo duomenys, vadinami interferograma (šviesos sugerties priklausomybė nuo veidrodžio padėties). Norint juos paversti į įprastą sugerties spektrą, t. y. sugertį kiekvienam bangos ilgiui ar bangos skaičiui, taikomas kompiuterinis apdorojimas naudojant Furjė transformaciją [25].

Kitas virpesinės spektroskopijos metodas – Ramano sklaidos spektroskopija, kuri suteikia informaciją apie molekulės virpesinius energijos lygmenis. Šiuo metodu taip pat galima nustatyti cheminę medžiagos struktūrą, ryšių pobūdį, konformacinę informaciją bei tirti tarpmolekulines sąveikas. Skirtingai nei infraraudonųjų spindulių spektroskopija, Ramano sklaidos metodas pagrįstas neelastinga šviesos sklaida [26].

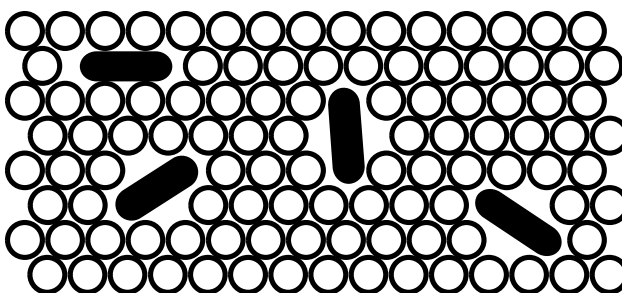
Kai molekulė išsklaido šviesą, svyruojantis fotono elektromagnetinis laukas sukelia molekulės elektronų debesies poliarizaciją. Dėl to molekulė trumpam pereina į aukštesnės energijos būseną, o dalis fotono energijos perduodama molekulei. Šią būseną galima laikyti virtualia molekulės būseną, kuri nėra stabili, todėl fotonas beveik iš karto vėl išspinduliuojamas kaip išsklaidyta šviesa. Dažniausiai pasitaikantis atvejis yra tada, kai išspinduliuoto fotono energija sutampa su žadinančios lazerio spinduliuotės energija. Šis reiškinys vadinamas Reilio sklaida arba elastine sklaida ir yra dominuojantis efektas. Kur kas retesnis atvejis yra tada, kai išspinduliuoto fotono energija skiriasi nuo žadinančios spinduliuotės energijos. Toks procesas vadinamas neelastine sklaida ir gali pasireikšti kaip Stokso Ramano sklaida arba anti-Stokso Ramano sklaida [27, 28].

Tyrimuose naudojamas monochromatinės spinduliuotės šaltinis, dažniausiai lazeris, veikiantis matomoje, artimojoje infraraudonojoje arba artimojoje ultravioletinėje spektro srityje, tam tikrais atvejais gali būti naudojami ir rentgeno spinduliai. Lazerio spinduliuotė sąveikauja su molekulių virpesiais ir fononais, todėl išsklaidytų fotonų energija gali padidėti arba sumažėti. Šis energijos pokytis suteikia informacijos apie analizės virpesines modas sistemoje. Eksperimento metu

bandinys apšviečiamas lazerio spinduliu, o iš apšviestos srities sklindanti elektromagnetinė spinduliuotė surenkama optine sistema, dažniausiai lęšiais [29].

1.4 Matricinės izoliacijos metodas

Matricinė izoliacija – eksperimentinis metodas, plačiai taikomas įvairiose mokslo srityse, ypač chemijoje ir fizikoje. Šiuo metodu tiriamos tiek labai reaktyvios dalelės, tiek skirtingos molekulinės konformacijos bei silpnos tarpmolekulinės sąveikos. Eksperimento metu analitės molekulės izoliuojamos kristalinėje inertinių dujų matricoje (3 pav.). Analitės ir matricinių dujų santykis paprastai būna apie 1:1000, todėl tarpmolekulinės sąveikos yra apribojamos [2]. Matricinės izoliacijos metodas leidžia kambario temperatūroje egzistuojančias molekules „užšaldyti“ inertinėje matricoje, išsaugant jų pradinę struktūrą ir konformaciją, neleidžiant sąveikauti su aplinkos molekulėmis. Kadangi tiriamos pavienės molekulės, šiuo metodu gaunamos spektrinės juostos tampa gerokai siauresnės (iki 4 cm^{-1}), todėl juostas galima patikimiau ir tiksliau priskirti atitinkamiems virpesiams [3].



3 pav. Matricos izoliacija. Standi matricinių dujų gardelė (neužtušuoti apskritimai) izoliuoja molekules (užtušutos figūros) vieną nuo kitos [30]

Norint užtikrinti sėkmingą eksperimentą, labai svarbu pasirinkti tinkamas matricines dujas. Dažniausiai naudojamos dujos matricinės izoliacijos eksperimentuose yra inertinės arba silpnai su tiriamąja molekule sąveikaujančios dujos, tokios kaip argonas, neonas ir azotas. Šios dujos kambario temperatūroje yra dujinės būsenos, tačiau esant labai žemoms temperatūroms gali sudaryti kietą matricią, kurioje izoliuojamos tiriamos molekulės [2]. Be to, monoatominės dujos ir iš vienodų atomų sudarytos molekulės paprastai nėra aktyvios infraraudonųjų ir matomosios šviesos srityse [30, 31, 32].

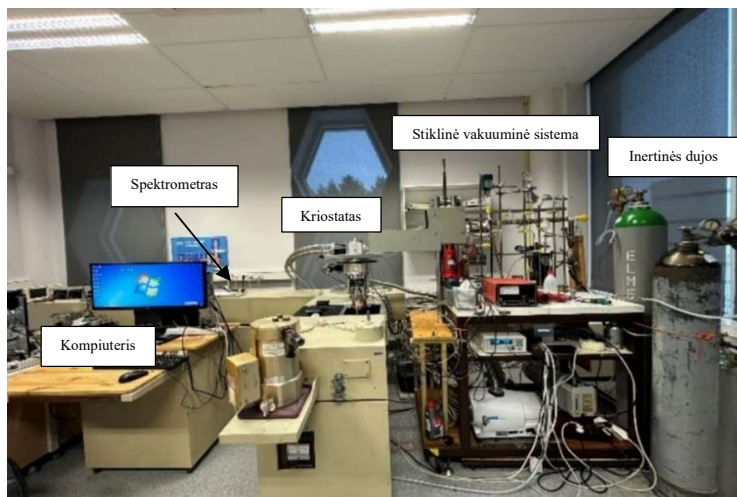
Argonas yra viena dažniausiai naudojamų matricinių dujų, nes jis yra pakankamai inertiškas ir sudaro gana stabilią kristalinę matricią esant žemoms temperatūroms. Argono matricoje izoliuotos

molekulės sąveikauja palyginti silpnai su aplinka, todėl jų spektrai dažnai yra artimi dujinės būsenos spektrams. Dėl šių savybių argono matrica dažnai naudojama tiriant molekulių virpesinius spektrus ir struktūrines savybes [31, 33, 34].

Neonas taip pat priklauso inertinių tauriųjų dujų grupei ir naudojamas matricinės izoliacijos eksperimentuose, kai siekiama užtikrinti dar silpnesnę sąveiką su tiriamąja molekule. Palyginti su kitomis matricomis, neono matricoje stebimi spektrų poslinkiai nuo dujinės fazės paprastai yra mažesni, todėl gauti spektrai yra artimesni izoliuotos molekulės savybėms dujinėje fazėje [30, 32].

Azotas irgi dažnai naudojamas kaip matricinės dujos. Nors azoto molekulės laikomos gana inertiškomis, žemose temperatūrose jos gali stipriau sąveikauti su tiriamąja molekule nei inertinių dujų atomai. Tai susiję su azoto molekulės kvadrupoliniu momentu. Dėl šios priežasties azoto matricoje dažnai stebimi didesni virpesinių juostų poslinkiai, palyginti su argono ar neono matricomis, taip pat gali išryškėti virpesinės juostos, kurios kitose matricinėse aplinkose yra mažesnio intensyvumo [31, 33, 34]. Todėl skirtingos matricinės aplinkos leidžia įvertinti aplinkos poveikį molekulės konformacinei pusiausvyrai ir protonų dinamikai.

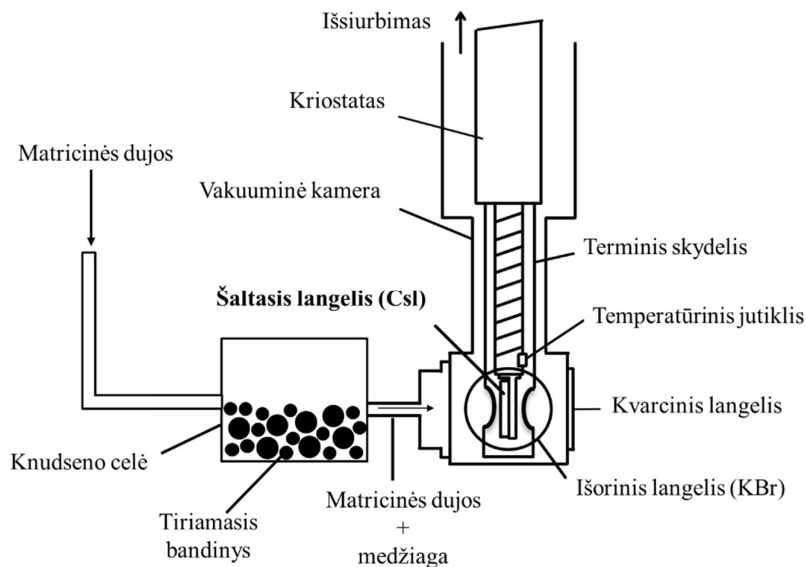
Eksperimentinė įranga matricinės izoliacijos tyrimams parenkama atsižvelgiant tiek į tiriamųjų molekulių savybes, tiek į taikomus spektroskopinius metodus. Pagrindiniai sistemos komponentai yra: kriostatas, vakuumo siurblių sistema, mėginio padavimo sistema, spektrometras, spektroskopinė sistema su mišiniu (CsI langelis IR sugerties matavimams), vakuuminė kamera, šiluminis skydas, saugantis nuo išorinės šilumos patekimo, temperatūros reguliavimo sistema šaltajam langeliui ir dujų tiekimo sistema (4 pav.) [35].



4 pav. Matricinės izoliacijos įranga

Šaltasis langelis (5 pav.), ant kurio nusodinamas matricinių dujų ir tiriamosios medžiagos mišinys, dažniausiai gaminamas iš cezio jodido (CsI). Langelis aušinamas iki 4–20 K temperatūros,

naudojant uždaro ciklo šaldymo sistemą arba skystą helį. Mišinys į sistemą įleidžiamas per purškimo liniją 1–5 mmol/h srauto greičiu [3].



5 pav. Matricinės izoliacijos spektroskopinės sistemos ir Knudseno celės schema

Tiriant mažai lakias medžiagas, reikalinga sistemos modifikacija. Tokiais atvejais taikomas Knudseno celės metodas, kuris naudojamas įvairioms medžiagoms, pasižyminčioms labai mažu sočiųjų garų slėgiu [36]. Knudseno celė dažniausiai gaminama iš metalo arba karščiui atsparios medžiagos. Joje įrengta anga, per kurią prateka matricinių dujų srautas, jam tekant pro celę, o į srautą patenka tiriamosios medžiagos dalelės. Susidaręs mišinys nukreipiamas tiesiai į kriostatą ir nusodinamas ant šaltojo langelio. Priklausomai nuo eksperimento, celė su medžiaga gali būti kaitinama [30].

1.5 Kvantinės chemijos skaičiavimai

Tyrimų objektų mikroskopinei struktūrai, elektroninėms savybėms bei virpesių spektrams modeliuoti klasikinės mechanikos dėsnių nepakanka, todėl šiame darbe taikomi kvantinės chemijos metodai. Remiantis klasikineis modeliais, negalima tiksliai aprašyti dalelių sąveikų, ypač tarp elektronų ir branduolių, nes šios sąveikos priklauso ir nuo kvantinių dėsnių [37]. Šiam tikslui taikomi kvantiniai metodai, kurie remiasi Šrėdingerio lygtimi [38].

Ši lygtis kvantinėje mechanikoje leidžia įvertinti visos sistemos banginę funkciją Ψ ir energiją E , kai Hamiltoniano operatorius H aprašo elektronų ir branduolių kinetinę bei potencinę energiją [39]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Sprendžiant šią lygtį remiantis tik fizikiniais dėsniais, be jokių empirinių parametrų, metodas vadinamas *ab initio* (lot. nuo pradžios), priešingai nei pusiau empiriniai modeliai. Kadangi visos molekulės yra sudarytos iš elektronų ir branduolių, matematiškai išspręsti jų bendrą judėjimą tampa sudėtinga [38]. Todėl taikoma Borno–Openheimerio aproksimacija. Ji remiasi prielaida, kad branduoliai yra daug sunkesni už elektronus ir santykinai juda lėtai, todėl gali būti laikomi nejudančiais, kol elektronai juda jų kuriamame lauke. Tokiu būdu sprendžiama tik elektroninė Šrėdingerio lygties dalis, o branduolių padėties laikomos parametrais. Rezultatas – potencinės energijos paviršius (PES), kuris vaizduoja, kaip keičiasi molekulės energija priklausomai nuo branduolių padėties, ir padeda analizuoti molekulės struktūrą ir geometriją [39].

Kadangi tikslus daugelio elektronų sistemos sprendimas išlieka labai sudėtingas, pasitelkiami supaprastinti modeliai. Vienas esminių supaprastinimų – nepriklausomų dalelių modeliai, kuriuose kiekvieno elektrono judėjimas nagrinėjamas atskirai nuo kitų, o sąveikos įvertinamos vidutiniškai [40].

Vienas iš pagrindinių tokių metodų – Hartree–Fock (HF) teorija. Joje kiekvienas elektronas aprašomas individualia orbita, o bendra banginė funkcija sudaroma kaip visų orbitų sandauga (Sleiterio determinantas). HF metodas įtraukia vidutinį elektronų sąveikų aprašymą, bet neapima jų koreliacijos – t. y. momentinio tarpusavio judėjimo priklausomybės. Norint įtraukti koreliaciją, būtina naudoti daugialypius determinantų metodus, kad būtų galima tiksliau aproksimuoti tikrąjį kvantinį sprendinį, tačiau skaičiavimai tampa gerokai sudėtingesni [40].

Vienas plačiausiai taikomų metodų šiuolaikinėje kvantinėje chemijoje yra tankio funkcionalo teorija (angl. *density functional theory*, *DFT*) [41], kuri gali būti laikoma HF metodo plėtinium. Čia elektronų koreliacija įtraukiama per elektronų tankio funkciją, o ne per bangines funkcijas, todėl DFT dažnai pateikia tikslesnius rezultatus nei HF, ypač vidutinio dydžio sistemoms [40].

1.5.1 Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo teorija yra viena iš populiariausių kvantinės chemijos metodų. Ji, kaip ir HF, paremta nepriklausomų dalelių modeliu, kur pagrindinis kintamasis yra elektronų tankis. Tokiu būdu sumažinamas skaičiavimų sudėtingumas, neprarandant tikslumo. Praktikoje dažniausiai naudojamas Kohn–Sham (KS) DFT modelis [41]. Jame įvedamos pagalbinės orbitalės, kurios leidžia padalyti kinetinės energijos funkcionalą į dvi dalis: vieną, kurią galima tiksliai apskaičiuoti, ir mažą korekcinį terminą. Tai leidžia iš dalies atkurti HF teorijoje pasiekiamus skaičiavimo privalumus, tuo pačiu įtraukiant ir elektronų koreliacijos efektus. Dėl savo efektyvumo, pakankamo tikslumo ir plataus pritaikomumo, DFT modelis plačiai taikomas organinių molekulių, metalų kompleksų, biomolekulių struktūrų optimizacijai, virpesių dažnių prognozei ir energijos skaičiavimams [40].

1.5.2 B3LYP skaičiavimo metodas

Hibridiniai funkcionalai – tankio funkcionalo teorijos aproksimacijų klasė, skirta mainų–koreliacijos energijos funkcionalui aprašyti. Šie funkcionalai apjungia dalį tikslios mainų energijos iš Hartree–Fock teorijos ir dalį iš kitų šaltinių (*ab initio* arba empirinių aproksimacijų). Tiksliosios mainų energijos funkcionalas išreiškiamas per Kohn–Sham orbitales, o ne tiesiogiai per elektronų tankį. Vienas iš dažniausiai naudojamų šios klasės funkcionalų yra B3LYP, kurio pavadinimas kilęs iš „Becke, trijų parametru, Lee–Yang–Parr“. Šiame funkcionalo modelyje naudojamas Becke trijų parametru mainų funkcionalas kartu su Lee–Yang–Parr koreliacijos funkcionalu, o į bendrą energijos išraišką įtraukiama dalis fiksuota Hartree–Fock mainų energijos [42].

Ilgą laiką B3LYP buvo laikomas vienu iš standartinių pasirinkimų atliekant DFT skaičiavimus dėl gero tikslumo ir skaičiavimo kaštų santykio. Literatūroje [43] dažniausiai minima, kad B3LYP funkcionalas labiausiai tinkamas tiriant mažas ir vidutines organines molekules, kovalentinius ryšius, reakcijų barjerus bei geometrijų optimizaciją. Tačiau šis funkcionalas gali netiksliai aprašyti dispersines (Van der Waals) sąveikas, jeigu skaičiavimai atliekami be papildomų dispersijos korekcijų. Taip pat kai kuriems ne kovalentiniams kompleksams, silpnoms intermolekulinėms sąveikoms ar izomerizacijos energijoms tiksliau gali veikti naujesni funkcionalai, pavyzdžiui, M06 šeimos funkcionalai [43].

1.5.3 M06 skaičiavimo metodas

M06 funkcionalai – tai meta-hibridinių tankio funkcionalių šeima, sukurta siekiant tiksliau aprašyti įvairias chemines sistemas, įskaitant organines, neorganines ir organometalines molekules. Šie funkcionalai, be elektronų tankio ir jo gradiento, taip pat naudoja kinetinės energijos tankį, todėl gali geriau įvertinti mainų–koreliacijos energiją sudėtingesnėse sistemose. M06 šeimai priklauso keli funkcionalai, pavyzdžiui, M06, M06-2X, M06-L ir M06-HF, kurie skiriasi Hartree–Fock mainų dalimi ir yra pritaikyti skirtingiems skaičiavimų tipams [44].

Literatūroje [44] nurodoma, kad M06 funkcionalas yra ypač tinkamas tiriant organometalines ir pereinamųjų metalų turinčias sistemas, taip pat ne kovalentines sąveikas. Tuo tarpu M06-2X funkcionalas dažniau naudojamas pagrindinių grupių elementų (angl. *main-group*) chemijoje, reakcijų termochemijai ir kinetikai bei ne kovalentinėms sąveikoms nagrinėti. Dėl platesnio parametrizavimo ir geresnio dispersinių sąveikų aprašymo M06 šeimos funkcionalai dažnai laikomi patikimesne alternatyva kai kurioms sistemoms, kuriose B3LYP gali duoti mažiau tikslius rezultatus, pavyzdžiui, vertinant silpnas intermolekulines sąveikas arba pereinamųjų metalų kompleksus [44].

1.5.4 MP2 skaičiavimo metodas

Møller–Plesset perturbacijų teorija (MPPT) yra vienas iš *ab initio* metodų, skirtų įvertinti elektronų koreliaciją, kurios neapima Hartree–Fock aproksimacija. Šis metodas remiasi perturbacijų teorija, kurioje HF sprendinys laikomas pradine aproksimacija, o elektronų tarpusavio sąveika įtraukiama kaip pataisa aukštesnės eilės nariais [45].

Dažniausiai praktikoje naudojama antros eilės Møller–Plesset aproksimacija (MP2), kuri suteikia pirmąją korekciją HF energijai, įtraukiant elektronų koreliacijos efektus. Šis metodas pasižymi santykinai geru tikslumo ir skaičiavimo kaštų santykiu, todėl plačiai taikomas molekulių struktūrų, energijų bei silpnų tarp molekulinę sąveikų analizei [46].

Vis dėlto MP2 metodas turi ir apribojimų. Nors jis dažnai pagerina HF rezultatus, kai kuriais atvejais gali pervertinti dispersines sąveikas arba netiksliai aprašyti sistemas su stipria elektronų koreliacija. Nepaisant to, dėl savo paprastumo ir efektyvumo MP2 išlieka svarbiu kvantinės chemijos metodu, ypač naudojamu kaip atskaitos taškas arba palyginimui su tankio funkcionalo teorijos rezultatais [46].

2. Eksperimentinė dalis

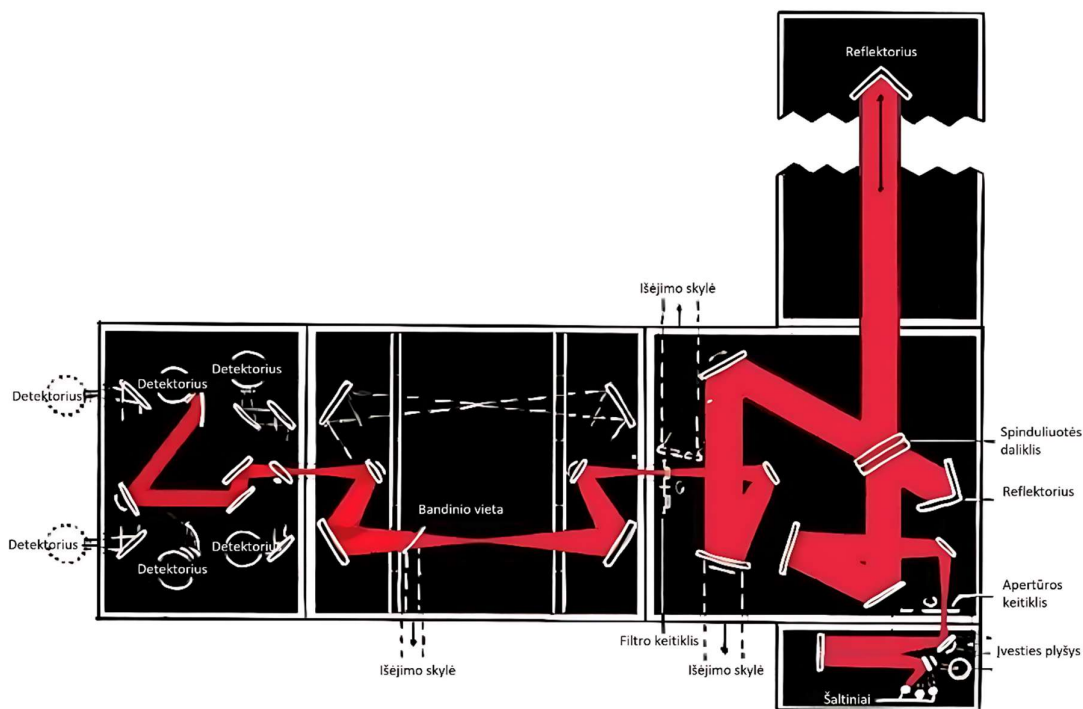
2.1 Tyrimams naudota įranga

Bandinių, izoliuotų matricose, infraraudonosios sugerties tyrimai buvo atlikti naudojant aukštos skyros spektrometrą „Bruker IFS 120HR“, kurio pagrindinės charakteristikos pateiktos 1 lentelėje.

Matricoje izoliuoti bandiniai buvo paruošti naudojant uždaro ciklo kriostatą „Janis SHI-4“, kurio darbinės temperatūros intervalas yra nuo 2,8 K iki 350 K.

1 lentelė. „IFS 120HR“ spektrometro charakteristika

Diapazonas (cm ⁻¹)	Šaltinis	Spinduliuotės daliklis	Detektorius
500 – 4000	Globar	KBr	MCT (< 2000 cm ⁻¹)



6 pav. IFS - 120 HR spektrometro optinė schema [47]

Molekulinių struktūrų modeliavimui buvo naudota programinė įranga „Gaussian 16“. Teoriniai skaičiavimai atlikti naudojantis Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto dalies superkompiuteriu: „VU HPC“ Saulėtekis [8]. Buvo taikyti B3LYP, M06 ir MP2 metodai ir cc-pVDZ funkcijų bazė.

2.2 Bandinių paruošimo metodika

Mišinio nusodinimo trukmė siekė nuo 70 iki 90 minučių, greitis buvo kontroliuojamas adatiniu čiaupu, atidaromu 6,9 μm . Nusodinimo temperatūra priklausė nuo naudojamų matricinių dujų – argono ir azoto atveju ji buvo 19 K, o neono – 3 K. Temperatūra parenkama kuo arčiau atitinkamų dujų lydymosi temperatūros, siekiant suformuoti kuo skaidresnę matricą. Tuo pačiu svarbu, kad temperatūra neviršytų ribos, kurioje vyksta molekulių difuzija, galinti lemti jų persitvarkymą. Tinkamai parinkta temperatūra leidžia izoliuoti molekules, išsaugant jų pirminę konformaciją.

2.3 Eksperimento eiga

2.3.1 Matricinio bandinio paruošimas

Atšaldžius kriostatą iki 19 K temperatūros, naudojant argono ar azoto matricines dujas, pirmiausia užregistruojamas atraminis (fono) spektras. Neono atveju – esant 3 K temperatūrai. Klasikiniu atveju bandinio kiuvetė yra tiesiogiai prijungiama prie stiklinės vakuuminės sistemos. Į sistemą prileidžiama analitės ir sumaišoma su inertinėmis dujomis santykiu 1:1000.

Šio eksperimento tiriamasis bandinys yra kietosios būsenos (miltelių pavidalu) todėl į sistemą prileidžiama tik inertinių (matricinių) dujų – 500 mbar. Atidaromas adatinis čiaupas ir pradedamas nusodinimo procesas. Kadangi naudojamas Knudseno celės metodas, matricinių dujų srautui praėjus pro celę ir bandinio molekules, dalis jų patenka į srautą ir yra nunešamos ant kriostato šaltojo langelio.

Po 10 minučių užregistruojamas pirmasis spektras, o tolimesni matavimai kartojami kas 10 minučių. Remiantis užregistruotų spektrų intensyvumu, nusprendžiama, kiek laiko tęsti medžiagos sodinimo procesą. Baigus mišinio nusodinimo etapą, pirmieji spektrai registruojami esant žemiausiai temperatūrai, siekiant įvertinti, ar sistemoje vyksta procesai, kuriems būdingi mažos energijos barjerai. Vėliau, priklausomai nuo pasirinkto inertinių dujų tipo, matricinė aplinka palaipsniui šildoma arba vėsinama iki nustatytų temperatūrų, o kiekviename temperatūriniame taške registruojami atitinkami spektrai. Temperatūros didinimas leidžia iš dalies „atpalaiduoti“ matricą ir stebėti galimus molekulių persitvarkymus ar konformacinius virsmus, tuo tarpu grįžtamasis atšaldymas naudojamas įvertinti šių pokyčių grįžtamumą ir stabilumą.

2.4 Eksperimentiniai rezultatai ir jų aptarimas

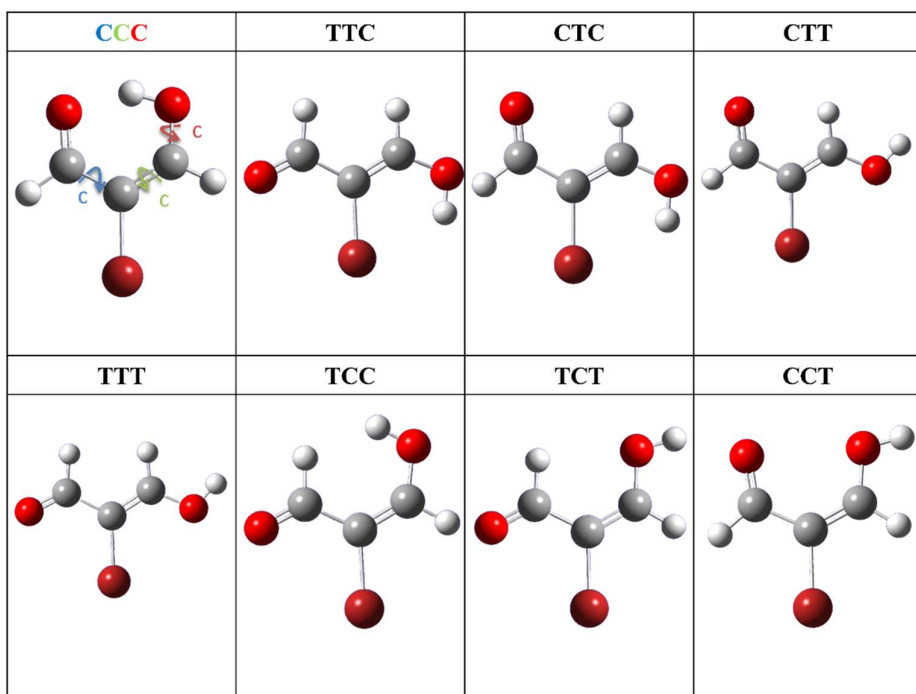
Šio tyrimo metu buvo nagrinėjama bromomalondialdehido ($C_2H_3BrO_2$) molekulė. Pirmiausia, taikant B3LYP (DFT) metodą, buvo suskaičiuota molekulės struktūra ir galimos konformacijos (6 pav.). Suskaičiuotos struktūros atitinka potencinės energijos paviršiaus minimumus, kadangi visoms konformacijoms apskaičiuotos tik teigiamos virpesinės modos.

Konformacijų stabilumas buvo vertinamas lyginant jų energijas. Stabiliausia konformacija bus potencinės energijos minimume su žemiausia energija. Pirmiausia lyginama energija, neatsižvelgiant į nulinio virpesinio lygmens energiją (angl. *zero point vibration energy*) ar Gibso laisvąją energiją. Nulinio taško virpesinė energija (ZPVE) apibrėžia mažiausią galimą molekulės virpesinę energiją net esant absoliučiajam nuliui. Įtraukus ZPVE, gaunama koreguota energija, leidžianti tiksliau palyginti konformerų energiją [48]. Gibso laisvoji energija apima elektroninę energiją, ZPVE bei temperatūrines ir entropines pataisas ir apibrėžia termodinaminį stabilumą esant konkrečiai temperatūrai ir slėgiui. Būtent ši energija yra tinkamiausia vertinant konformerų populiacijų santykius esant pusiausvyrai [49].

Energijų skirtumai apskaičiuojami pagal (2) lygtį, lyginant kiekvieno konformero energiją su žemiausia energija:

$$\Delta E = E_{stabiliausia} - E_{mažiau\ stabili} \quad (2)$$

Skaiciavimų rezultatai, gauti naudojant B3LYP, M06 ir MP2 metodus, pateikiami 2-4 lentelėse, leidžiant tiesiogiai palyginti skirtingų teorinių metodų prognozes. MP2 teorinis metodas pasižymi didžiausiu tikslumu energijų skaičiavimuose, tačiau yra imliausias kompiuteriniam laikui, todėl ne visada yra naudojamas [50]. Įvertinus elektronines energijas, ZPVE pataisas bei Gibso laisvasias energijas, nustatyta, kad visi trys metodai nurodo jog stabiliausias konformeras yra CCC. Likę konformera, žymimi XYZ (kur X, Y ir Z atitinka *cis* C arba *trans* T orientacijas), susidaro dėl 180° sukimosi aplink C–C ir C–O ryšius (7 pav.).



7 pav. C₃H₃BrO₂ molekulės struktūra ir galimos konformacijos

2 lentelė. Konformerų energijų skirtumai apskaičiuoti B3LYP metodu ir cc-pVDZ funkcijų baze

Pavadinimas	ΔE (elektroninė energija), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta nulinio virpesinio lygmens energiją, ZPVE), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta ZPVE ir Gibso laisvąja energija), kJ/mol
CCC	-	-	-
TTC	19,9	19,2	17,7
CTC	20	19,4	17,7
CTT	36,7	35,6	33,7
TTT	42,1	40,6	38,8
TCC	49,6	47,8	46
TCT	50,7	48,6	46,5
CCT	57,3	55,3	53,2

3 lentelė. Konformerų energijų skirtumai apskaičiuoti M06 metodu ir cc-pVDZ funkcijų baze

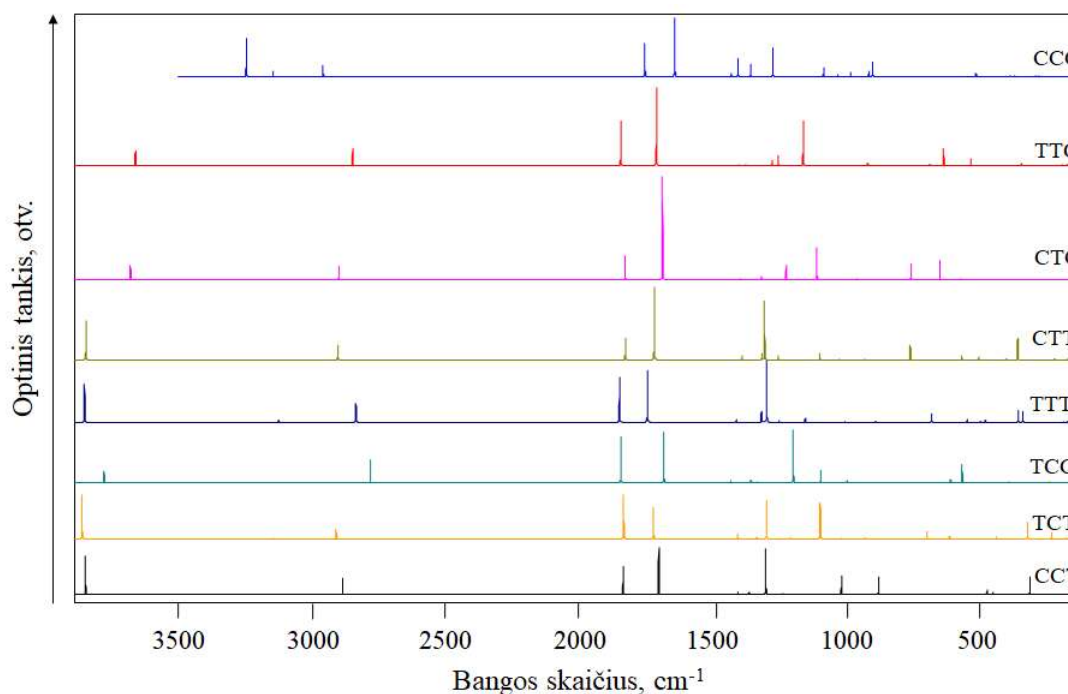
Pavadinimas	ΔE (elektroninė energija), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta nulinio virpesinio lygmens energiją, ZPVE), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta ZPVE ir Gibso laisvąja energija), kJ/mol
CCC	-	-	-
TTC	16,4	13,1	14,0
CTC	16,9	16,0	14,6

CTT	32,5	31,2	29,6
TTT	37,4	35,8	34,2
TCC	45,7	43,8	42,2
TCT	46,8	44,5	42,6
CCT	53,9	51,7	49,7

4 lentelė. Konformerų energijų skirtumai apskaičiuoti MP2 metodu ir cc-pVDZ funkcijų baze

Pavadinimas	ΔE (elektroninė energija), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta nulinio virpesinio lygmens energiją, ZPVE), kJ/mol	ΔE (ΔE su įskaityta ZPVE ir Gibso laisvąja energija), kJ/mol
CCC	-	-	-
TTC	14,5	13,1	11,7
CTC	16,2	14,4	13,3
CTT	32,2	30,3	28,4
TTT	35,9	33,5	31,7
TCT	44,7	41,5	39,2
TCC	45,1	42,3	40,4
CCT	52,2	49,1	47,0

Siekiant nustatyti eksperimentiškai matomų konformerų skaičių, analizuojami $C_3H_3BrO_2$ molekulės teoriniai IR sugerties spektrai (8 pav.). Spektrinių juostų atskyrimui eksperimentiniuose spektruose turi būti ne mažesnis kaip $\sim 5\text{ cm}^{-1}$ dažnių skirtumas. Konformerams identifikuoti ieškoma tokių spektro sričių, kuriose skirtingų konformerų juostos aiškiai skiriasi tarpusavyje.



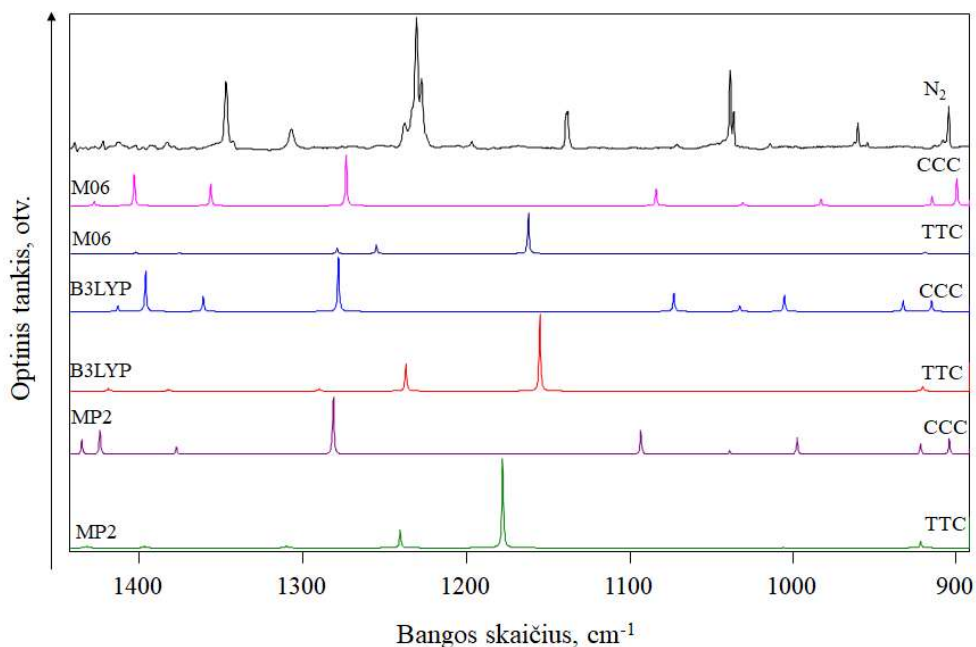
8 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės teoriniai IR sugerties spektrai apskaičiuoti M06 metodu su cc-pVDZ baze

Eksperimentiniai IR sugerties spektrai buvo užregistruoti matricinės izoliacijos metodu, naudojant argono, azoto ir neono matricines aplinkas. Palyginus eksperimentinius ir teorinius spektrus nustatyta, kad visose matricose stebimi du konformeriai. Ši išvada grindžiama tuo, kad eksperimentinėse spektrinėse srityse identifikuojamos juostos atitinka dviejų skirtingų konformerų teorines juostas, įvertinus poslinkį į mažesnių bangos skaičių sritį.

Nustačius, kad eksperimentiškai egzistuoja du konformeriai, buvo siekiama tiksliau priskirti stebimas eksperimentines juostas konkrečioms virpesinėms modoms. Tam papildomai pasirinkta dar du teoriniai metodai – MP2 ir M06 – leidžiantys detaliau įvertinti skirtingų virpesių aprašymo tikslumą.

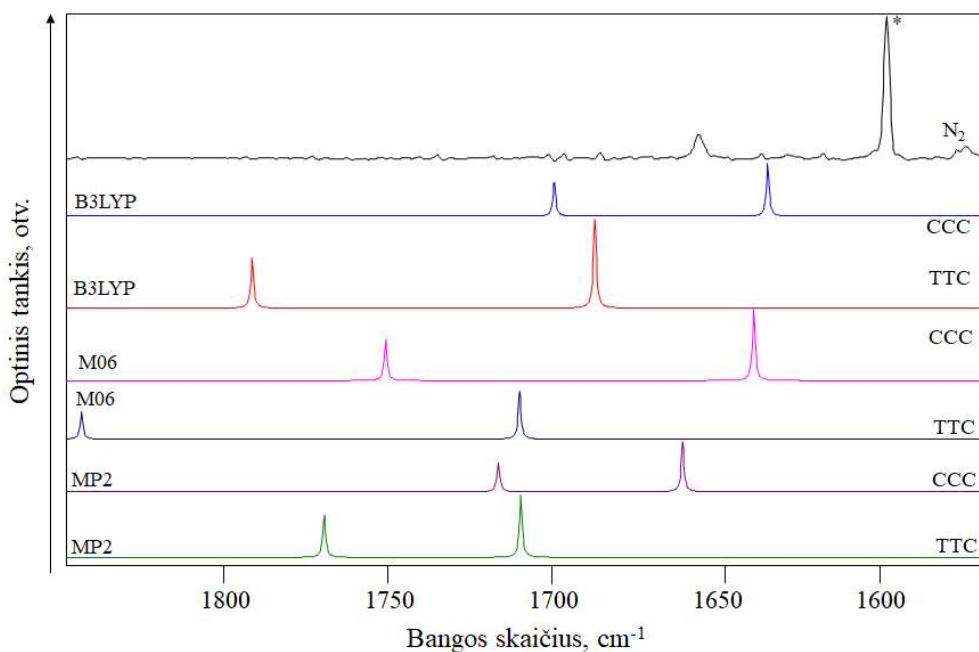
Pirmiausia nagrinėjamas eksperimentinis IR sugerties spektras, užregistruotas azoto matricioje (9 pav.). Eksperimentinių juostų priskyrimas atliekamas remiantis teorinio M06 metodo rezultatais (priedas P1 ir P2). Eksperimentiniame spektre stebima juosta 1337 cm^{-1} priskiriama CCC konformero juostai – $1400,9\text{ cm}^{-1}$, ši juosta susijusi su $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C=C$, δOH virpesiais. Kita eksperimentinė juosta $1304,9\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC suskaičiuotą juostą $1354,2\text{ cm}^{-1}$, virpesiai: $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-O$. Juostų rinkiniui, esančiam ties 1228 cm^{-1} , priskiriami abu pavaizduoti konformeriai CCC – $1271,5\text{ cm}^{-1}$, o TTC – $1252,9\text{ cm}^{-1}$, spektrinė juosta susijusi su $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C-O$, δOH virpesiais. Eksperimentinę juostą 1136 cm^{-1} atitinka TTC konformero juosta ties 1160 cm^{-1} , pasižymi δOH , $\delta CH(OH)$, $\nu C-C$, $\nu C-Br$ virpesiais. Juostų rinkinį, esantį ties $1036,6\text{ cm}^{-1}$, atitinka CCC konformero juosta $1081,9\text{ cm}^{-1}$, virpesiai: $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-Br$, $\nu C-C$, $\nu C=C$.

Eksperimentiniame spektre stebima juosta ties $958,6\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC konformero juostą $1028,9\text{ cm}^{-1}$ ir susijusi su $\gamma\text{CH}(\text{OH})$, $\gamma\text{CH}(\text{CO})$, γOH virpesiais. Gretima eksperimentinė juosta $903,3\text{ cm}^{-1}$ priskiriama CCC konformero teoriniai juostai – 981 cm^{-1} , šiai juostai priskiriami $\gamma\text{CH}(\text{OH})$, $\gamma\text{CH}(\text{CO})$, γOH virpesiai. Užregistruota $832,9\text{ cm}^{-1}$ juosta priskiriama CCC konformero teorinei $913,1\text{ cm}^{-1}$ juostai. Čia priskiriami δCH , δOH , $\nu\text{C-Br}$ virpesiai.



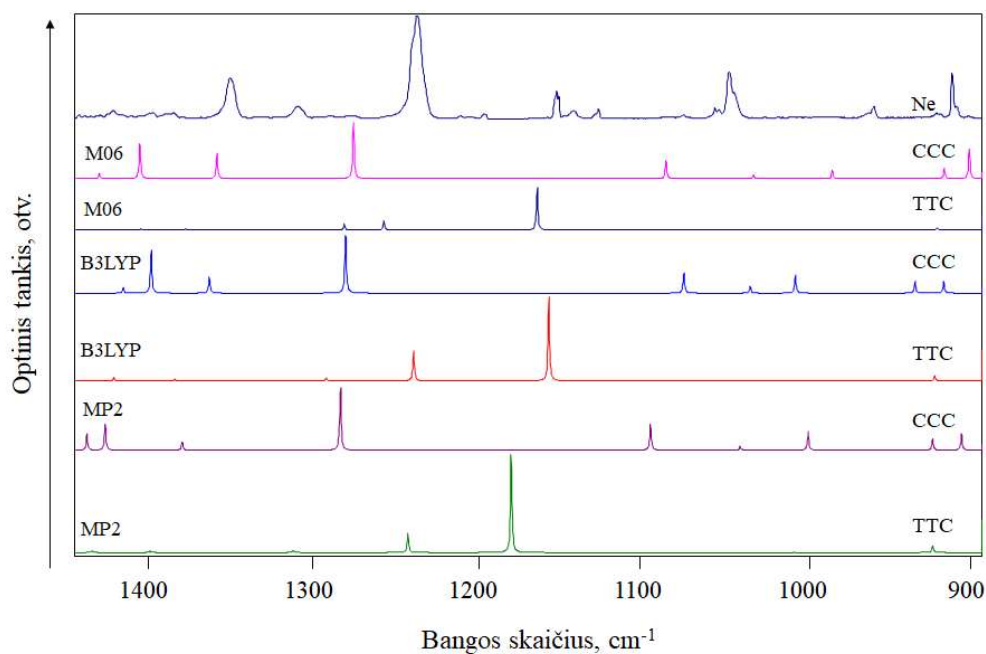
9 pav. $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrO}_2$ molekulės teoriniai (M06, B3LYP, MP2 metodais) ir eksperimentinis (N_2 matricoje) IR sugerties spektrai

Toliau nagrinėjamas $\text{C}=\text{O}$ virpesiams būdingas intervalas (10 pav.), kuriame priskyrimas atliekamas remiantis B3LYP metodo rezultatais (priedas P1 ir P2), kadangi žinoma jog B3LYP metodas geriau paaiškina $\text{C}=\text{O}$ virpesius [50, 51]. Užregistruota juosta ties $1573,8\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC teorinę juostą – $1634,2\text{ cm}^{-1}$, spektrinė juosta susijusi su δOH , δCH , $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C-C}$ virpesiais. Eksperimentinė juosta ($1655,6\text{ cm}^{-1}$) priskiriama abiem konformerams CCC – $1699,4\text{ cm}^{-1}$, TTC – 1687 cm^{-1} . Ši juosta pasižymi $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C-O}$, $\delta\text{CH}(\text{OH})$ virpesiais. Eksperimentinė juosta esanti $1598,1\text{ cm}^{-1}$, būdinga H_2O juostai.



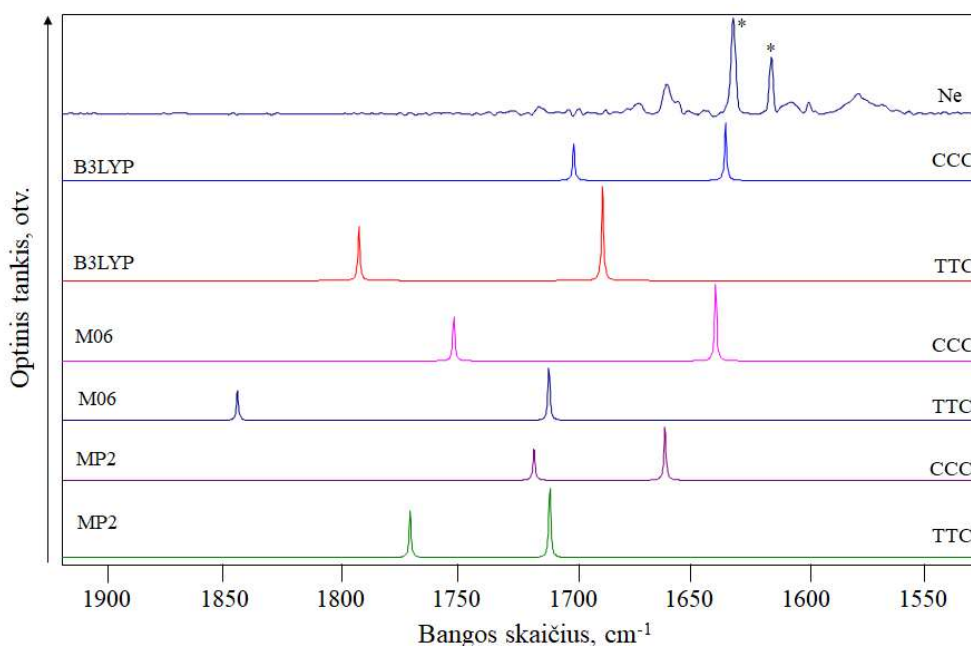
11 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės teoriniai (B3LYP, M06, MP2 metodais) ir eksperimentinis (N_2 matricioje) IR sugerties spektrai

Antra nagrinėjama matricinė aplinka – neonas. 12 paveiksle vaizduojamas eksperimentinis ir teoriniai IR sugerties spektrai. Virpesinių modų priskyrimas atliekamas remiantis M06 metodu (priedas P1 ir P2). Eksperimentinė juosta ties $1346,1\text{ cm}^{-1}$ priskiriama CCC konformerio $1400,9\text{ cm}^{-1}$ juostai, pasižyminčiai $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C=C$, δOH virpesiais. Gretima eksperimentinė juosta ($1305,2\text{ cm}^{-1}$) atitinka teorinę CCC konformerio juostą $1354,2\text{ cm}^{-1}$, kuriai priskiriami $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-O$ virpesiai. Intensyviausia eksperimentinė $1232,9\text{ cm}^{-1}$ juosta priskiriama abiem pavaizduotiems teoriniams konformerams ($1271,5\text{ cm}^{-1}$, $1252,9\text{ cm}^{-1}$). Jiems priskiriami $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C-O$, δOH , $\delta CH(OH)$ virpesiai. Eksperimentinė juosta ties $1148,6\text{ cm}^{-1}$ priskiriama TTC konformerui 1160 cm^{-1} . Pasižymi δOH , $\delta CH(OH)$, $\nu C-C$, $\nu C-Br$ virpesiais. Juostų rinkinys, esantis $1043,9\text{ cm}^{-1}$, priskiriamas CCC konformerui $1081,9\text{ cm}^{-1}$, čia būdingi $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-Br$, $\nu C-C$, $\nu C=C$ virpesiai. Kitos dvi spektre identifikuojamos juostos ($956,2\text{ cm}^{-1}$ ir $908,7\text{ cm}^{-1}$) priskiriamos CCC konformerio $1028,9\text{ cm}^{-1}$, 981 cm^{-1} juostoms, jos susijusios su $\gamma CH(OH)$, $\gamma CH(CO)$, γOH virpesiais. Virpesinė moda, esanti ties $905,9\text{ cm}^{-1}$, atitinka TTC konformerio teorinę $917,5\text{ cm}^{-1}$ juostą, kuri siejama su $\gamma CH(OH)$, $\gamma CH(CO)$ virpesiais. Eksperimentinė $836,3\text{ cm}^{-1}$ juosta, priskiriama CCC konformerui ($913,1\text{ cm}^{-1}$) su δCH , δOH , $\nu C-Br$ virpesiais.



12 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės teoriniai (M06, B3LYP, MP2 metodais) ir eksperimentinis (Ne matricioje) IR sugerties spektrai, metodas

Neono atveju taip pat nagrinėjama $C=O$ virpesiams būdingas intervalas (13 pav.), kuriame analizė atlieka remiantis B3LYP teoriniu metodu (priedas P1 ir P2). Užregistruota juosta ties $1577,4\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC teorinę juostą – $1634,2\text{ cm}^{-1}$, virpesiai: δOH , δCH , $\nu C=O$, $\nu C=C$, $\nu C-C$. Eksperimentinė juosta ($1659,6\text{ cm}^{-1}$) priskiriama abiem konformerams CCC – $1699,4\text{ cm}^{-1}$, TTC – 1687 cm^{-1} . Šios juostos pasižymi $\nu C=O$, $\nu C=C$, $\nu C-O$, $\delta CH(OH)$ virpesiais. Eksperimentinės juostos esančios ties $1631,1\text{ cm}^{-1}$ ir $1614,7\text{ cm}^{-1}$ būdingos H_2O juostoms.



13 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės teoriniai (B3LYP, M06, MP2 metodais) ir eksperimentinis (Ne matricioje) IR sugerties spektrai

Trečia nagrinėjama matricinė aplinka – argonas. Juostų priskyrimas atliekamas remiantis M06 metodo rezultatais (priedas P1 ir P2). Pirma matoma eksperimentinė juosta $1341,6\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC konformero teorinę juostą $1400,9\text{ cm}^{-1}$, ši spektrinė juosta susijusi su $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C=C$, δOH virpesiais. Sekanti eksperimentu užregistruota juosta $1304,4\text{ cm}^{-1}$ priskiriama CCC konformero $1354,2\text{ cm}^{-1}$ juostai, kuri pasižymi $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-O$ virpesiais. Intensyviausia eksperimentinė $1226,8\text{ cm}^{-1}$ juosta priskiriama abiem teoriniams, CCC ir TTC, konformerams ($1271,5\text{ cm}^{-1}$, $1252,9\text{ cm}^{-1}$). Ši virpesinė moda susijusi su $\delta CH(CO)$, $\nu C-C$, $\nu C-O$, δOH , $\delta CH(OH)$ virpesiais. Sekanti stebima juosta ties $1148,6\text{ cm}^{-1}$ priskiriama TTC konformerui 1160 cm^{-1} , pasižyminti δOH , $\delta CH(OH)$, $\nu C-C$, $\nu C-Br$ virpesiais. Juostų rinkinys, esantis $1039,9\text{ cm}^{-1}$, priskiriamas CCC konformerui $1081,9\text{ cm}^{-1}$, būdingi $\delta CH(OH)$, $\delta CH(CO)$, $\nu C-Br$, $\nu C-C$, $\nu C=C$ virpesiai. Kitos dvi eksperimentiniame identifikuojamos juostos ($952,0\text{ cm}^{-1}$ ir $905,4\text{ cm}^{-1}$) priskiriamos CCC konformero $1028,9\text{ cm}^{-1}$, 981 cm^{-1} juostoms, šios spektrinės juostos susijusios su $\gamma CH(OH)$, $\gamma CH(CO)$, γOH virpesiais. Eksperimentinė $826,7\text{ cm}^{-1}$, priskiriama CCC konformerui ($913,1\text{ cm}^{-1}$) su δCH , δOH , $\nu C-Br$ virpesiais.

Nagrinėjamas argono matricioje užregistruotas $C=O$ virpesiams būdingas intervalas remiantis B3LYP skaičiavimų rezultatais (priedas P1 ir P2). Eksperimentinė juosta ties $1654,1\text{ cm}^{-1}$ atitinka CCC teorinę juostą – $1699,4\text{ cm}^{-1}$. Ši juosta pasižymi $\nu C=O$, $\nu C=C$, $\nu C-O$, δCH virpesiais.

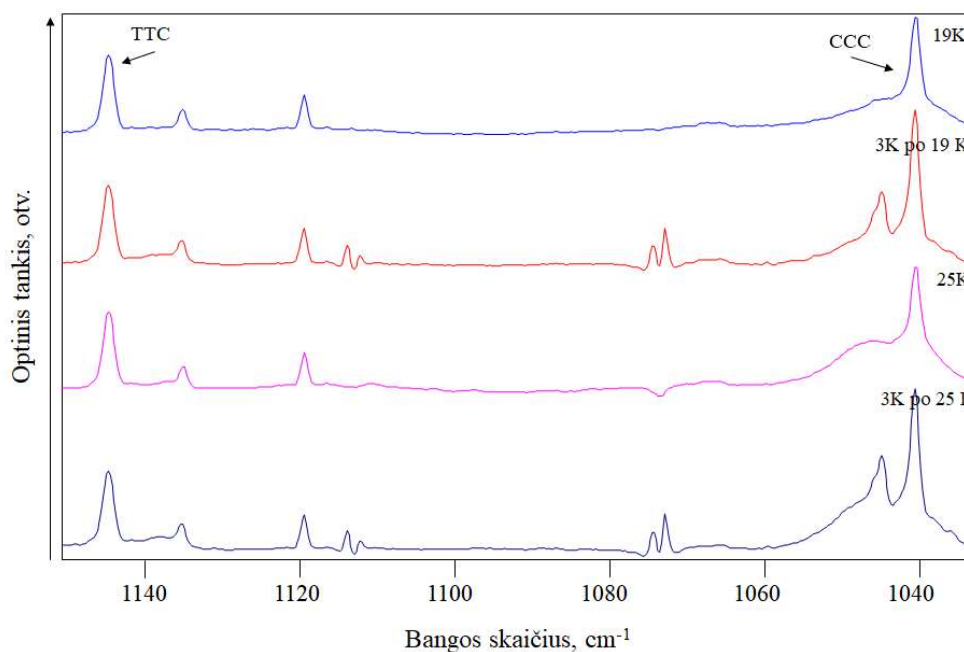
Atlikus eksperimentinių ir teorinių spektrų palyginimą nustatyta, kad srityje nuo 1500 cm^{-1} iki 800 cm^{-1} eksperimentinių juostų prigimtį geriausiai paaiškina M06 metodas. Tuo tarpu karbonilo

(C=O) valentinių virpesių srityje tikslesnius rezultatus pateikia B3LYP metodas. Šis neatitikimas gali būti siejamas su tuo, kad M06 metodas yra mažiau tikslus aprašant karbonilo grupės elektroninę struktūrą ir su ja susijusius valentinius virpesius [50, 51]. MP2 metodas visose nagrinėtose spektrinėse srityse taip pat užtikrina pakankamai gerą suderinamumą su eksperimentiniais duomenimis, tačiau sistemingai nepasiekia tokio tikslumo lygio, koks gaunamas atskirose srityse taikant atitinkamai M06 arba B3LYP metodus.

Remiantis atlikta analize, eksperimentinės juostos buvo priskirtos atitinkamoms konformerų virpesinėms modoms, leidžiant identifikuoti tiek CCC, tiek TTC konformerus matricinėse sąlygose.

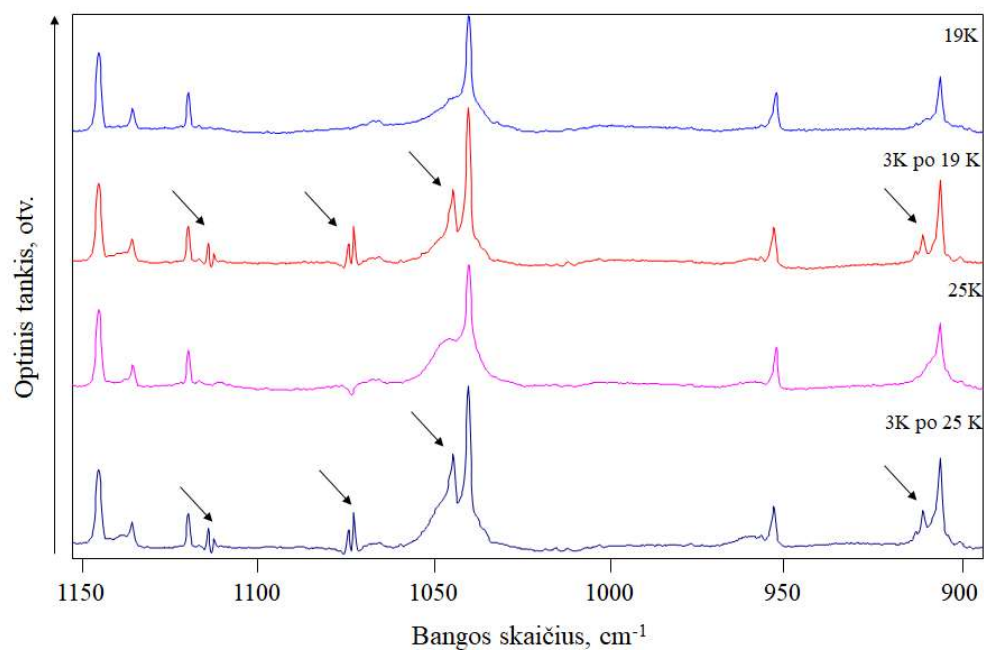
Įvertinus virpesines modas toliau tiriama molekulės dinamika. Tikimasi stebėti du procesus: konformacinius pokyčius ir protono tuneliavimą. Atliekant temperatūrinius matricinės izoliacijos eksperimentus, didinant temperatūrą molekulės gali judėti matricoje, o aukštesnės energijos konformacijos persitvarkyti į energetiškai stabilesnes. Šie konformaciniai pokyčiai pasireiškia virpesinių juostų intensyvumo kitimais, atspindinčiais konformerų populiacijų persiskirstymą [52, 53]. Vykstant protonų tuneliavimui, virpesiniai lygmenys skyla, todėl būtų galima tikėtis juostų suskilimo ir eksperimentiniuose spektruose [9].

Norint įvertinti egzistuojančių konformerų pasiskirstymą bandinyje, palyginamas juostų intensyvumo santykis. Remiantis teoriniais ir eksperimentiniais Ar matricos IR sugerties spektrais, pastebėta, kad yra eksperimentinė juosta, kuri būdinga tik CCC konformerui ($1039,9\text{ cm}^{-1}$), o $1144,8\text{ cm}^{-1}$ juosta būdinga tik TTC konformerui. Šios atitinkamos teorinės juostos yra panašaus intensyvumo, tačiau eksperimentiškai stebimas juostų santykio skirtumas (14 pav.) reiškia, kad CCC konformero yra daugiau. Kad galėtume nustatyti, ar vyksta konformaciniai virsmai, atliekami eksperimentai keičiant temperatūrą, t. y. atšaldant ir atšildant matricą. 14 paveiksle nustatyta, kad keičiant temperatūrą CCC ir TTC juostų intensyvumų santykis nekinta, vadinasi konformaciniai virsmai nevyksta, t. y. iš vieno konformero nevirsta į kitą, o tai rodo, kad barjeras yra per aukštas.



14 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės, izoliuotos Ar matricioje, IR sugerties spektrai skirtingose temperatūrose

Nagrinėjant protono tuneliavimo efektą, spektrinė analizė atliekama tokiose pačiose temperatūrose Ar matricioje. Remiantis 15 paveikslu, pastebėta, kad atšaldžius sistemą nuo 19 K iki 3 K, įvyksta juostų suskilimas ties $910,3\text{ cm}^{-1}$. Taip pat juostų pokyčiai stebimi toliau atliekant sistemos šildymą iki 25 K ir šaldymą iki 3 K. Toks pats juostų suskilimas yra ir ties $1044,8\text{ cm}^{-1}$. Šie pokyčiai rodo, kad vyksta tuneliavimas – vandenilio atomas gali judėti iš vienos padėties į kitą. Taip pat žemose temperatūrose juostų yra daugiau, papildomos juostos yra ties 1072 cm^{-1} ir $1113,4\text{ cm}^{-1}$. Panašūs juostų suskilimai žemose temperatūrose buvo aprašyti ir 2-chloromalondialdehido (2-CIMA) atveju para-vandenilio ($p\text{-H}_2$) matricioje. Literatūroje nurodoma, kad dėl H tuneliavimo molekulės virpesiniai lygmenys suskyla į du sublygmenius [7].



15 pav. $C_3H_3BrO_2$ molekulės, izoliuotos Ar matricoje, IR sugerties spektrai skirtingose temperatūrose

Analogiška spektrinių juostų analizė buvo atlikta ir kitose matricose. Azoto matricoje juostų suskilimas nebuvo stebimas dėl stipresnės azoto sąveikos su tiriamąja molekule. Šios sąveikos gali riboti molekulės vidinius judesius ir slopinti protono tuneliavimo procesus.

Neono atveju juostų suskilimo nėra, nepaisant to, kad neonas pasižymi itin silpna sąveika su molekule. Tikėtina, kad dėl mažo neono kristalinės gardelės dydžio molekulė yra mechaniškai „užspausta“, o jos konformaciniai judesiai ir protono tuneliavimas tampa neįmanomi. Be to, ribotas neono matricos temperatūrinis diapazonas neleidžia pakankamai „atpalaiduoti“ sistemos, todėl molekuliniai procesai išlieka sustabdyti ir juostų skilimo efektas eksperimentiniuose spektruose nepasireiškia.

Išvados

1. Naudojant B3LYP, M06, MP2 metodus ir cc-pVDZ funkcijų bazę, buvo apskaičiuotos $C_3H_3BrO_2$ molekulės galimos teorinės konformacijos ir joms būdingi IR sugerties spektrai. Skaičiavimų duomenys parodė, kad CCC konformerai yra stabiliausias.
2. Atlikus eksperimentinių spektrų analizę buvo nustatyta, kad argono, azoto ir neono matricose matomi du konformerai: CCC, TTC, o keičiant temperatūrą šių konformerų santykis nekinta, t. y. iš vieno konformero nevirsta į kitą.
3. Temperatūriniai eksperimentai parodė, kad argono matricoje, atšaldžius sistemą, pasireiškė vandenilio tuneliavimas, tuo tarpu azoto ir neono matricose šis reiškinys nebuvo stebimas. Tai siejama su matricinių dujų savybėmis: azoto atveju – stipresnė sąveika su tiriamąja molekule, o neono atveju – molekulės judesių suvaržymas dėl mažo gardelės dydžio.
4. Atlikus skirtingų teorinių metodų palyginamąją analizę nustatyta, kad jų tikslumas priklauso nuo nagrinėjamos spektrinės srities. MP2 metodas visose srityse pateikia pakankamai gerą suderinamumą su eksperimentiniais duomenimis. Nustatyta, kad 900 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} srityje eksperimentinius duomenis geriausiai atitinka M06 metodas, tuo tarpu karbonilo ($C=O$) valentinių virpesių srityje tiksliausi rezultatai gaunami taikant B3LYP metodą.

Literatūros šaltiniai

- [1] K. Merkel, B. Loska, C. Welch, G. H. Mehl, A. Kocot, The role of intermolecular interactions in stabilizing the structure of the nematic twist-bend phase, *RSC Advances* 2021, 11(5), 2917–2925. <https://doi.org/10.1039/D0RA10481G>.
- [2] P. Dubey, J. Saini, K. Verma, G. Karir, A. Mukhopadhyay, K. S. Viswanathan, Matrix Isolation Spectroscopy—A Window to Molecular Processes, in V. P. Gupta (Ed.), *Molecular and Laser Spectroscopy*, Elsevier, 2018, pp. 317–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849883-5.00014-0>.
- [3] L. Andrews, Matrix Isolation Studies by IR and Raman Spectroscopies, in J. C. Lindon (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2nd ed., Academic Press, 1999, pp. 1479–1483. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00351-1>.
- [4] V. Nair, C. L. O'Neil, P. G. Wang, Malondialdehyde, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 2008. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm013.pub2>.
- [5] A. S. Gilbert, IR and Raman Spectroscopies, Studies of Hydrogen Bonding and Other Physicochemical Interactions, in J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd ed., Academic Press, 2017, pp. 372–377. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00339-3>.
- [6] A. Gutiérrez-Quintanilla, M. Chevalier, R. Platakytė, J. Ceponkus, C. Crépin, Selective photoisomerisation of 2-chloromalonaldehyde, *J. Chem. Phys.* 2019, 150(3), 034305. <https://doi.org/10.1063/1.5082916>.
- [7] A. Gutiérrez-Quintanilla, J. Ceponkus, M. Chevalier, C. Crépin, Intramolecular hydrogen tunneling in 2-chloromalonaldehyde trapped in solid para-hydrogen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 1–9. <https://doi.org/10.1039/C9CP06866J>.
- [8] SUPERCOMPUTING VU. Vilniaus universiteto superkompiuteris [interaktyvus]. [žiūrėta 2026-05-03]. Prieiga per internetą: <https://www.supercomputing.ff.vu.lt/>.
- [9] R. Platakytė, *Study of Biologically Active Molecule Structure, Photodynamics and Interactions with Water by the Means of Vibrational Spectroscopy*, Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2022.
- [10] J. Fischer, M. Wendland, On the history of key empirical intermolecular potentials, *Fluid Phase Equilibria* 2023, 573, 113876. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113876>.
- [11] D. Papachristodoulou, A. Snape, W. H. Elliott, D. C. Elliott, *Biochemistry and Molecular Biology*, Oxford University Press, 2024.

- [12] D. Herschlag, M. M. Pinney, Hydrogen Bonds: Simple after All?, *Biochemistry* 2018, 57(24), 3338–3352. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.8b00217>.
- [13] M. S. Bharti, Spectroscopic methods to study the thermodynamics of biomolecular interactions, in P. Saudagar, T. Tripathi (Eds.), *Advanced Spectroscopic Methods to Study Biomolecular Structure and Dynamics*, Academic Press, 2023, pp. 375–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99127-8.00001-5>.
- [14] K. Patel, Structural organization of peptides, in V. Ramakrishnan, K. Patel, R. Goyal (Eds.), *De Novo Peptide Design*, Academic Press, 2023, pp. 1–33. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99917-5.00008-1>.
- [15] U. Lindh, Biological functions of the elements, in O. Selinus (Ed.), *Essentials of Medical Geology*, Springer, 2013, pp. 129–177. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_7.
- [16] G. Christensen, D. Lou, H. Hong, G. P. Peterson, Improved thermal conductivity of fluids and composites using boron nitride nanoparticles through hydrogen bonding, ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/Diagram-of-hydrogen-bonding_fig2_350425225.
- [17] L. Nanni, Dynamics of proton tunneling in hydrogen-bonded systems through Green's function formalism, *J. Nat. Sci. Math. Res.* 2024, 10(1), 22–34. <http://journal.walisongo.ac.id/index.php/jnsmr>.
- [18] Y. Mizuno et al., Intramolecular proton transfer in malonaldehyde, *J. Chem. Phys.* 2011, 134(22). <https://doi.org/10.1063/1.3592569>.
- [19] G. C. Schatz, M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Dover Publications, 2002.
- [20] J. Guevara-Vela et al., On the relationship between hydrogen bond strength and formation energy in resonance-assisted hydrogen bonds, *Molecules* 2021, 26, 4196. <https://doi.org/10.3390/molecules26144196>.
- [21] A. Gutiérrez-Quintanilla et al., Matrix isolation and vibrational spectroscopy study of chloromalonaldehyde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CP06481K>.
- [22] S. K. Pirutin et al., Vibrational spectroscopy as a tool for bioanalytical and biomonitoring studies, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 6947. <https://doi.org/10.3390/ijms24086947>.
- [23] V. Šablinskis, J. Ceponkus, *Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija*, Vilnius, 2014.
- [24] J. A. Zeitler et al., Terahertz pulsed spectroscopy and imaging in the pharmaceutical setting, *J. Pharm. Pharmacol.* 2007, 59(2), 209–223. <https://doi.org/10.1211/jpp.59.2.0008>.
- [25] K. M. Krishnan, *Principles of Materials Characterization and Metrology*, Oxford University Press, 2021.
- [26] D. Kalita et al., Fluoropolymer nanocomposites, in K. Deshmukh, C. M. Hussain (Eds.), *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing, 2023, pp. 79–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00023-2>.

- [27] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* 1928, 121. <https://doi.org/10.1038/121501a0>.
- [28] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley, 2005.
- [29] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Die Naturwissenschaften* 1923, 11(43), 873–875. <https://doi.org/10.1007/BF01576902>.
- [30] I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach*, Oxford University Press, 1998.
- [31] T. Bally, Matrix isolation in reactive intermediate chemistry, in R. A. Moss et al. (Eds.), John Wiley & Sons, 2004.
- [32] L. Khriachtchev, *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, Pan Stanford, 2011.
- [33] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2004.
- [34] G. Gaultitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, 2003.
- [35] Ruhr-Universität Bochum, Matrix Isolation Spectroscopy [interaktivus]. <https://hss-opus.ub.ruhr-uni-bochum.de/opus4/frontdoor/deliver/index/docId/5350/file/diss.pdf>.
- [36] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., W. H. Freeman, 2006.
- [37] G. Jaeger, What in the (quantum) world is macroscopic?, *Am. J. Phys.* 2014, 82, 896–905. <https://doi.org/10.1119/1.4878358>.
- [38] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, 1996.
- [39] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 11th ed., Oxford University Press, 2018.
- [40] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2013.
- [41] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory*, Oxford University Press, 1995.
- [42] D. Packwood et al., Machine learning in materials chemistry, *Machine Learning with Applications* 2022, 8, 100265. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2022.100265>.
- [43] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Thirty years of density functional theory in computational chemistry, *Mol. Phys.* 2017, 115(19), 1–58. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>.
- [44] Y. Zhao, D. G. Truhlar, The M06 suite of density functionals, *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- [45] V. Magnasco, Post-Hartree–Fock methods, in *Elementary Molecular Quantum Mechanics*, Elsevier, 2013, pp. 681–722.
- [46] D. Cremer, Møller–Plesset perturbation theory, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011, 1(4), 509–530. <https://doi.org/10.1002/wcms.58>.
- [47] ACS Publications, ATR-FTIR study: Analysis of composites. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c00813>.
- [48] Zero-point energy, Fiveable, 2024. <https://fiveable.me/key-terms/physical-chemistry-i/zero-point-energy>.

- [49] S. Oukach et al., *Surface Science Reports* 2019, 74(3). <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2019.06.001>.
- [50] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007. ISBN 978-0-470-01186-7.
- [51] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111(45), 11683–11700. <https://doi.org/10.1021/jp073974n>.
- [52] A. J. Lopes Jesus et al., Conformational changes in 5-methoxyindole, *J. Phys. Chem. A* 2017, 121(18). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01713>.
- [53] A. J. Lopes Jesus et al., Conformational changes in 6-methoxyindole, *J. Chem. Phys.* 2016, 144(12). <https://doi.org/10.1063/1.4944528>.

Summary
FTIR Study of matrix isolated Malonaldehyde family molecules
Klaudija Pukalskaitė

In this work, the bromomalonaldehyde ($C_3H_3BrO_2$) molecule was investigated using vibrational spectroscopy combined with the matrix isolation technique. Due to the molecule's low volatility, the Knudsen cell method was employed to enable its introduction into the experimental system. The main objectives of the study were to determine possible molecular conformations, to record infrared absorption spectra of the isolated molecule, and to investigate its molecular dynamics by evaluating potential conformational changes in different matrix environments and at various temperatures.

Theoretical calculations were performed using B3LYP, M06, and MP2 methods with the cc-pVDZ basis set, implemented in the Gaussian 16 software package on the "VU HPC" Saulėtekis supercomputer at the Faculty of Physics, Vilnius University. The calculations identified eight low-energy molecular conformations, with the CCC conformer determined to be the most stable. Experimental infrared absorption spectra were recorded in argon, nitrogen, and neon matrices. Spectral analysis indicates the presence of two conformers, denoted CCC and TTC, in all studied matrices.

Temperature-dependent experiments showed that the relative population of these conformers remains constant across the investigated temperature range, indicating that the energy barrier for conformational interconversion is too high for transitions to occur under the experimental conditions. Additionally, a proton tunneling effect was observed in the argon matrix, while no such effect was detected in nitrogen and neon matrices. This behavior is attributed to the properties of the matrix environments, namely, stronger intermolecular interactions in nitrogen and restricted molecular motion due to the small lattice size in neon matrices.

A comparative analysis of theoretical methods showed that their accuracy depends on the spectral region considered. The MP2 method provides consistently good agreement with experimental data across all regions; however, it does not show a clear advantage over the other methods in any specific case. The M06 method yields the best agreement with experimental spectra in the 900–1500 cm^{-1} region, while the B3LYP method more accurately reproduces the carbonyl (C=O) stretching region, reflecting differences in their ability to describe electronic structure associated with specific vibrational modes.

The obtained results demonstrate that the matrix environment significantly influences the behavior of the investigated molecule and confirm that matrix isolation spectroscopy combined with quantum chemical calculations is an effective approach for structural characterization, analysis of intramolecular dynamics, and observation of proton tunneling in low-volatility systems.

1 Priedas. Virpesinių juostų priskyrimas

P1 lentelė. C₃H₃BrO₂ molekulės CCC konformero virpesinis priskyrimas naudojant MP2, M06, B3LYP skaičiavimo metodus su cc-pVDZ funkcijų baze, intensyvumas nurodytas skliausteliuose

N ₂	Ne	Ar	MP2	M06	B3LYP	Virpesys
$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}$, cm ⁻¹ (KM/Mole)	
			205,5 (2,01)	203,3 (1,81)	206,2 (1,96)	γ
			239,5 (1,84)	237,2 (1,72)	236,9 (1,84)	δ C-Br
			266,1 (3,59)	275,7 (4,16)	273,6 (4,76)	δ C=C-C
			292,9 (4,36)	288,9 (4,74)	305,8 (4,20)	γ CH(OH)
			374,7 (3,72)	366,9 (3,33)		γ OH, γ CH(OH), γ CH(CO)
					371,6 (4,82)	δ , ν C-Br
			381,8 (2,09)	384,9 (3,76)		δ , ν C-Br
					379,6 (4,33)	γ OH, γ CH(OH), γ CH(CO)
			512,6 (18,42)	511,1 (20,32)	521,4 (19,41)	δ
662,8 (0,02)	668,1 (0,02)					
818,4 (0,02)			902,7 (48,43)	898,0 (84,43)		γ OH, γ CH (OH)
818,4 (0,02)					913,5 (34,31)	δ CH, δ OH, ν C-Br
832,9 (0,02)	836,3 (0,01)	826,7 (0,02)	920,2 (32,47)	913,1 (32,24)		δ CH, δ OH, ν C-Br
832,9 (0,02)	836,3 (0,01)	826,7 (0,02)			930,9 (35,02)	γ OH, γ CH (OH)
903,3 (0,02)	908,7 (0,02)	905,4 (0,01)	995,7 (51,81)	981,0 (22,87)	1003,5 (51,1)	γ CH(OH), γ CH(CO), γ OH
958,6 (0,01)	956,2 (0,01)	952,0 (0,01)	1036,9 (10,74)	1028,9 (10,88)	1030,8 (19,13)	γ CH(OH), γ CH(CO), γ OH
1036,6 (0,05)	1043,9 (0,02)	1039,9 (0,03)	1091,3 (74,26)	1081,9 (52,33)	1071,1 (58,73)	δ CH(OH), δ CH(CO), ν C-Br, ν C-C, ν C=C

	1071,1 (0,02)	1119,2 (0,01)				
1136,0 (0,02)		1135,0 (0,01)				
	1148,6 (0,01)	1144,8 (0,02)				
1225,4 (0,04)						
1228,6 (0,7)	1232,9 (0,05)	1226,8 (0,04)	1279,3 (183,27)	1271,5 (159,36)	1276,1 (172,52)	$\delta\text{CH}(\text{CO})$, $\nu\text{C-O}$, δOH
1235,9 (0,01)						
1304,9 (0,01)	1305,2 (0,01)	1304,4 (0,01)	1375,2 (24,69)	1354,2 (70,98)	1358,8 (46,49)	$\delta\text{CH}(\text{OH})$, $\delta\text{CH}(\text{CO})$, $\nu\text{C-O}$
1337,0 (0,04)	1346,1 (0,02)	1341,4 (0,02)	1422,0 (74,64)	1400,9 (101,03)	1394,1 (125,16)	$\delta\text{CH}(\text{OH})$, $\delta\text{CH}(\text{CO})$, $\nu\text{C-C}$, $\nu\text{C=C}$, δOH
			1433,0 (46,08)	1425,5 (15,23)	1411 (17,16)	$\delta\text{CH}(\text{OH})$, $\delta\text{CH}(\text{CO})$, $\nu\text{C-O}$, $\nu\text{C=O}$, δOH
1573,8 (0,02)	1577,4 (0,01)		1660,2 (225,14)	1638,5 (318,47)	1634,2 (240,07)	δOH , δCH , $\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C-C}$
1655,6 (0,04)	1659,6 (0,02)	1654,1 (0,04)	1716,4 (137,73)	1750,8 (183,79)	1699,4 (161,47)	$\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C-O}$, δCH
			3061,4 (64,55)	2958,8 (60,74)	2996,7 (201,26)	$\nu\text{CH}(\text{CO})$, νOH , νCH
			3214,6 (129,7)	3146,8 (32,6)	3021,6 (115,85)	νOH , $\nu\text{CH}(\text{OH})$, $\nu\text{CH}(\text{CO})$
			3260,3 (68,18)	3247,7 (209,93)	3188,1 (0,41)	νOH , $\nu\text{CH}(\text{OH})$, $\nu\text{CH}(\text{CO})$

ν – valentinis virpesys; δ – deformacinis virpesys plokštumoje; γ – neplokštuminis deformacinis virpesys.

P2 lentelė. $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrO}_2$ molekulės TTC konformero virpesinis priskyrimas naudojant MP2, M06, B3LYP skaičiavimo metodus su cc-pVDZ funkcijų baze, intensyvumas nurodytas skliausteliuose

N_2	Ne	Ar	MP2	M06	B3LYP	Virpesys
$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ (KM/Mole)	
			135,2 (2,75)	135,8 (2,77)	138,5 (3,04)	γCO , γOH
			170,3 (4,84)	168,9 (5,25)	168,0 (4,55)	$\delta\text{C-C}$

			183,4 (4,04)	186,8 (3,66)	185,2 (3,97)	$\delta C=C$
			337,3 (11,29)	341,6 (11,95)	339,9 (10,22)	$\gamma OH, \gamma CH(OH)$
			397,0 (0,83)	390,7 (0,77)	400,9 (0,22)	$\gamma OH, \gamma CH(OH),$ $\gamma CH(CO)$
			492,1 (0,14)	494,8 (3,32)	489,3 (5,87)	$\delta C-C=C$
			538,1 (34,99)	530,3 (35,26)	513,7 (34,01)	$\delta CH(OH), \delta CH(CO),$ $\nu C-Br$
			620,5 (93,62)	632,9 (98,29)	642,6 (90,89)	γOH
	905,9 (0,01)		920,2 (21,18)	917,5 (14)	918,9 (16,92)	$\gamma CH(OH), \gamma CH(CO)$
			1004,1 (0,21)	1002,9 (0,23)	1000,9 (0,05)	$\gamma CH(CO), \gamma CH(OH)$
1136,0 (0,02)	1148,6 (0,01)	1144,8 (0,02)	1175,7 (279,24)	1160,0 (245,28)	1153,0 (241,39)	$\delta OH, \delta CH(OH), \nu C-C,$ $\nu C-Br$
1225,4 (0,04)	1232,9 (0,05)	1226,8 (0,04)	1238,4 (56,91)	1252,9 (56,49)	1234,9 (90,95)	$\delta CH(CO), \nu C-C, \nu C-O;$ δOH
			1307,9 (6,02)	1276,9 (35,22)	1287,9 (9,2)	$\delta CH(CO), \delta CH(OH),$ δOH
			1394,5 (3,76)	1373,4 (6,6)	1380,1 (5,06)	$\delta CH(CO), \delta CH(OH),$ δOH
			1430,1 (5,17)	1400,1 (9,05)	1416,7 (8,47)	$\delta CH(CO), \delta CH(OH),$ δOH
1655,57 (0,04)	1659,6 (0,02)		1709,6 (290,3)	1710,0 (431,12)	1687,0 (393,64)	$\nu C=C, \nu C-O, \delta CH(OH)$
			1769,6 (194,55)	1843,6 (429,57)	1791,5 (224,18)	$\nu C=C, \delta CH(CO), \nu C-O$
			2946,7 (104,63)	2849,8 (92,35)	2863,3 (103,23)	$\nu CH(CO)$
			3243,7 (3,48)	3165,1 (2,87)	3189,9 (2,22)	$\nu CH(OH), \delta CH(OH),$ νOH
			3707,6 (75,2)	3663,7 (85,38)	3614,2 (68,83)	νOH

Padėka

Noriu padėkoti savo darbo vadovui prof. Justinui Čeponkui už kryptingą vadovavimą, vertingas pastabas ir pagalbą ne tik atliekant tyrimus, bet ir struktūrizuojant šį baigiamąjį darbą. Taip pat dėkoju Vilniaus universiteto Informacinių technologijų atviros prieigos centrui (APC „HPC Saulėtekis“) už suteiktus aukšto našumo skaičiavimo išteklius ir techninę pagalbą, atliekant šio tyrimo modeliavimus.

Publikacijos ir konferencijos

Publikacija:

1. Macyte, K. Pukalskaite, V. Sablinskas, J. Ceponkus; Conformers of butyric acid: Matrix isolation infrared spectroscopy study. Low Temp. Phys. 1 April 2025; 51 (4): 469–479.
<https://doi.org/10.1063/10.0036206>

Konferencijos:

1. LNFK (Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija) (2025-10-8/10 Kaunas, Lietuva) Sviesto rūgšties struktūrinė analizė teoriniu DFT ir eksperimentiniu matricinės izoliacijos FTIR spektriniu metodu, stendinis pranešimas.
2. 3RD EUROCC VILNIUS WORKSHOP ON USING HPC (2025-01-20/21 Vilnius, Lietuva), Importance of Anharmonic Calculations for the Assignment of the Vibrational Bands of Butyric Acid, žodinis pranešimas.
3. Open Readings 2025 conference (2025-05-14) - "STRUCTURAL ANALYSIS OF BUTYRIC ACID USING MATRIX ISOLATION INFRARED SPECTROSCOPY AND THEORETICAL CALCULATIONS".