

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Ignas Gaižiūnas

Beta karoteno pagrindinės ir sužadintos elektroninių būsenų virpesinių modų modeliavimas
kvantinės chemijos metodais

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos
studijų programa

Studentas

Ignas Gaižiūnas

Darbo vadovas

prof. Juozas Šulskus

Instituto direktorius

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2020

Turinys

Įvadas.....	3
1. Beta karoteno ir modelinių molekulių tyrimo eiga	5
2. Skaičiavimo metodai	9
2.1. Tankio funkcionalo teorija.....	9
2.2. Nestacionari tankio funkcionalo teorija	11
2.3. Molekulių virpesinio spektro skaičiavimas	12
2.4. Anharmoninio virpesinio spektro skaičiavimas.....	14
2.5. Molekulių virpesinis spektras skirtingose elektroninėse būsenose.....	15
2.6. Tankio funkcionalai ir bazinių funkcijų rinkiniai	17
3. Skaičiavimo rezultatai ir aptarimas	21
3.1. Beta karoteno ir modelinių molekulių modeliavimas	21
3.2. Beta karoteno ir modelinių molekulių virpesinio spektro skaičiavimas	28
3.3. Virpesinių modų skirtingose elektroninėse būsenose analizė.....	35
3.4. Virpesinių modų poslinkio skaičiavimas	38
3.5. Beta karoteno ir jo modelinių variantų anharmoninių dažnių modeliavimas	39
Rezultatai ir išvados.....	41
Santrauka	42
Summary.....	43
Literatūros šaltiniai	44
Priedai	47

Ivadas

Karotinoidai yra organiniai pigmentai, randami augaluose ir dumbliuose, taip pat ir kai kuriose bakterijose bei grybuose [1]. Kartu su chlorofilais karotinoidai sudaro didžiausią dalį gamtoje randamų pigmentų. Nors karotinoidai geriausiai žinomi kaip pigmentai, jie gamtoje turi ir daugiau svarbių funkcijų. Dėl šviesos sugerties jie palengvina fotosintezę ir suteikia augalams apsaugą nuo foto-oksidacijos [2]. Šie pigmentai gyvūnams lemia įvairias gyvūnų savybes, tarp jų ir stuburinių organizmų naktinį matymą ar vėžiagyvių, vabzdžių bei paukščių spalvą [3]. Žmogaus organizme karotinoidai veikia kaip antioksidantai, augaluose apsaugo fotosintezės centrus nuo per daug intensyvios šviesos [4, 5]. Karotinoidų struktūros pagrindas yra anglies grandinė, kurioje atomai pakaitomis sujungti viengubais ir dvigubais ryšiais, sudaranti konjuguotą π elektronų sistemą, lemiančią pagrindines spektroskopines molekulės savybes [6].

Karotinoidų spalva yra nulemta perėjimo iš pagrindinės (S_0) į antrąją sužadintą (S_2) energijos būseną. Dėl simetrijos ir S_1 būsenos banginės funkcijos savybių perėjimas į žemiausią sužadintą būseną S_1 yra draustinis. Tačiau karotinoidai, kaip ir daugelis kitų molekulių, pasižymi vidinės konversijos reiškiniu. Jo metu, įvykus elektroniniam sužaditimui į S_2 ar aukštesnę būseną karotino molekule greitai (300 fs) relaksuoja į draustinę elektroninę būseną. Šios singuletinės būsenos gyvavimo trukmė priklauso nuo karotino konjuguotos sistemos ilgio, t.y. kinta nuo 300 ps trumpoms konjuguotoms sistemos iki ~ 1 ps labai ilgoms. Eksperimentiškai šios būsenos tyrimas dėl jos draustinės prigimties yra apsunkintas. Ji buvo nustatyta naudojantis pažangiais spektroskopiniais metodais, tarp kurių yra ir femtosekundinė laikinė spektroskopija [7].

Vidinės konversijos procesams didžiausią įtaką daro žemiausios elektroninės būsenos S_1 ir S_2 . S_2 būsena yra žemiausia optiškai aktyvi elektroninė karotinoidų būsena. S_1 būsena yra optiškai draustinė, tačiau jos potencinės energijos paviršius gali lengviau priartėti tiek prie S_2 tiek prie S_0 būsenų paviršiaus. Suartėjus potencinės energijos paviršiams, perėjimui iš vieno elektroninio lygmens į kitą įtakos turi virpesinės karotenoidų būsenos. Ši priežastis lemia karotenoidų virpesinio spektro ir virpesinių modų analizės svarbą.

Ankstesniuose mūsų darbuose buvo nagrinėtas beta karoteno žemiausių elektroninių būsenų virpesinių modų energijų ir poslinkių kitimas elektroninių šuolių metu. Tačiau beta karoteno modeliavimas yra imlus laikui procesas reikalaujantis daug skaičiavimo resursų. Tiek dėl šios priežasties, tiek siekiant nustatyti, kokią įtaką beta karoteno virpesiniam ir elektroniniam spektrui turi anglies žiedai bei metilo radikalų grupės, šiame darbe pasirinkta modeliuoti tiek beta karoteną, tiek modelines molekules. Šios modelinės molekulės iš esmės išlaiko beta karoteno polieno grandinės struktūrą. Šio darbo tikslas – išnagrinėti beta karoteno ir modelinių molekulių žemiausių elektroninių būsenų S_0 ir S_2 virpesinių modų energijų ir virpesių formų elektroninių šuolių metu kitimą bei

nustatyti, kokią įtaką šiems spektrams turi polieno grandinėlių ir kitos beta karoteno dalys. Taip pat ištirti anharmonizmo įtaką virpesiniams dažniams S_0 ir S_2 elektroninėse būsenose. Potencinės energijos paviršius numatoma skaičiuoti tankio funkcionalo bei nestacionariosios tankio funkcionalo teorijos metodais. Šis metodas pasirinktas kaip sąlyginai ekonomiškesnis, taip pat siekiant įvertinti, kiek kokybiškai ir kiekybiškai jis tinkamas tokio pobūdžio uždaviniams spręsti.

1. Beta karoteno ir modelinių molekulių tyrimo eiga

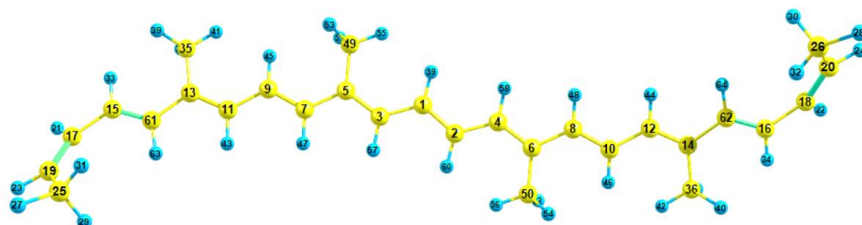
Šiame darbe yra tiriami beta karotenas ir jo polieno grandinės pagrindu sukonstruotos modelinės molekulės. Beta karoteno molekulė yra sudaryta iš polieno grandinės bei dviejų anglies žiedų grandinės galuose (1 pav.). Žiedai turi po du metano (CH_3 -) radikalus ties anglies atomais esančiais per vieną į kairę ir į dešinę nuo anglies atomo, prie kurio jungiasi polieno grandinė. Polieno grandinė sudaryta iš 18 anglies atomų. Trečias ir septintas anglies atomai nuo grandinės galų turi metano (CH_3 -) radikalus. Polieno grandinė nėra įsotinta vandeniliu ir turi konjuguotas jungtis. Ankstesni tyrimai [8] parodė, kad stabiliausia beta karoteno geometrinė struktūra S_0 būsenoje turi C_2 simetriją.

Tiriami junginiai – beta karotenas, modeliniai molekulės b1, b2, b2-n, b3, b3-n – pavaizduoti 1 pav. Tokia pavadinimų seka buvo pasirinkta, nes pirmiausia buvo modeliuojamos trys modelinės molekulės: b1, b2 ir b3 skaičiavimuose naudojant C_1 simetrijos grupę. Modeliniuose variantuose b2 ir b3 junginiuose buvo palikta tik polieno grandinė, likusi visiškai pašalinus galinius beta karoteno žiedus, tokiu būdu iš dalies sumažinant visą karotenoido π sistemą. Junginyje b3 papildomai buvo pašalintos metilo grupės, esančios prie polieno grandinės, pakeičiant jas vandenilio atomais. Junginyje b1, polieno grandinės galuose buvo palikta po $\text{C}=\text{C}$ jungtį su metilo radikalais iš galinių žiedų. Todėl b1 junginio polieno grandinės ilgis yra 22 anglies atomai, o b2 ir b3 – 20 anglies atomų. Taip pat buvo pailginta galima karotenoido π elektronų sistema siekiant išsiaiškinti žiedų įtaką tiek elektroniniams, tiek virpesiniams spektrams. Modeliniai junginiai b2-n ir b3-n, lyginant su b2 ir b3, papildyti pridedant papildomas $\text{C}=\text{C}$ jungtis grandinės galuose (panašiai kaip ir b1 atveju), tačiau be metilo radikalų grandinės galuose. Jų grandinės ilgis yra po 22 anglies atomus, skaičiavimų metu papildomai šiems junginiams taikoma C_2 simetrija.

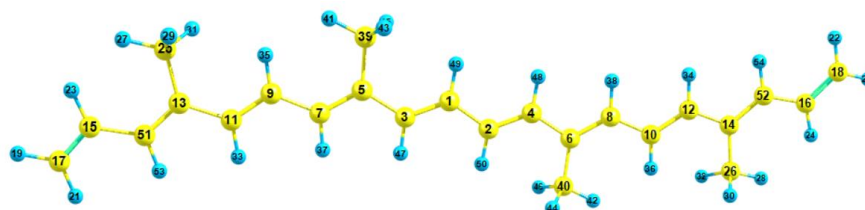
Beta karoteno modeliniai variantai buvo pasirinkti tokie, kad išliktų karoteno pagrindinė struktūra – polieno grandinė. Papildomi dariniai prie grandinės – žiedai grandinės galuose, metilo radikalai grandinės viduryje – modelinėse molekulėse buvo pašalinami. Tokie dariniai variantai tirti siekiant įvertinti, kokią įtaką turi atskiri struktūros elementai beta karoteno elektroninio ir virpesinio spektro modeliavimo rezultatams. Jeigu virpesiniam spektrui ir polieno grandinės struktūrai anglies žiedų buvimas esminės įtakos neturi, tolimesniuose skaičiavimuose jų būtų galima atsisakyti, taip sumažinant skaičiavimo kaštus. Tai būtų itin naudinga atliekant daug skaičiavimo resursų reikalaujančius kūginės sankirtos paieškos tyrimus, siekiant suprasti S_2 - S_1 - S_0 relaksacijos procesus.



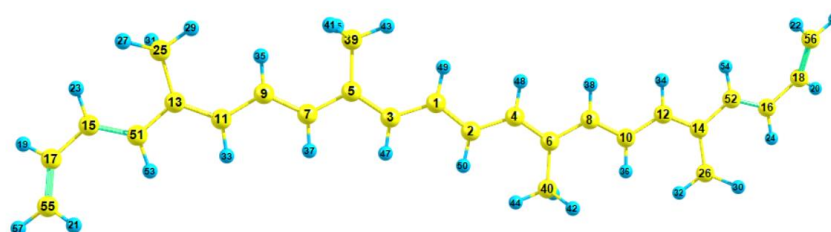
Beta karoteno struktūra



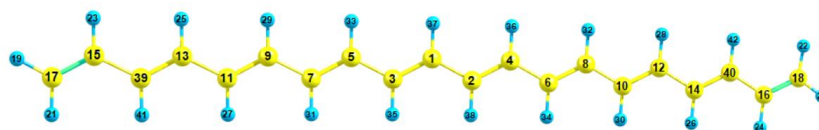
b1 struktūra



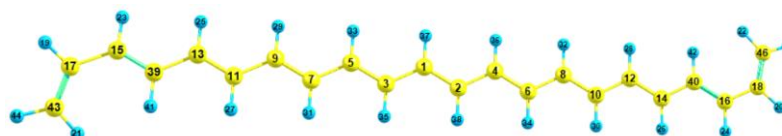
b2 struktūra



b2-n struktūra



b3 struktūra



b3-n struktūra

1 pav. Darbe tiriamos beta karoteno ir modeliųjų molekulių struktūros.

Rezonansinė Ramano spektroskopija yra ypač svarbi eksperimentiškai tiriant karotinoidus tirpaluose ir baltymų aplinkoje. Pagrindinės elektroninės būsenos molekulės Ramano spektre galima išskirti tris karotinoidams būdingas linijas, kurias įvardijamos ν_1 , ν_2 ir ν_3 . Virpesinė

moda ν_1 atsiranda dėl polieno grandinės $C=C$ jungčių ilgių kitimo. Taigi, šios modos kitimas skirtingose elektroninėse būsenose leidžia suprasti konjuguotų dvigubų ryšių grandinės struktūrą, šios virpesinės modos dažnis gali būti laikomas tiesioginiu konjuguotos ryšių grandinės ilgio matavimu [9]. Virpesinė moda ν_2 atsiranda dėl $C-C$ jungčių ilgių kitimo, o ν_3 – dėl metilo radikalo grupių, prisijungusių prie polieno grandinės, svyravimas polieno grandinės plokštumoje [10]. Toliau šiame darbe yra nagrinėjama tik stipriausia Ramano spektre ν_1 virpesinė moda ir visi toje pačioje dažnių srityje esantys polieno grandinės valentiniai svyravimai.

Aktyvios Ramano modos ν_1 skaičiavimai likopeniui, turinčiam polieno grandinę sudarytą iš 11 $C=C$ jungčių, ir beta karotenui naudojant tankio funkcionalo metodus B3LYP/6-31g, B3LYP/TZVP, B3LYP/6-31g(2df,p), BP86/6-31g(d), BPW91/6-31g(d), B3P86/6-31g(d), B3PW91/6-31g(d), and SVWN/6-31g(d) jau yra atlikti [11]. Visi šie metodai duoda virpesių dažnių vertes su $34\text{--}48\text{ cm}^{-1}$ vidutine kvadratine nuokrypa. Tai yra žymiai tikslesnis rezultatas lyginant su gauto MP2 metodu (61 cm^{-1}) [12]. Rezultatų palyginimas leidžia teigti, kad B3LYP/6-31G(d) metodas, naudojant 0,9613 tikslinantį daugiklį visiems dažniams, yra pakankamai tikslus [12]. Taip pat yra žinoma, kad B3LYP/6-311g(d,p) metodas taip pat leidžia gauti pakankamai tikslus geometrinius parametrus [13]. Naudojant B3LYP/6-311G(d,p) metodą nustatyta, kad dažnių korekcijos daugiklis turi būti lygus 0,9 [12]. Iš kitos pusės, yra žinoma, kad naudojant B3LYP/6-311G(d,p) yra gaunamos teisingos elektroninio šuolio $S_0\text{--}S_2$ charakteristikos, taip pat gaunami gerai eksperimentinius duomenis atitinkantys likopeno virpesiniai dažniai $950\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ intervale [13, 14, 15].

Šiame darbe atliekamos beta karoteno ir modelinių molekulių geometrijos, sumodeliuotų elektroninio ir virpesinio spektrų analizės. Visi darbe pateikiami skaičiavimai atliekami naudojantis tankio funkcionalo teorijos metodu, o sužadintoms būsenoms – laikinės tankio funkcionalo teorijos metodu. Remiantis jau žinomais aukščiau minėtais paskelbtų skaičiavimų rezultatais tiek virpesiniam, tiek elektroniniam spektrui, mūsų darbe modeliavimas atliekamas naudojantis B3LYP tankio funkcionalu ir 6-311g(d,p) bazinių funkcijų rinkiniu. Ankstesni darbai parodė, kad su skirtingais tankio funkcionalais ir bazinių funkcijų rinkiniais gaunami rezultatai yra artimi vienas kitam [16].

Pasirinktame artinyje buvo skaičiuojami pagrindinės (S_0) ir sužadintos (S_2) būsenų optimalios geometrijos bei virpesiniai spektrai. Atkreiptinas dėmesys, kad beta karotenas ir jo modeliniai variantai, nepaisant įvestų supaprastinimų, yra sudėtingos molekulės, kurių kompiuterinis modeliavimas yra ilgas ir resursams imlus procesas.

Ankstesniuose mūsų darbuose [8, 16, 17] naudojantis gautais virpesiniais spektrais buvo analizuojami virpesinio spektro pokyčiai vykstant sužadinimui iš pagrindinės būsenos į pirmą (S_1) ir antrą (S_2) sužadintą būseną. Buvo analizuota, per kokias tam tikros elektroninės būsenos

virpesines modas išsireiškia kitos elektroninės būsenos pagrindinės virpesinės modos. Turint beta karoteno virpesinius spektrus bei virpesinių modų koordinates, buvo įvertintas virpesinių modų poslinkis. Šiame darbe, naudojantis ankstesnių darbų technika, toliau analizuojami beta karoteno ir jo modelinių molekulių b1, b2-n ir b3-n polieno grandinės virpesinio spektro pokyčiai. Skaičiuojamos beta karoteno ir modelinių molekulių polieno grandinės virpesinių būsenų anharmoninės pataisos ir analizuojami šių virpesinių būsenų virštoniai.

Darbe buvo naudotas Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuteris Vilniaus universitete Fizikos fakultete („HPC Saulėtekis“) [18], GAMESS [19] ir GAUSSIAN [20] programiniai paketai. Molekulių vizualizavimui ir virpesių analizei naudotas CHEMCRAFT [21] programinis kvantinės chemijos skaičiavimų vizualizavimo paketas.

2. Skaičiavimo metodai

2.1. Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo teorija yra plačiai naudojama karotinoidų kvantinės chemijos skaičiavimuose [22]. Tankio funkcionalo teorija (*angl. Density Functional Theory*, DFT) yra pagrįsta dvejomis Kohn ir Hohenberg suformuluotomis teoremomis [23, 24]. Pirmoji Hohenberg ir Kohn teorema yra egzistavimo teorema. Pagal ją visos molekulės savybės gali būti nustatytos naudojant molekulės elektronų tankio funkciją $\rho(x, y, z)$. Sistemai, turinčiai n elektronų, $\rho(\vec{r})$ aprašo pilnutinį elektronų tankį erdvės taške $\vec{r}$. Teorema teigia, kad molekulės energiją apskaičiuoti galima naudojantis elektronų tankio funkcija:

$$\rho(x, y, z) \rightarrow E. \quad (1)$$

Ši teorema atveria galimybes naujam skaičiavimo metodui.

Antroji Hohenberg ir Kohn teorema yra tankio funkcionalo teorijos analogas banginės funkcijos variacijos teoremai. Hohenberg ir Kohn antrąja teorema įrodė, kad, kaip ir molekulių orbitalių teorijoje, elektronų tankis paklūsta variaciniam principui. Pagal ją bet kuri bandomoji elektronų tankio funkcija duos energiją didesnę (arba lygią) tikrajai pagrindinės būsenos energijai. Tankio funkcionalo teorija pagrįstuose molekulinuose skaičiavimuose elektroninė energija gauta iš bandomojo elektronų tankio yra elektronų judančių atomų branduolių kuriamame lauke energija. Šis branduolinis potencialas yra vadinamas išoriniu potencialu, nes atomų branduoliai santykinai yra išorėje, jeigu mūsų nagrinėjama sistema yra tik elektronai. Branduolių potencialas žymimas $V(\vec{r})$, o elektronų energija E_V . Antroji teorema yra užrašoma šitaip

$$E_V[\rho_t] \geq E_0[\rho_0], \quad (2)$$

čia ρ_t yra bandomasis elektronų tankis ir $E_0[\rho_0]$ yra tikroji pagrindinės būsenos energija, atitinkanti tikrąjį elektronų tankį ρ_0 . Bandomasis tankis turi tenkinti sąlygas:

$$\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = n, \quad (3)$$

čia n yra elektronų skaičius molekulėje. Tai yra analogija banginės funkcijos normavimo sąlygai – elektronų skaičius susumuotas visoje erdvėje turi būti lygus elektronų skaičiui molekulėje. Taip pat sąlyga:

$$\rho_t(\vec{r}) \geq 0, \quad (4)$$

nes visiems $\vec{r}$ elektronų skaičius turio elemente negali būti neigiamas.

Taigi, iš esmės galima rinktis skirtingus elektronų tankius, suteikiančius žemesnę energiją esančią vis arčiau tikrosios. Tačiau, atkreiptinas dėmesys, kad nėra aiškaus būdo pasirinkti elektronų tankį. Kita vertus, tankio funkcionalo metodo pasirinkimas yra motyvuojamas galimybe atsisakyti banginių Shrödinger lygčių sprendimo.

Hohenberg ir Kohn nepasiūlė metodo, skirto skaičiuoti sistemos savybes naudojantis elektronų tankio funkcionalu. Praktinį metodą pasiūlė Kohn ir Sham (KS). KS metodas remiasi dvejomis pagrindinėmis idėjomis: (1) Pilnutinė molekulinės energija yra užrašoma kelių dėmenų suma. Tačiau vieno iš jų, pakaitinio koreliacinio funkcionalo E_{xc} analizinė išraiška nėra žinoma. (2) KS skaičiavimuose pradinis elektronų tankis, KS orbitalės bei jų energijos pasirenkami iš supaprastintų metodų. Pradinis spėjimas yra naudojamas iteracijomis tobulinti pradines orbitales ir energijas panašiu būdu, kaip ir Hartree-Fock suderintinio lauko metode. Galutinės KS orbitalės yra naudojamos suskaičiuoti elektronų tankį, kuris naudojamas apskaičiuoti energiją.

Remiantis pagrindine tankio funkcionalo idėja, kad elektroninės sistemos energiją galima aprašyti naudojantis bendru elektronų sistemos tikimybės tankiu ρ , sistemai, turinčiai n elektronų, $\rho(\vec{r})$ aprašo pilnutinį elektronų tankį tam tikrame erdvės taške $\vec{r}$. Sistemos energiją galime užrašyti taip:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ni}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (5)$$

čia dėmenys yra atitinkamai: nesąveikaujančių elektronų kinetinė energija, branduolių-elektronų sąveika, klasikinė elektronų tarpusavio stūma, kinetinės energijos pataisa, atsirandanti dėl sąveikaujančių elektronų, ir visos neklasikinės pataisos elektronų tarpusavio stūmos energijai.

Tankio funkcionalo teorijos metodas įskaito elektronų sąsają ir nereikalauja daug skaičiavimo.

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{l1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho], \quad (6)$$

čia $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$, ψ_i yra vienelektroninės erdvinės orbitalės. Paskutinis narys yra sistemos pakaitinė koreliacijos energija E_{xc} , kuri taip pat atsižvelgia į visas neklasikines elektronų tarpusavio sąveikas. Būtent šios sistemos tankio funkcionalo dalies analizinė forma nėra žinoma. Sistemos energijos nariai ΔT ir ΔV_{ee} yra įtraukiami į dėmenį E_{xc} .

Pakaitinis koreliacijos potencialas V_{xc} yra randamas kaip pakaitinės-koreliacijos energijos išvestinė:

$$V_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (7)$$

Siekiant nustatyti KS orbitales, gali būti naudojama procedūra panaši į metodą, naudojamą molekulinį orbitalių teorijoje. KS orbitalės yra skleidžiamos bazinių funkcijų rinkiniu, o skleidimo koeficientai yra nustatomi sprendžiant tikrines lygtis analogiškai Hartree-Fock metodui.

Kadangi tiksli E_{xc} funkcionalo formulė nežinoma, yra naudojama tik apytikslė tankio funkcionalo išraiška [23]. Apytikslė funkcionalo išraiška nėra variacinė, tai reiškia, kad galima gauti

energiją, kuri yra žemesnė nei tikroji energija. Kohn ir Sham metode skaičiavimai yra atliekami naudojantis suderintinio lauko iteracine procedūra.

2.2. Nestacionari tankio funkcionalo teorija

Nestacionari tankio funkcionalo teorija (*angl. Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT*) yra plačiai naudojamas metodas molekulinų skaičiavimams vykdyti. TDDFT turi santykinai mažas skaičiavimo sąnaudas, lyginant su CIS arba Hartree-Fock metodu. Taip pat, nuo laiko priklausanti tankio funkcionalo teorija duoda tikslesnius rezultatus, kadangi savyje į tankio funkcionalą įskaito elektronų koreliacijos dėmenį.

Nuo laiko priklausančioms sistemoms sprendinio egzistavimo teorema negalėjo būti parodyta, kaip stacionarioms sistemoms pirmosios Hohenberg ir Kohn teoremos atveju [25]. Tradicinės Hohenberg ir Kohn teoremos įrodymas yra pagrindžiamas Rayleigh-Ritz variaciniu principu. Nuo laiko priklausančioms sistemoms taikyti energijos minimumo variacinio principo negalima.

Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija remiasi Runge ir Grosso teorema bei Leeuwen teorema [26]. Runge'o ir Grosso teoremoje parodoma, kad elektronų tankio funkcija vienareikšmiškai išreiškiama per išorinį potencialą $v(\vec{r}, t)$ ir atvirkščiai. Leeuwen teoremoje parodoma, jog daugelio dalelių sistemai galima rasti skirtingų dalelių nuo laiko ir elektronų tankio priklausančią išorinę potencinę energiją ir dalelių sąveikos energiją. Sistemos veikimo integralas

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \varphi(t) \left| \frac{i\hbar\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \varphi(t) \right\rangle \quad (8)$$

yra priklausantis nuo laiko tankio funkcionalas $A(\rho)$. Tačiau šis tankio funkcionalas Shrödinger lygties sprendinį duoda tik stacionaraus taško atveju.

Sprendžiant Shrödinger lygtį su nuo laiko priklausančiu išoriniu potencialu $v(\vec{r}, t)$ ir fiksuota pradine būsena φ_0 gaunamos $\varphi(t)$ ir elektronų tankiai yra aprašomi

$$\rho(\vec{r}, t) = \langle \varphi(t) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \varphi(t) \rangle, \quad (9)$$

kur

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_s \hat{\psi}_s^*(\vec{r}) \times \hat{\psi}_s(\vec{r}) \quad (10)$$

visiems laiko momentams. $A(\rho)$ turi stacionarų tašką ties tikslu sistemos elektronų tankiu, t.y. tikslus elektronų tankis gali būti apskaičiuojamas naudojantis lygtimi,

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0. \quad (11)$$

Tikslus sistemos nuo laiko priklausantis tankio funkcionalas gali būti apskaičiuojamas iš

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j \varphi_j^*(\vec{r}, t) \varphi_j(\vec{r}, t), \quad (12)$$

lygtyje naudojamos viendalelės orbitalės $\varphi_j(\vec{r}, t)$ tinka laikinei Shrödinger lygčiai:

$$\left(\frac{i\hbar\partial}{\partial t} + \frac{1}{2}\nabla^2\right)\varphi_j(\vec{r}, t) = v_{eff}[\vec{r}, t; \rho(\vec{r}, t)]\varphi_j(\vec{r}, t) \quad (13)$$

su efektiniu potencialu apibrėžiamu taip:

$$v_{eff}[\vec{r}, t; \rho(\vec{r}, t)] = v(\vec{r}, t) + \int d^3r' \rho(\vec{r}', t)w(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (14)$$

Nestacionariųjų Kohn ir Sham lygčių sprendimui negalima taikyti suderintinio lauko metodo, nes efektinis potencialas yra nuo laiko bei elektronų tankio priklausanti funkcija. Naudojantis nuo laiko priklausančia tankio funkcionalo teorija iš pradžių yra pasirenkamos Kohn ir Sham pagrindinių būsenų orbitalės. Naudojantis šiomis orbitalėmis yra skaičiuojamas pradinis sistemos elektronų tankis $\rho(\vec{r}, t = 0)$. Kiekvienu laiko momentu t , kai $t_0 < t < t_1$, pasirenkama elektronų tankio funkcionalo vertė $\rho(\vec{r}, t)$. Sprendžiant nuo laiko priklausančių Kohn ir Sham lygčių sistemą su efektiniu potencialu (14) sistemos banginės funkcijos yra tikslinamos naudojantis ankstesnės iteracijos metu pasirinktu tankio funkcionalu. Su naujomis banginėmis funkcijomis yra tikslinamas tankio funkcionalas. Šis tankio funkcionalas yra palyginamas su buvusiu ankstesnėje iteracijoje. Jeigu gautasis tankio funkcionalas neatitinka konvergavimo sąlygų, toliau vykdoma iteracinė procedūra, skirta gauti reikalingo tikslumo elektronų tankio funkcionalą.

Daugelio dalelių sistemos energija nuo laiko priklausančioje tankio funkcionalo teorijoje yra aprašoma kaip energijų skirtumas tarp pagrindinės ir sužadintosios būsenų. Šios teorijos atžvilgiu sužadinimas yra vertinamas kaip dinaminis procesas, kurio metu vyksta šuolis tarp dviejų skirtingų būsenų. Tokiu atveju sužadinimo energija yra charakteringas dažnis, kuriuo apibūdinami šuolio metu įvykę pakitimai.

2.3. Molekulių virpesinio spektro skaičiavimas

Molekulių virpesinio uždavinio skaičiavimui turi būti naudojama tame pačiame teorijos artinyje optimizuota molekulės geometrija. Virpesinio uždavinio sprendime reikia gauti virpesinius dažnius. Šie skaičiavimai remiasi normaliųjų modų dažnių radimu [27]. Normaliosios modos yra paprasčiausi molekulės svyravimai, kurių kombinacija gali būti laikoma realiu kompleksiniu molekulės svyravimu. Normaliosios modos svyravimuose visi atomai juda ta pačia faze su tokiu pačiu dažniu, t.y. visi pasiekia minimumą arba maksimumą bei savo pusiausvyrinę padėtį tuo pačiu laiko momentu. Kiti molekulės svyravimai yra laikomi šių svyravimų kombinacija.

Netiesinė molekulė gali turėti $3N - 6$ normaliųjų modų, kur N yra atomų skaičius molekulėje. Normalioji moda yra kiekvieno atomo poslinkis apibūdinamas trimis vektoriais x , y ir z atitinkančiais dekartinės koordinatės sistemos ašis. Pašalinus tris vektorių rinkinius, apibūdinančius

visos molekulės slenkamąjį judėjimą, ir tris rinkinius, apibūdinančius sukamąjį judėjimą aplink koordinatinių ašis, gauname $3N - 6$ nepriklausomų virpesinių svyravimų.

Kaip pavyzdį galima paimti dviatomę A-B molekulę, kuri turi tik vieną normaliąją modą su dažniu:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (15)$$

čia $\tilde{\nu}$ yra virpesinis dažnis, kuris iš tikrųjų yra banginis skaičius matuojamas cm^{-1} , $\tilde{\nu}$ pažymi, kiek bangos ilgių telpa viename centimetre, c – šviesos greitis, k – svyravimo jėgos konstanta, μ – molekulės A-B redukuota masė:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (16)$$

Virpesinės modos jėgos konstanta yra molekulės standumas tos virpesinės modos atžvilgiu, t.y. kuo didesnė jėgos konstanta, tuo didesnės energijos atlikti virpesinės modos deformaciją. Iš (15) lygties galima matyti, kad jėgos konstanta yra susieta su virpesinės modos dažniu. Tai reiškia, kad turi būti galima nustatyti normaliuųjų modų dažnius ir pobūdį turint molekulės jėgos konstantų matricą – hesianą. Virpesių pobūdis nustatomas atliekant hesiano matricos diagonalizavimą. Taip pat atliekant diagonalizavimą gaunamos svyravimų jėgos konstantos. Matricos diagonalizavimas yra veiksmų seka, po kurios matrica A yra padalinama į tris kvadratinės matricas P , D ir P^{-1} : $A = PDP^{-1}$. D yra diagonali matrica, kurios elementai yra jėgos konstantos k , o nediagonalūs elementai yra nuliai. Naudojantis matricų algebra sprendžiant fizikines problemas gauname diagonalių elementų matricą D , kuri parodo fizikinio dydžio vertes, ir matricą P , kurios stulpeliai yra koordinatinių rinkiniai duodantis atitinkamo fizikinio dydžio kryptį. Lygtyje (17) matome triatomės vandens molekulės hesiano diagonalizavimą:

$$\begin{aligned} H &= \begin{pmatrix} \partial^2 E / \partial q_1 q_1 & \partial^2 E / \partial q_1 q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_1 q_9 \\ \partial^2 E / \partial q_2 q_1 & \partial^2 E / \partial q_2 q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_2 q_9 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \partial^2 E / \partial q_9 q_1 & \partial^2 E / \partial q_9 q_2 & \dots & \partial^2 E / \partial q_9 q_9 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots & q_{19} \\ q_{21} & q_{22} & \dots & q_{29} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ q_{91} & q_{92} & \dots & q_{99} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & k_9 \end{pmatrix} P^{-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Šios lygties hesianas triatomei molekulei yra 9×9 dydžio matrica, nes kiekvienam molekulės atomui yra trys dekartinės koordinatės. Hesianas buvo suskaidytas į P matricą, kurios stulpeliai yra „krypties vektoriai“ virpesiniams svyravimams, kuriuos atitinkančios jėgos konstantos yra k_n . Pirmieji trys P matricos stulpeliai bei juos atitinkančios jėgos konstantos k yra slenkamajam judėjimui. Šios jėgos konstantos yra artimos nuliui. Taip pat 4, 5 ir 6 stulpeliai atitinka sukamąjį

judėjimą aplink dekartines koordinatinių ašis. Gautas jėgos konstantas sunormuojant pagal masę, t.y. atsižvelgiant į atomų masių sukuriama poveikį, gaunamas virpesinių modų dažniai [28].

2.4. Anharmoninio virpesinio spektro skaičiavimas

Nagrinėjant molekulių sužadintas virpesines būsenas, didelių amplitudžių svyravimus arba virpesinių modų tarpusavio sąveikas svarbu įvertinti anharmoninių efektų poveikį. Harmoniniai dažniai yra gauti naudojantis prielaida, kad kiekvienos normaliosios modos potencialas yra harmoninis. Taigi, esminė problema virpesinių būsenų skaičiavimui yra tinkamas anharmoninio potencialo įvertinimas [29].

Molekulinėms virpesinėms būsenoms anharmoniniame artinyje skaičiuoti naudojama keletas metodų [30]. Virpesinis suderintinio lauko (*angl. Vibrational Self-Consistent Field, VSCF*) metodas yra vienas geriau išvystytų būdų įvertinti anharmoninius indėlius virpesiniam spektrui. Šiame metode virpesinė banginė funkcija yra užrašoma kaip visų normaliųjų koordinatinių rezultatas.

Standartinėje VSCF versijoje virpesinė Schrödinger lygtis yra sprendžiama naudojantis sunormuotomis pagal masę normaliųjų modų koordinatėmis. Ši lygtis gali būti užrašyta tokia forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + V(Q_1, \dots, Q_N) \right] \Psi_n(Q_1, \dots, Q_N) = E_n \Psi_n(Q_1, \dots, Q_N), \quad (18)$$

kur V yra potencialo funkcija, o N yra virpesinių modų skaičius. Šioje lygtyje neatsižvelgiama į virpesinio ir sukimosi judėjimų sąveikos narius. Naudojantis VSCF metodu tariame, kad virpesinė banginė funkcija yra užrašoma kaip normaliųjų banginių funkcijų sandauga:

$$\Psi_n(Q_1, \dots, Q_N) = \prod_{j=1}^N \psi_j^{(n)}(Q_j). \quad (19)$$

Harmoniniu atveju banginė funkcija gali būti suskaidyta į nepriklausomas normaliąsias modas. VSCF metode galimybė banginę funkciją išreikšti per normaliąsias modas yra tik aproksimacija. Kuomet potencialo funkcija smarkiai nesiskiria nuo harmoninės, tikimasi, kad ši aproksimacija neduos didelių paklaidų. Naudojantis variaciniu principu banginei funkcijai (19) lygtyje, galima užrašyti VSCF lygtis:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \bar{V}_j^{(n)}(Q_j) \right] \psi_j^{(n)}(Q_j) = \varepsilon_j^{(n)} \psi_j^{(n)}(Q_j), \quad (20)$$

kur j modos efektinis potencialas $\bar{V}_j^{(n)}(Q_j)$ yra užrašomas taip:

$$\bar{V}_j^{(n)}(Q_j) = \langle \prod_{l \neq j}^N \psi_l^{(n)}(Q_l) | V(Q_1, \dots, Q_N) | \prod_{l \neq j}^N \psi_l^{(n)}(Q_l) \rangle. \quad (21)$$

(20) ir (21) lygtys leidžia surasti modų bangines funkcijas, energijas ir efektinį potencialą. Lygtys turi būti sprendžiamos suderintinio lauko metodu. Vienos modos Schrödinger (20) lygčiai spręsti yra keletas skirtingų metodų. VSCF artinyje gaunamos tokios energijos išraiškos:

$$E_n = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j^{(n)} - (N-1) \times \left\langle \prod_{j=1}^N \psi_j^{(n)}(Q_j) \middle| V(Q_1, \dots, Q_N) \middle| \prod_{j=1}^N \psi_j^{(n)}(Q_j) \right\rangle \quad (22)$$

Norint pagerinti VSCF metodo rezultatus, reikia bendroje banginėje funkcijoje įskaityti koreliacines sąveikas tarp skirtingų virpesinių modų. Toks metodas yra vadinamas pataisytų koreliacijų virpesinis suderintinio lauko (*angl. Correlation-Corrected Vibrational Self-Consistent Field, CC-VSCF*) metodas. Kadangi koreliaciniai efektai paprastai nebūna dideli, jų indėlis gali būti gautas naudojantis trikdžių teorija. Tokiu atveju pilnas hamiltonianas gali būti užrašytas taip:

$$H = H^{SCF,(n)} + \Delta V(Q_1, \dots, Q_N), \quad (23)$$

kur

$$H^{SCF,(n)} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \bar{V}_j^{(n)}(Q_j) \right]. \quad (24)$$

Tada, taikant antros eilės trikdžių teoriją (23) ir (24) lygtyse esantiems hamiltonianams, gauname energiją

$$E_n^{CC-VSCF} \approx E_n^{VSCF} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \prod_{j=1}^N \psi_j^{(n)}(Q_j) | \Delta V | \prod_{j=1}^N \psi_j^{(m)}(Q_j) \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (25)$$

kur $E_m^{(0)}$ yra bendra VSCF energija, gaunama iš (22) lygties ir lygi

$$E_m^{(0)} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j^{(n)m}. \quad (26)$$

Čia $\varepsilon_j^{(n)m}$ ir m-asis j-osios modos energijos lygmuo apskaičiuotas naudojantis efektiniu potencialu apibrėžtu (21) lygtyje.

Vienas iš pagrindinių VCF metodo trūkumų yra didelis skaičiavimo resursų poreikis, kuris labai greitai auga didėjant atomų skaičiui ir įtraukiant į potencinės energijos išraišką aukštesnės eilės sąveikų narius. Neatsižvelgiant į aukštesnės eilės sąveikas tarp modų VSCF metode reikia gauti energijas visuose taškuose N , kur N apskaičiuojamas taip:

$$N = 1 + fM + \frac{f(f-1)}{2} M^2. \quad (27)$$

Čia f yra normaliųjų koordinačių modų, o M yra taškų skaičius kiekvienai normaliajai modai (numatyta GAMESS vertė yra 16) [31]. Skaičiavimo resursų poreikis ypač išauga, jeigu naudojamas CC-VSCF metodas.

2.5. Molekulių virpesinis spektras skirtingose elektroninėse būsenose

Vykstant elektroniam šuoliui iš vienos būsenos į kitą gali būti sužadinta ne viena virpesinė moda. Tikimybė, kad vykstant elektroniniam sužadinimui iš n-osios elektroninės ir j-osios virpesinės būsenos į m-ąją būseną bus sužadinta i-oji virpesinė moda yra

$$P \sim \int \varphi_n(Q_j) \mu \varphi_m(Q_i) d\tau. \quad (28)$$

(28) lygties integravimas turi vykti tose pačiose koordinatėse. Tačiau Q_j^n ir Q_i^m būdami skirtingose elektroninėse būsenose yra skirtingose koordinatėse. Šioje situacijoje galima postuliuoti, kad Q_i^m galima išreikšti per funkciją nuo Q_j^n , $Q_i^m = f(Q_j^n)$.

Tam tikroje elektroninėje būsenoje esančių molekulių dekartinių koordinatinių nuokrypų nuo pusiausvyrinės padėties x_0 yra užrašomas tokiu stulpeliu $\|x - x_0^n\|$, čia indeksas n žymi elektroninę būseną, kurioje yra molekulė. Atkreiptinas dėmesys, kad pusiausvyrinė koordinatė yra molekulės masės centro atžvilgiu.

Dekartinių koordinatinių nuokrypis gali būti išreiškiamas, kaip tiesinė kombinacija normaliųjų koordinatinių tam tikroje elektroninėje būsenoje:

$$\|L^n\| \|Q^n\| = \|x - x_0^n\|, \quad (29)$$

čia $\|Q^n\|$ yra n -oje elektroninėje būsenoje esančių normaliųjų koordinatinių stulpelis, o $\|L^n\|$ yra $3N \times 3N - 6$ dydžio stačiakampė matrica, kur N yra atomų skaičius molekulėje, gaunama sprendžiant virpesinį uždavinį. $3N - 6$ yra virpesinių modų skaičius, kuris gaunamas sprendžiant virpesinį uždavinį, o $3N$ yra visų molekulės atomų koordinatinių skaičius.

Jeigu turime dvi konkrečias elektrones būsenas n ir m , išsireiškę x iš lygčių abiejoms elektroninėms būsenoms ir jas sulyginę, gauname tokią išraišką:

$$\|L^n\| \|Q^n\| + \|x_0^n\| = \|L^m\| \|Q^m\| + \|x_0^m\| \quad (30)$$

Atlikę pertvarkymus iš (30) lygties galime gauti išraišką normaliųjų koordinatinių m -ojoje būsenoje per n -osios būsenos normaliąsias koordinates:

$$\|Q^n\| = \|L^n\|^{-1} \|L^m\| \|Q^m\| + \|L^n\|^{-1} \|x_0^m - x_0^n\| \quad (31)$$

Lygtis (31) leidžia išreikšti vienos elektroninės būsenos normaliąsias koordinates per kitos elektroninės būsenos normaliąsias koordinates. Gebant atlikti tokią transformaciją galima skaičiuoti lygtyje (28) pateiktą integralą bei nustatyti tikimybes esant tam tikroje virpesinėje elektroninės būsenos koordinatėje vykstant sužaditimui būti sužadintai tam tikrai virpesinei modai.

Lygtyje (31) esantis narys $\|L^n\|^{-1} \|x_0^m - x_0^n\|$ yra normaliosios modos poslinkis vykstant elektroniniam sužaditimui. Toje pačioje lygtyje esantis perėjimo koeficientas $\|L^n\|^{-1} \|L^m\|$ apibūdina, per kokias kitos elektroninės būsenos virpesines modas gali būti išreiškiama mus domininančioje elektroninėje būsenoje esanti moda. Jeigu iš perėjimo matricos gausime koeficientus artimus nuliui, reiškia normalioji moda nėra išreiškiama per kitos elektroninės būsenos virpesinę modą. Tuo tarpu, jeigu koeficientas bus artimas vienetui reiškia kitoje elektroninėje būsenoje turime sužaditimą tokią pačią virpesinę modą.

2.6. Tankio funkcionalai ir bazinių funkcijų rinkiniai

Tinkamas tankio funkcionalo pasirinkimas yra svarbi sėkmingų kvantinių skaičiavimų dalis. Tikroji šio funkcionalo forma kaip anksčiau minėta nėra tiksliai žinoma. Tačiau apytikslis funkcionalas, remiantis įvairiais teoriniais vertinimais ir empiriniais rezultatais, gali būti suformuotas. Toks funkcionalas turi į bendrą energiją įskaityti pakaitinės ir koreliacinės energijų dėmenis. Dabartiniuose skaičiavimuose naudojami kelių tipų skirtingų aproksimacijų tankio funkcionalai: lokalaus tankio aproksimacija (*angl. Local Density Approximation*, LDA), lokalaus sukinio tankio aproksimacija (*angl. Local Spin Density Approximation*, LSDA), apibendrinto gradiento aproksimacija (*angl. Generalized Gradient Approximation*, GGA).

Hohenberg ir Kohn įrodė, kad jeigu krūvio tankis ρ kinta labai lėtai, $E_{xc}[\rho]$ galima užrašyti tokia forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (32)$$

čia $\varepsilon_{xc}(\rho)$ yra homogeniniame elektronų debesyje esančiam elektronui pakaitinė ir koreliacinė energija [24]. Tada funkcionalo E_{xc}^{LDA} išvestinė yra tokia:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (33)$$

Kada naudojamos (32) ir (33) išraiškos pakeisti E_{xc} ir V_{xc} , turime lokalaus tankio aproksimaciją (sutrumpintai pagal anglišką pavadinimą žymima LDA). Taip pat galima parodyti, kad

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho), \quad (34)$$

čia pakaitinė dalis yra tokia:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(\vec{r}))^{1/3}. \quad (35)$$

Koreliacinę dalį $\varepsilon_c(\rho)$ nustatė Vosk, Wilk ir Nusair [27]. Išraiška yra sudėtingos formos ir sutrumpintai žymima $\varepsilon_c^{VWN}(\rho)$.

Modeliuojant atvirų sluoksnių molekules arba molekules, esančias arti disociacijos, tinkamesnė naudoti yra lokalaus sukinio tankio aproksimacija, sutrumpintai pagal anglišką pavadinimą žymima LSDA. LSDA leidžia įskaityti elektronus turinčius skirtingas erdvines KS orbitales, tuo tarpu elektronai su skirtingais sukiniais LDA užima tą pačią erdvinę KS orbitalę. Siekiant pagerinti skaičiavimo rezultatus yra prasminga leisti elektronams su skirtingais sukiniais užimti skirtingas orbitales. Todėl DFT skaičiavimuose elektronų tankiai $\rho^\alpha(\vec{r})$ ir $\rho^\beta(\vec{r})$ su skirtingais sukiniais yra nagrinėjami atskirai ir funkcionalas E_{xc} tampa dviejų dydžių funkcionalu: $E_{xc} = E_{xc}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Kuomet pusiausvirinėje molekulės geometrijoje visi elektronai yra suporuoti, galima tikėtis $\rho^\alpha = \rho^\beta$ ir tada vietoje spin-DFT gauname įprastą DFT.

Elektronų tankis molekulėje iš tiesų nėra lėtai kintanti funkcija. Tačiau tiek LDA, tiek LSDA duoda pakankamai gerus rezultatus skaičiuojant pusiausvirinių būsenų geometriją, virpesinius

dažnius ir dipolinius momentus. Kita vertus, tankio funkcionalai, gauti naudojantis šiomis aproksimacijomis, duoda netikslias energijas. Tačiau LSDA tankio funkcionalas yra svarbus, kadangi yra naudojamas pataisyto gradiento ir hibridiniuose funkcionaluose.

Pataisyto gradiento funkcionalais siekiama įskaityti elektronų tankio kitimą pozicijos atžvilgiu. Tai padaroma E_{xc}^{LSDA} pointegrinę išraišką papildžius gradientais nuo ρ^α ir ρ^β :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (36)$$

čia f yra funkcija nuo sukinių tankių ir jų gradientų. Trumpinys GGA iš anglų kalbos reiškia apibendrinto gradiento aproksimaciją. Pataisyto gradiento funkcionalas įprastai skaidomas į koreliacinę ir pakaitinę dalis, kurios gali būti formuojamos atskirai:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (37)$$

Pataisyto gradiento apytiksliai koreliacijos ir pakaitinis funkcionalai vystomi remiantis žinoma E_x ir E_c elgsena ribinėse situacijose, taip pat kartais empiriniais duomenimis. Šiuo metu išvystyti ir naudojami įvairūs pataisyto gradiento funkcionalai. Vienas žinomausių pataisyto gradiento pakaitinių funkcionalų yra Becke 1988 funkcionalas, kuris žymimas B88. Tiksliai B88 pakaitinio funkcionalo forma yra:

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1+6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma}. \quad (38)$$

čia $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, o b yra empirinis parametras, kurio vertė lygi 0,0042 a.u. [33]. Dažnai kvantinės chemijos skaičiavimuose naudojamas Lee, Yang ir Par pataisyto gradiento pakaitinis funkcionalas (LYP). LYP pakaitinis funkcionalas buvo suformuotas iki antros eilės išskleidžiant Hartree-Fock vietinių kinetinės energijos tankius ties Thomas-Fermi vietiniais kinetinių energijų tankiais [34].

Iš esmės bet kuris pakaitinis funkcionalas gali būti naudojamas su bet kuriuo koreliacijos funkcionalu. Taip pat gali būti naudojami ir hibridiniai funkcionalai, kuriuose kartu naudojami įvairūs funkcionalai su tam tikrais koeficientais. Vienas tokių hibridinių funkcionalų yra šiame darbe skaičiavimams naudojamas B3LYP dar kitaip žinomas, kaip Becke3LYP [35]. Jo pavadinime naudojamas trejetas nurodo, kad tai yra trijų parametru funkcionalas. B3LYP tankio funkcionalas apibrėžiamas taip:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (39)$$

čia parametru vertės yra tokios $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ ir $a_c = 0,81$. B3LYP parametru vertės buvo parinktos taip, kad funkcionalas duotų molekulių energijų vertes, artimas eksperimentinėms. Šis tankio funkcionalas taip pat naudoja tikslų Hartree-Fock pakaitinį funkcionalą.

Bazinių funkcijų rinkinys yra matematinių funkcijų rinkinys, kurių tiesinė kombinacija sudaro molekulinę orbitalę. Funkcijos paprastai yra centruotos ant atomų branduolių. Molekulinių orbitalių aprašymas naudojant tiesinę bazinių funkcijų aproksimaciją yra vadinamas LCAO (*angl. linear*

combination of atomic orbitals). Naudojamos funkcijos nebūtinai yra tradicinės atominės orbitalės. Jos gali būti bet koks matematinių funkcijų rinkinys, kuriomis patogiau naudotis ir kurių tiesinės kombinacijos atvaizduoja molekulinės orbitales. Fizikine prasme bazinės funkcijos kvadratas aprašo elektronų pasiskirstymą erdvėje, o molekulinės banginę funkciją užrašę kaip visų atomų bazinių funkcijų kombinaciją, galime gauti elektronų pasiskirstymą molekulėje [20, 31, 32].

Elektrono pasiskirstymas atome gali būti atvaizduotas keletu skirtingų būdų. Yra naudojamos vandeniliškos funkcijos, paremtos Shrödinger lygties sprendiniais vandenilio atomui, polinominės funkcijos su pritaikomais parametrais, Slater funkcijos ir Gaussian funkcijos. Iš šių pateiktų funkcijų matematiškai paprasčiausios yra Slater ir Gaussian funkcijos. Todėl būtent šių tipų funkcijos yra šiuo metu paprastai naudojamos kaip bazinės funkcijos molekuliniams skaičiavimams. Šiuo metu dėl istorinių aplinkybių ir galimybės daug paprasčiau apskaičiuoti daugiacentrius integralus, dažniausiai yra naudojamos Gaussian orbitalės. Naudojama Gaussian bazinių funkcijų dekartinė išraiška

$$\chi_{GO}(n, l, m) = N(\alpha, l, m, n) x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \quad (40)$$

$$N(\alpha, l, m, n) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{\alpha^{l+m+n+(3/2)} 2^{2(l+m+n)}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{1/2}. \quad (41)$$

Taip pat naudojami didesni, taip vadinami padalinieji valentiniai (arba valentiniai double zeta) bazinių funkcijų rinkiniai. Juose valentinių elektronų sluoksnio radialiosios dalys yra sudarytos iš dviejų ar daugiau grupių.

Turimą bazinių funkcijų rinkinį galima išplėsti papildant jį poliarizacinėmis funkcijomis. Šis papildymas pasireiškia pirmo ir antro periodo elementų atomų bazines funkcijas papildant viena ar daugiau d funkcijų, o H atomui papildomai pridedama viena ar daugiau p funkcijų. Šios funkcijos leidžia elektronams laisviau pasiskirstyti erdvėje. Papildomai, bazinių funkcijų rinkiniai gali būti papildyti funkcijomis su labai mažomis eksponentės koeficiento vertėmis radialiojoje dalyje. Tokių funkcijų maksimumas yra labiau nutolęs nuo atomų ir leidžia geriau aprašyti neigiamus jonus bei aukštai sužadintas elektronines būsenas.

Daugumos molekulinų kvantinės mechanikos metodų (SCF, CI, trikdžių teorija) skaičiavimai yra pradedami pasirenkant bazinių funkcijų rinkinį χ_r , kuris naudojamas aprašyti molekulinės orbitales φ_i , kaip $\varphi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$. Tinkamas bazinių funkcijų rinkinio pasirinkimas yra svarbus sėkmingiems molekuliniams skaičiavimams.

Šio darbo skaičiavimuose buvo naudojamas 6-311g(d,p) bazinių funkcijų rinkinys. 6-31g(d,p) pažymėjimas reiškia, kad šis bazinių funkcijų rinkinys turi 6 Gaussian funkcijas 1s elektrono funkcijos radialiojoje dalyje. Taip šiame bazinių funkcijų rinkinyje valentinių elektronų funkcijų radialiosios dalys aprašomos trimis funkcijomis, kurių viena sudaryta iš 3 Gaussian funkcijų, o kitos dvi yra atskiros Gaussian funkcijos. Taip pat šis bazinių funkcijų rinkinys yra išplėstas poliarizacinėmis funkcijomis p ir d. Bazinių funkcijų rinkinys 6-311g(d,p) yra analogiškas aptartam

anksčiau, išskyrus, kad valentinėje grupėje naudojamas orbitalių skaičius yra papildomai padidinamas viena Gaussian tipo funkcija.

3. Skaičiavimo rezultatai ir aptarimas

3.1. Beta karoteno ir modelinių molekulių modeliavimas

Beta karoteno ir modelinių darinių skaičiavimams buvo pasirinkti DFT ir TDDFT metodai ir bazinių funkcijų rinkinys 6-311g(d,p). Šį pasirinkimą lėmė ankstesni sėkmingi karotenoidų pagrindinės elektroninės būsenos Ramano spektrų skaičiavimai [9], atlikti naudojant GAUSSIAN programinį paketą [20]. Dauguma šio darbo skaičiavimų buvo atlikti naudojant GAMESS programinį paketą [19]. S0 būsenos virpesių dažniai gali skirtis nuo gautų darbe [9], nors abiem atvejais buvo naudojamas tas pats skaičiavimo metodas. Tai sąlygoja GAUSSIAN programoje pagal nutylėjimą naudojamas, optimizuotas molekulių skaičiavimams, dažnių daugiklis, kitų skaičiavimo parametrų parinkimas pagal nutylėjimą. Mūsų darbe GAMESS paketo pagalba gautieji virpesių dažniai buvo dauginti iš to paties daugiklio 1,0. Nustatyta, kad mažiausią pilnutinę energiją S0 būsenoje beta karotenui gauname, kai molekulė yra C2 simetrijos. Toks pat rezultatas buvo gautas [9] darbe, todėl modelinius junginius tiek S0 tiek S2 būsenose taip pat nagrinėjome kaip C2 simetrijos molekules. Simetrijos taikymas turi papildomą pranašumą – skaičiuojant virpesinius spektrus, aiškiau klasifikuojami virpesių dažniai. Tiriant junginius kaip C1 simetrijos molekules, ypač S2 būsenoje, dėl skaičiavimų paklaidų virpesinių dažnių ir jų formų simetrija tampa nestabili.

Aukščiau aprašytais metodais buvo optimizuoti pagrindinės (S0) ir optiškai aktyvios sužadintos (S2) elektroninių būsenų molekulių geometriniai parametrai, apskaičiuoti elektroniniai spektrai optimizuotoms S0 ir S2 būsenų geometrijoms. S1 elektroninė būsena nebuvo tirta, nes tankio funkcionalo metodai, dėl būsenos dukartinio sužadavimo pobūdžio, jos apskaičiuoti negali.

Apskaičiuotos beta karoteno ir modelinių junginių vertikalios sužadavimo iš S0 būsenos į S2 ir išspinduliavimo iš S2 į S0 energijos ir osciliatorių stipriai pateikti 1 lentelėje. Matyti, kad beta karoteno ir nagrinėtų modelinių molekulių b1 ir b2-n vertikalios elektroninio sužadavimo energijos yra labai artimos – didžiausias skirtumas 0,03 eV. Tuo tarpu b3-n sužadavimo energijos yra didesnės ir skiriasi nuo beta karoteno apie 0,07 eV. Energijų skirtumai 0,03 eV ir 0,07 eV gaunami tik dėl prie beta karoteno polieno grandinės prisijungusių metilo grupių.

Modeliniai variantai b2 ir b3 skiriasi tuo, kad jų polieno grandinės yra trumpesnės. Reiškia elektroninio spektro analizei turi įtakos du paskutiniai anglies atomai iš abiejų polieno grandinės pusių. Pastarųjų junginių vertikalių šuolių energijos skiriasi daug smarkiau nuo beta karoteno negu b1, b2-n ir b3-n. Taip pat galima pastebėti, kad nors b1, b2 ir b2-n turėjo prijungtas metilo grupes, o b3 ir b3-n šių grupių prijungtų prie polieno grandinės neturėjo, jos įtakos elektroninio sužadavimo energijai praktiškai neturėjo. Nepaisant visų šių pastebėjimų, reikia atkreipti

dėmesį, kad eksperimentinė beta karoteno sužadavimo energija šiame teorijos artinyje tiksliai negaunama.

1 lentelė. Vertikalių šuolių energijos iš optimizuotos geometrijos struktūrų būsenos S0 į S2 (S0 → S2) iš optimizuotos geometrijos struktūrų būsenos S2 į S0 (S2→S0), gautos naudojant skaičiavimo metodus DFT ir TDDFT B3LYP/6-311g(d,p).

Molekulė (simetrijos grupė)	S0 → S2 energija, eV (osciliatoriaus stipris)	S2 → S0 energija, eV (osciliatoriaus stipris)
Beta karotenas (C2)	2,232 (3,81)	1,886 (4,15)
b1 (C1)	2,218 (3,59)	1,904 (3,84)
b2 (C1)	2,408 (3,37)	2,128 (3,68)
b2-n (C2)	2,203 (3,60)	1,855 (3,85)
b3 (C1)	2,367 (3,82)	2,110 (4,09)
b3-n (C2)	2,197 (3,94)	1,956 (4,25)
Beta karotenas eksperimentinis [38-44]	2,68 – 2,93	2,19–2,37

Beta karoteno, b1, b2-n ir b3-n junginių santykinės S0 ir S2 būsenų energijų vertės S0 ir S2 optimizuotos struktūros atžvilgiu pateiktos 2 lentelėje. Potencinės energijos skirtumai beta karotene ir modelinėse molekulėse neviršija 0,05 eV, t.y. praktiškos tankio funkcionalo teorijos metodų tikslumo ribos. Šiek tiek labiau iš bendro vaizdo išsiskiria b3-n molekulė – jos struktūriniai skirtumai su beta karotenu ir yra patys didžiausi. Galima daryti išvadą, kad tiek galiniai beta karoteno žiedai, tiek metilo grupės prie polieno grandinės turi gana artimą reikšmę potencinės energijos paviršiams.

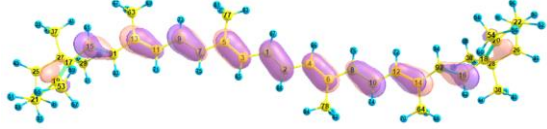
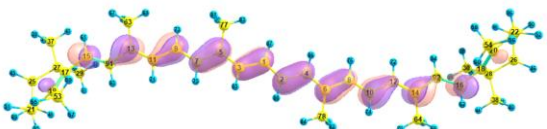
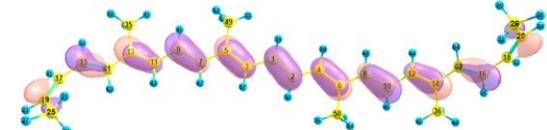
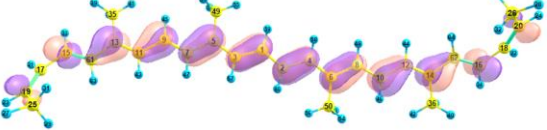
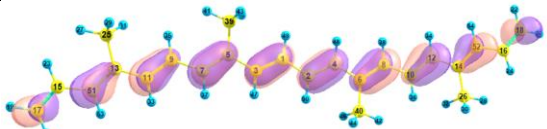
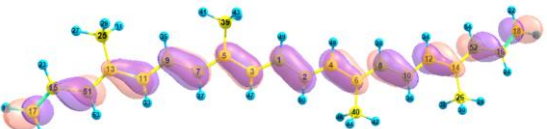
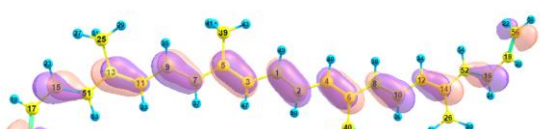
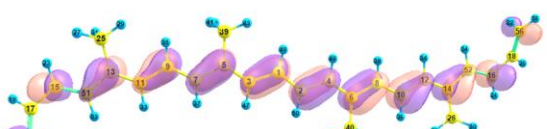
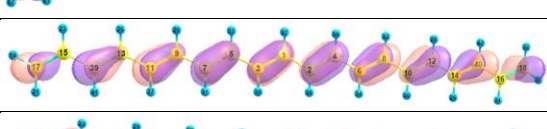
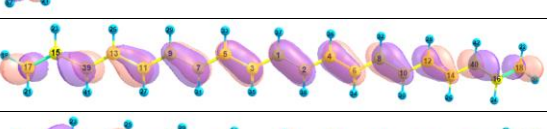
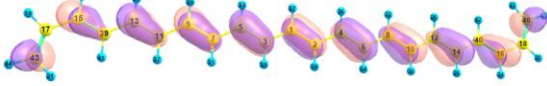
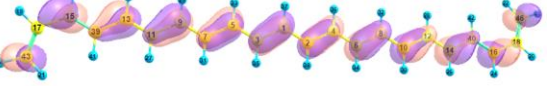
2 lentelė. Beta karoteno, b1, b2-n ir b3-n junginių santykinis energijų išsidėstymas S0 ir S2 būsenų potencinės energijos paviršiuose. Visos energijos pateiktos elektronvoltais, atžvilgiu S0 būsenos optimizuotos struktūros energijos. Skaičiavimo metodai DFT ir TDDFT B3LYP/6-311g(d,p).

Būsena (optimizuota geometrija)	Beta karotenas	b1	b2-n	b3-n
S0 (s0 opt.)	0,0	0,0	0,0	0,0
S0 (s2 opt.)	0,148	0,126	0,197	0,111
S2 (s0 opt.)	2,232	2,210	2,203	2,197
S2 (s2 opt.)	2,033	2,023	2,052	2,067

Vykstant elektroniniam šuoliui iš vienos būsenos į kitą kinta molekulinės orbitalės forma. 3 lentelėje pateiktos beta karoteno ir jo modelinių variantų aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) gautos optimizavus pagrindinėje būsenoje atitinkamą molekulę. Galima pastebėti, jog molekulinės orbitalės yra

pasiskirsčiusios polieno grandinėje tiek LUMO, tiek HOMO orbitalėse nepriklausomai nuo kitų molekulinės struktūrinių dalių (anglies žiedų, metilo grupių). Matome, kad molekulinė orbitalė nėra išplitusi į molekulinės kraštus ant benzeno žiedų. Taip pat orbitalė nėra išplitusi ant metilo radikalų esančių prie polieno grandinės. Molekulinės orbitalės dengia kas antrą jungtį polieno grandinėse. Todėl svarbu atkreipti dėmesį, jog molekulinė orbitalė vykstant sužadanimui iš pagrindinės į antrąją sužadintąją būseną polieno grandinėje persiskirsto taip, kad labiau dengtų būtent viengubas jungtis, sutrumpėjančias įvykstant sužadintos būsenos relaksacijai.

3 lentelė. Beta karoteno ir modeliųjų molekulių molekulinės orbitalės pagrindinėje elektroninėje būsenoje.

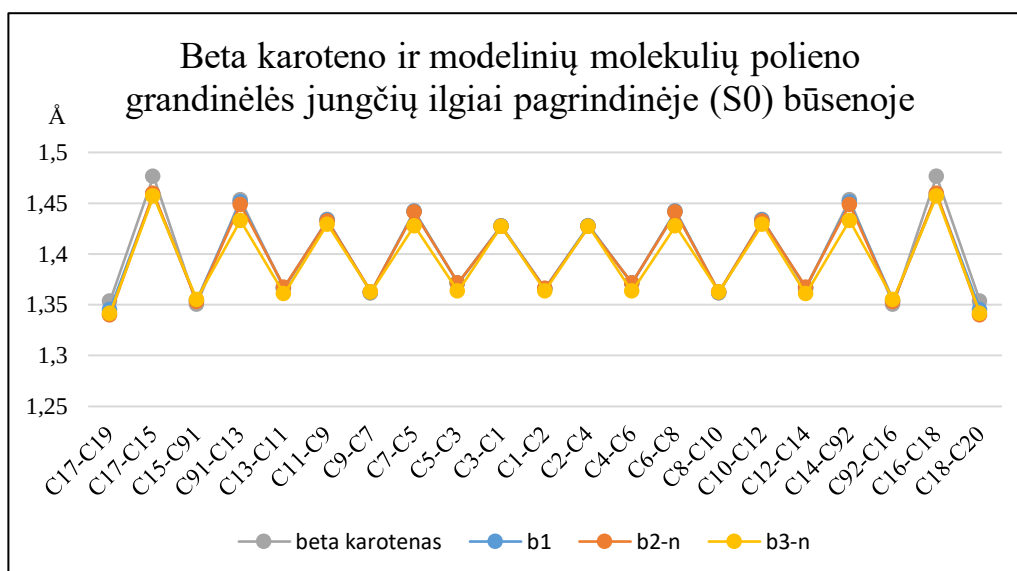
	Pagrindinės (S0) būsenos HOMO orbitalė	Pagrindinės (S0) būsenos LUMO orbitalė
Beta karotenas		
b1		
b2		
b2-n		
b3		
b3-n		

Taip pat svarbu pabrėžti, kad visų junginių molekulinės orbitalės iš esmės turi vienodą formą. Tačiau galima pastebėti, kad b2 ir b3 tiek HOMO, tiek LUMO molekulinės orbitalės dengia kitas polieno grandinės jungtis negu likusių junginių. Taip pat analizuojant jungčių ilgius svarbu atkreipti dėmesį, jog beta karoteno, b1, b2-n ir b3-n vidurinė C1-C2 jungtis yra dviguba, kai b2 ir b3 ši jungtis yra vienguba. Tokį rezultatą galima išvelgti ir nagrinėjant molekulinę orbitalių formą. Modelinių b2 ir b3 junginių polieno grandinė sudaryta iš 20 anglies atomų. Tuo tarpu b2-n ir b3-n modeliųjų junginių polieno grandinių ilgis yra 22 anglies atomai, b1 – 24 anglies atomai. Kitokia molekulinės orbitalės forma suponuoja, kad sutrumpinus polieno grandinę iki 20 anglies atomų gaunama iš esmės kitokia π sistema, negu nagrinėjamo beta karoteno. Kitokia π sistema ir

elektroninio sužadavimo iš S0 į S2 energija iš esmės reiškia, kad modeliųjų junginių b2 ir b3 negalima nagrinėti kaip beta karoteno analogų. Todėl atsižvelgiant į tai tolimesniame darbe bus nagrinėjami tik b1, b2-n ir b3-n beta karoteno modeliniai junginiai.

Molekuliųjų orbitalių forma ir jos pokyčiai vykstant elektroniniam sužadavimui gerai atspindi polieno grandinėlių jungčių ilgių pokyčius. 1 priede pateikiami paties beta karoteno ir jo modeliųjų variantų b1, b2-n ir b3-n polieno grandinėlių jungčių ilgiai pagrindinėje (S0) ir relaksavusioje sužadintoje (S2) būsenose. 2 pav. pavaizduoti beta karoteno ir analizuojamų modeliųjų molekuliųjų polieno grandinės jungčių ilgiai tarp anglies atomų. Grafike pateikta beta karoteno anglies atomų numeracija, modeliųjų junginių jungčių ilgiai pavaizduoti tokiose padėtyse, kad atitiktų realią padėtį. Vizualiai galima matyti, kad polieno grandinės tiek beta karoteno, tiek modeliųjų molekuliųjų atitinkami jungčių ilgiai labai panašūs. Vidutinis jungčių ilgių pagrindinėje (S0) būsenoje skirtumas tarp beta karoteno ir b1 modelinio junginio yra 0,003 Å, b2-n – 0,004 Å ir b3-n – 0,009 Å. Galima pastebėti, kad kuo labiau supaprastintą beta karoteno modelinį variantą turime, tuo labiau jo polieno grandinės jungčių ilgiai pagrindinėje (S0) būsenoje skiriasi nuo paties beta karoteno polieno grandinės.

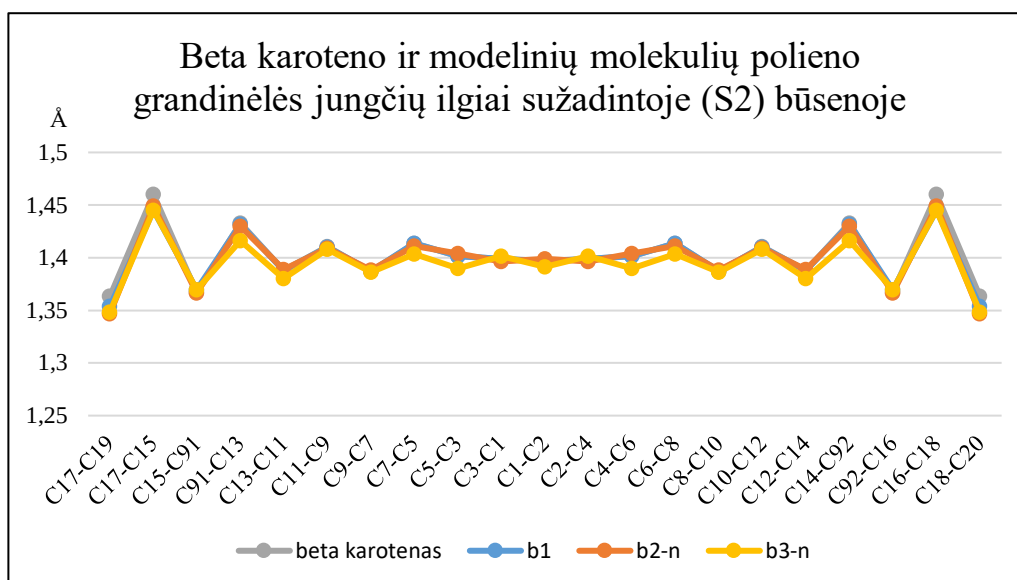
Modelinio junginio b1 atveju didžiausias jungties skirtumas nuo beta karoteno yra ties C17-C19, C17-C15, C16-C18 ir C18-C20 jungtimis. Šie skirtumai atitinkamai yra 0,008 Å, 0,018 Å, 0,018 Å ir 0,008 Å. Šios jungtys yra simetriškos bei kraštinės b1 ir beta karoteno polieno grandinės anglies jungtys. Modelinių junginių b2-n ir b3-n atvejais tų pačių jungčių ilgiai labiausiai skiriasi nuo beta karoteno. Modelinio junginio b2-n atveju atitinkamai anksčiau paminėtų jungčių ilgių skirtumai yra 0,014 Å, 0,017 Å, 0,017 Å ir 0,014 Å. Modeliniam junginiui b3-n 0,012 Å, 0,020 Å, 0,012 Å ir 0,020 Å. Galima pastebėti, kad antra anglies jungtis iš abiejų grandinės galų modelinėse molekulėse yra labiausiai besiskiriantis jungties ilgis pagrindinėje (S0) būsenoje. Taip pat reikia atkreipti dėmesį, kad b3-n modelinės molekulės atveju reikšmingai skiriasi ir C91-C13, C7-C5, C6-C8 ir C92-C14 jungtys. Šie jungčių ilgių skirtumai pagrindinėje (S0) būsenoje tarp beta karoteno ir b3-n yra atitinkamai 0,021 Å, 0,014 Å, 0,014 Å ir 0,021 Å. Tai yra simetriškos jungtys centrinės anglies jungties polieno grandinėje atžvilgiu. Rezultatai rodo, kad modelinė molekulė b3-n turi santykinai daug daugiau reikšmingų jungčių ilgių skirtumų negu b1 ir b2-n.



2 pav. Beta karoteno ir jo modelinių variantų b1, b2-n ir b3-n polieno grandinės jungčių ilgiai tarp anglies atomų pagrindinėje (S0) elektroninėje būsenoje.

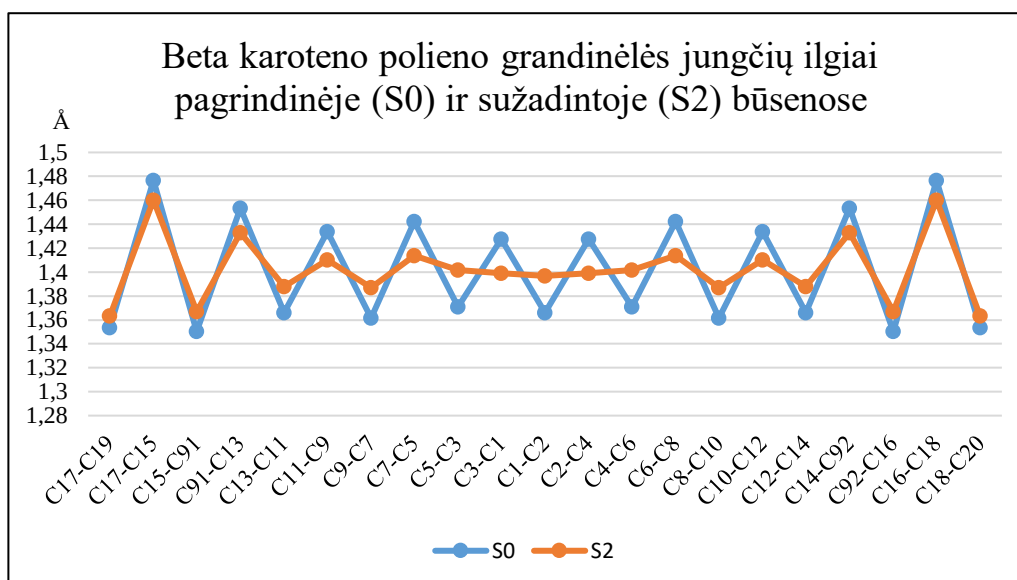
Nagrinėjant beta karoteno ir jo modelinių molekulių sužadintą (S2) būseną galima pastebėti panašias tendencijas, kaip ir nagrinėjant pagrindinę (S0) būseną. Nagrinėjamų molekulių polieno grandinės anglies jungčių ilgiai pateikti 3 pav. Kaip ir pagrindinės būsenos atveju galime matyti, kad vizualiai visų nagrinėjamų jungtinių polieno grandinės jungčių ilgiai panašūs. Vidutinis jungčių ilgių sužadintoje (S2) būsenoje skirtumas tarp beta karoteno ir b1 modelinio jungtinio yra 0,003 Å, b2-n – 0,004 Å ir b3-n – 0,008 Å. Vidutiniai jungčių ilgių skirtumai tarp beta karoteno ir jo modelinių jungtinių išlieka panašūs.

Modelinio jungtinio b1 didžiausias jungties ilgio skirtumas nuo beta karoteno sužadintoje (S2) būsenoje yra ties C17-C19, C17-C15, C16-C18 ir C18-C20 polieno grandinės jungtimis. Šie skirtumai atitinkamai yra 0,010 Å, 0,015 Å, 0,015 Å ir 0,010 Å. Galima pastebėti, kad tai tos pačios grandinės jungtys, kurios turėjo didžiausią nuokrypį nuo beta karoteno ir pagrindinėje (S0) būsenoje. Modelinio jungtinio b2-n didžiausi jungties ilgių nuokrypiai nuo beta karoteno yra ties tomis pačiomis jungtimis ir atitinkamai 0,016 Å, 0,011 Å, 0,011 Å ir 0,016 Å. Modelinis jungtinis b3-n reikšmingus jungties ilgių nuokrypius nuo beta karoteno turi netgi didesniame skaičiuje jungčių negu pagrindinėje (S0) būsenoje. Šios jungtys yra C17-C19, C17-C15, C91-C13, C13-C11, C7-C5, C5-C3, C4-C6, C6-C8, C12-C14, C14-C92, C16-C18 ir C18-C20. Jungčių ilgių nuokrypiai atitinkamai yra 0,015, 0,015, 0,017, 0,008, 0,010, 0,012, 0,012, 0,010, 0,008, 0,017, 0,015 ir 0,015. Modelinio b3-n sužadintos (S2) būsenos polieno grandinė reikšmingą jungties ilgio skirtumą nuo beta karoteno turi 12 iš 21 jungties. Tai yra daugiau negu pusę visų nagrinėjamos polieno grandinės anglies jungčių.

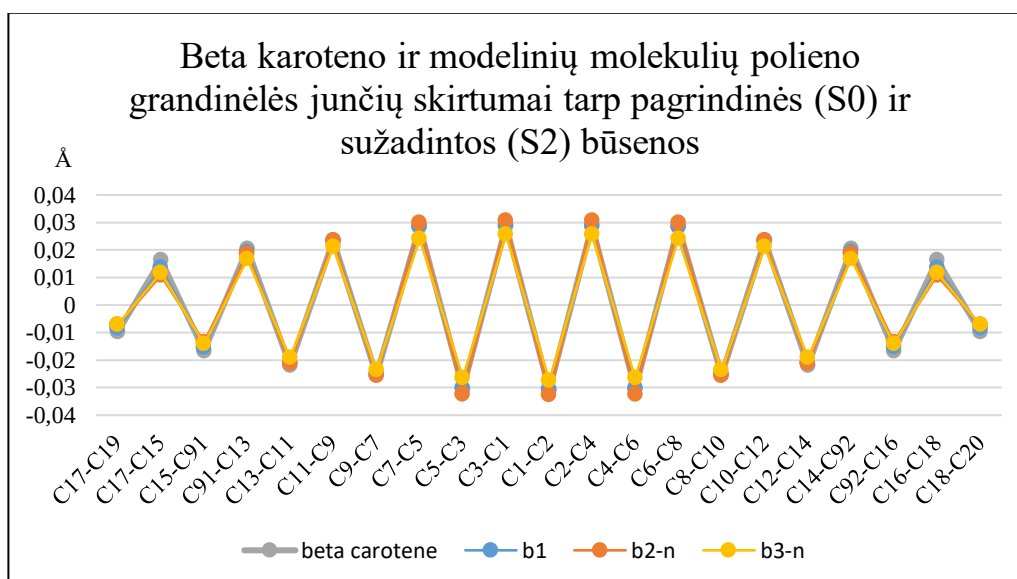


3 pav. Beta karoteno ir modelinių molekulių b1, b2-n ir b3-n polieno grandinės jungčių ilgiai tarp anglies atomų antroje sužadintoje (S2) elektroninėje būsenoje.

Kaip žinome, vykstant elektroniniam sužadinimui iš pagrindinės (S0) būsenos į sužadintą (S2) būseną bei S2 būsenos relaksacijai keičiasi visų junginių polieno grandinės jungčių ilgiai. 4 pav. pateikti beta karoteno pagrindinės (S0) ir sužadintos (S2) būsenų atitinkami polieno grandinės jungčių ilgiai. Pastebėtina, kad beta karoteno polieno grandinės kas antra jungtis sutrumpėja, o tarp sutrumpėjusių jungčių kas antroji jungtis pailgėja. Po sužadintos būsenos relaksacijos pailgėja dvigubos jungtys, o sutrumpėja viengubos. Tokio paties tipo geometrinių parametrų pokyčiai būdingi ir nagrinėjamiems beta karoteno modeliniams junginiams. 5 pav. pateikti visų nagrinėjamų junginio polieno grandinės jungčių ilgių pokyčiai įvykę po sužadinimo iš S0 į S2 būseną ir relaksacijos. Kaip ir buvo galima tikėtis, iš 5 pav. matome, kad atitinkami jungčių ilgiai kinta panašiai. Vidutinis skirtumas tarp beta karoteno ir b1 jungties ilgių pokyčių yra 0,0009 Å, tarp beta karoteno ir b2-n – 0,0020 Å, tarp beta karoteno ir b3-n – 0,0032 Å. Matome, kad šie skirtumai yra tikrai maži, ypač b1 modelinio junginio atveju. Geometrijos pokyčiai įvykstantys po elektroninio sužadinimo gerai atspindi anksčiau aptartą molekulinę orbitalių persiskirstymą parodydami, kad molekulinės orbitalės persiskirstymas nuo vieno jungčių ant kitų, verčia vienas jungtis sutrumpėti, o kitas pailgėti.



4 pav. Beta karoteno polieno grandinėės jungčių ilgiai tarp anglies atomų pagrindinėje (S0) ir sužadintoje (S2) būsenose.



5 pav. Beta karoteno ir modeliųjų molekulių b1, b2-n ir b3-n polieno grandinėės jungčių ilgių tarp anglies atomų pokyčiai vykstant elektroniam sužaditimui iš pagrindinės (S0) į antrąją sužadintą (S2) elektroninę būseną ir jos relaksacijai.

Beta karoteno ir modeliųjų junginių geometrinių parametrų bei jų kitimo nagrinėjimas leidžia pastebėti, kad beta karoteno geometrija ir elektroninis spektras mažai skiriasi nuo modeliųjų variantų b1 ir b2-n. Tačiau reikšmingesnius skirtumus išvelgti galima nagrinėjant b3-n modelinį variantą ir ypač jo geometrinius parametrus. Kaip ir buvo galima numatyti, metilo grupės prijungtos prisijungusios prie polieno grandinės turi matomą įtaką grandinės struktūrai. Tuo tarpu anglies žiedų iš grandinės galų pašalinimas ir grandinės sutrumpinimas vienu anglies atomu iš abiejų pusių žymios įtakos elektroniniam spektrui ir struktūrai neturi.

3.2. Beta karoteno ir modeliųjų molekulių virpesinio spektro skaičiavimas

Viena iš esminių šio darbo dalių yra nustatyti, kokią įtaką įvesti beta karoteno supaprastinimai turi virpesiniam spektrui. Šiame skyrelyje pateikiama beta karoteno ir b1, b2-n, b3-n modeliųjų molekulių virpesinio spektro analizė. Virpesinis spektras šioms molekulėms buvo modeliuojamas tiek pagrindinėje (S0) būsenoje, tiek sužadintoje (S2) būsenoje. Visos molekulės prieš vykdam atitinkamų virpesinių spektrų modeliavimą buvo optimizuotos atitinkamose būsenose. Virpesinis spektras buvo modeliuojamas tame pačiame B3LYP/6-311g(d,p) teorijos lygmenyje. Kiekviena molekulė turi jai būdingą $3N - 6$ virpesinių modų skaičių, kur N yra molekulės atomų skaičius. Modos toliau šiame darbe bus numeruojamos, siekiant supaprastinti jų identifikaciją. Beta karotenas turi 282 virpesines modas, b1 – 186, b2-n – 168, b3-n – 132. Todėl kiekvienai analizuojamai molekulei virpesinių modų numeracija bus skirtinga. Taip pat šiame darbe toliau bus analizuojamos tik polieno grandinėlių svyravimų virpesinės modos, tarp jų ir ν_1 virpesinė moda.

Modeliuojant beta karoteną ir modelines molekules bet kurioje elektroninėje būsenoje gaunamos molekulių virpesinės modos bei jų dažniai. Iš gauto molekulių virpesinio spektro buvo išrinktos virpesinės modos, atitinkančios polieno grandinėlių normaliuosius valentinius svyravimus. Šios modos yra srityje tarp 1500 cm^{-1} ir 1700 cm^{-1} . Pastebėta, kad tiek beta karoteno, tiek visų modeliųjų molekulių polieno grandinėlių turi 11 valentinių svyravimų tiek pagrindinėje (S0), tiek sužadintoje (S2) būsenose, išskyrus b2-n modelinį variantą. Visų polieno grandinėlių svyravimų formos yra pateiktos 2-9 prieduose.

Polieno grandinėlių valentinių modų dažniai ir simetriškumas, gauti pagrindinėje (S0) būsenoje, pateikti 4 lentelėje. Iš lentelės duomenų galime pastebėti, jog visi 11 pagrindinės (S0) būsenos skirtingose molekulėse iš esmės turi mažai besiskiriantį dažnį. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį, kad atitinkamų virpesinių modų simetriškumas yra identiškas. Vienintelė išimtis šiam pastebėjimui yra paskutinės dvi virpesinės modos, kurių atitinkamas simetriškumas tarp beta karoteno ir b3-n modelinio varianto skiriasi. Atitinkamos modos dažnio skirtumas yra iki 10 cm^{-1} tarp beta karoteno ir jo modeliųjų variantų. Tačiau rezultatuose aiškiai matosi, kad dažnių skirtumai tarp beta karoteno ir b3-n modelinės molekulės yra didesni negu tarp beta karoteno ir b1 bei b2-n modeliųjų junginių.

4 lentelė. Beta karoteno ir modelinių molekulių b1, b2-n ir b3-n polieno grandinės valentiniai virpesiniai dažniai, jų eilės numeris atitinkamoje molekulėje ir simetriškumas (S – simetrinis, A – antisimetrinis) pagrindinėje (S0) elektroninėje būsenoje.

Beta karotenas			b1			b2-n			b3-n		
Dažnis, cm ⁻¹	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm ⁻¹	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm ⁻¹	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm ⁻¹	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas
1558,9	222	S	1557,3	146	S	1553,9	132	S	1551,6	104	S
1566,9	223	S	1569,2	147	S	1567,7	133	S	1576,7	105	S
1608,3	224	A	1604,8	148	A	1600,0	134	A	1599,1	106	A
1613,4	225	A	1609,1	149	A	1607,7	135	A	1611,5	107	A
1626,7	226	S	1624,5	150	S	1622,2	136	S	1628,5	108	S
1642,2	227	S	1634,8	151	S	1631,1	137	S	1643,1	109	S
1648,8	228	A	1644,3	152	A	1641,0	138	A	1650,1	110	A
1661,8	229	A	1658,6	153	A	1656,6	139	A	1664,0	111	A
1664,4	230	S	1664,4	154	S	1662,1	140	S	1666,1	112	S
1674,2	231	A	1685,3	155	A	1681,0	141	A	1682,8	113	S
1674,8	232	S	1685,3	156	S	1681,2	142	S	1683,1	114	A

Tiriamų junginių polieno grandinės virpesinių modų gautų sužadintoje (S2) būsenoje dažniai, simetriškumas ir eilės numeris molekulėje pateiktas 5 lentelėje. Galime pastebėti, kad beta karotenas, b1 ir b3-n modeliniai junginiai sužadintoje būsenoje turi taip pat po 11 polieno grandinės virpesių. Mažiausią dažnį turintis beta karoteno polieno grandinės svyravimas nėra iš eilės pagal dažnius einantys su likusiais svyravimai. Tarp 222 beta karoteno modos ir kito polieno grandinės svyravimo įsiterpia du CH₃- grupių, prisijungusių prie polieno grandinės, normaliosios modos. Taip pat svarbu pastebėti, kad b2-n modelinis variantas turi tik 10 sąlyginai gryną polieno grandinės normaliųjų virpesių. Šis rezultatas buvo gautas pakartotinai tiek vykdant skaičiavimus su C1, tiek su C2 simetrija. 5 lentelėje modos yra pateiktos pagal gauto dažnio artumą.

Taip pat rezultatuose matyti, jog priešingai nei pagrindinės būsenos (S0) atveju, sužadintoje būsenoje pagal dažnį išdėstytų virpesinių modų simetriškumo eilės tvarka tiriamose molekulėse nesutampa. Virpesinių modų simetriškumas sutampa tik tarp beta karoteno ir b3-n modelinio junginio. Atitinkamos modos dažnio skirtumas yra iki 10 cm⁻¹ tarp beta karoteno ir jo b1, b2-n modelinių variantų. Tačiau galima pastebėti, kad modų dažnių skirtumai tarp beta karoteno ir b3-n yra didesni.

5 lentelė. Beta karoteno ir modelinių molekulių b1, b2-n ir b3-n polieno grandinės virpesiniai dažniai, jų eilės numeris atitinkamoje molekulėje ir simetriškumas (S – simetrinis, A – antisimetrinis) sužadintoje (S2) elektroninėje būsenoje. Dažniai pateikti cm^{-1} .

Beta karotenas			b1			b2-n			b3-n		
Dažnis, cm^{-1}	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm^{-1}	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm^{-1}	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas	Dažnis, cm^{-1}	Eil. Nr.	Sime- trišku- mas
1512,4	220	S	1511,3	146	S	1514,7	133	S	1519,3	104	S
1535,6	223	S	1531,2	147	A	-	-	-	1536,2	105	S
1537,4	224	A	1533,4	148	S	1532,5	134	A	1542,5	106	A
1565,8	225	A	1566,6	149	A	1568,1	135	A	1572,7	107	A
1586,3	226	S	1579,9	150	S	1576,6	136	S	1590,6	108	S
1588,8	227	S	1589,2	151	A	1588,1	137	A	1610,1	109	S
1589,1	228	A	1589,8	152	S	1592,7	138	S	1611,1	110	A
1620,6	229	A	1621,4	153	A	1619,7	139	A	1629,0	111	A
1621,7	230	S	1625,5	154	S	1625,9	140	S	1629,3	112	S
1641,6	231	A	1656,0	155	A	1658,4	141	A	1656,2	113	A
1642,8	232	S	1656,2	156	S	1658,7	142	S	1656,7	114	S

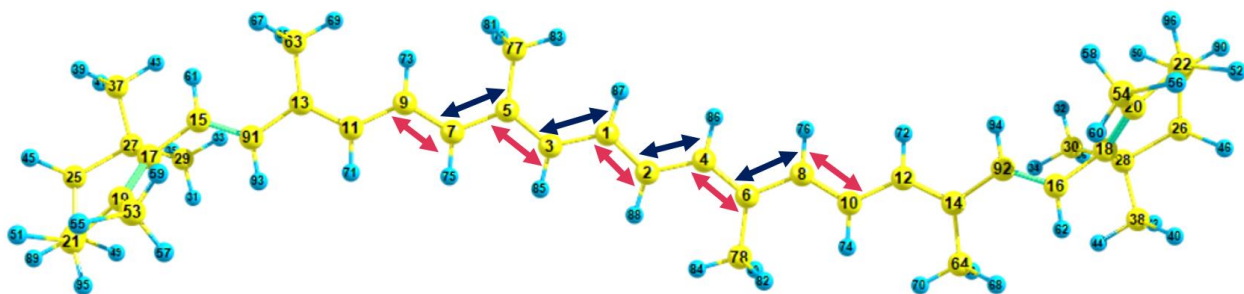
Iš beta karoteno pagrindinės (S0) būsenos Ramano spektro modeliavimo buvo nustatyta, kad normalioji moda, kurios dažnis yra $1558,9 \text{ cm}^{-1}$ (eilės numeris 222), yra beta karotenui charakteringa ν_1 virpesinė moda. Ramano spektro skaičiavimai taip pat buvo atlikti b1 modeliniam junginiui. Šių skaičiavimų metu nustatyta, kad atitinkamai ν_1 virpesinės modos dažnis yra $1557,3 \text{ cm}^{-1}$ (eilės numeris 146). Iš sumodeliuoto Ramano spektro analizės nustatėme, jog tiek beta karoteno, tiek b1 junginio ν_1 virpesinė moda yra pirmoji iš polieno grandinės svyravimų atitinkamuose junginiuose.

Siekiant identifikuoti, kuri b2-n ir b3-n virpesinė moda yra charakteringa ν_1 , Ramano spektro skaičiavimai b2-n ir b3-n modeliniams junginiams nebuvo atlikti. Tačiau buvo parinkti labai artimoje srityje beta karotenui ir b1 esantys b2-n ir b3-n molekulių simetriniai virpesiai, $1553,9$ (eilės numeris 133) ir $1551,6$ (eilės numeris 104). 2-9 prieduose yra pateiktos beta karoteno, b1, b2-n ir b3-n modelinių junginių virpesių formos. Šiuose prieduose pažymėtos polieno grandinės jungtys ir santykinės tų jungčių svyravimo amplitudės. 6 lentelėje pateiktos visų tiriamų junginių atrinktų ν_1 virpesių jungčių svyravimų santykinės amplitudės. Iš jungčių svyravimų amplitudžių analizės galima matyti, kad atitinkamos jungtys visose tiriamuose molekulės svyruoja ta pačia faze kitų jungčių atžvilgiu. Taip pat santykinės atitinkamų svyravimų jungčių amplitudės yra panašios. Tai leidžia daryti išvadą, kad parinktos b2-n ir b3-n normaliosios modos iš tiesų yra ν_1 .

6 lentelė. Beta karoteno ir modeliųjų molekulių ν_1 virpesinės modos dažniai ir polieno grandinėlių jungčių ilgių svyravimų santykinės amplitudės pagrindinėje (S0) būsenoje. Dažniai pateikti cm^{-1} , svyravimų amplitudės santykiniais vienetais.

	Beta karotenas	b1	b2-n	b3-n
Dažnis, cm^{-1}	1558,9	1557,3	1553,9	1551,6
C17-C19	-0,011	0,017	0,021	-0,030
C17-C15	0,019	0,022	-0,026	0,036
C15-C91	-0,038	0,042	0,047	-0,063
C91-C13	0,020	-0,030	-0,032	0,054
C13-C11	-0,052	0,077	0,075	-0,077
C11-C9	0,059	-0,055	-0,058	0,074
C9-C7	-0,112	0,090	0,098	-0,124
C7-C5	0,081	-0,075	-0,075	0,096
C5-C3	-0,175	0,183	0,173	-0,128
C3-C1	0,105	-0,091	-0,090	0,106
C1-C2	-0,119	0,080	0,087	-0,151
C2-C4	0,105	-0,091	-0,090	0,106
C4-C6	-0,175	0,183	0,173	-0,128
C6-C8	0,081	-0,075	-0,075	0,096
C8-C10	-0,112	0,090	0,098	-0,124
C10-C12	0,059	-0,055	-0,058	0,074
C12-C14	-0,052	0,077	0,075	-0,077
C14-C92	0,020	-0,030	-0,032	0,054
C92-C16	-0,038	0,042	0,047	-0,063
C16-C18	0,019	0,022	-0,026	0,036
C18-C20	-0,011	0,018	0,021	-0,030

Charakteringa polieno grandinėlių normalioji moda ν_1 pažymi santykinai didesnėmis svyravimų amplitudėmis jungtims, esančioms grandinėlių centre (6 pav.). Santykinai didžiausias svyravimų amplitudės turi centrinė jungtis po 4 anglies jungtis iš abiejų pusių centrinei jungčiai. Kitos polieno grandinėlių jungtys turi santykinai mažesnes svyravimų amplitudes. Šis svyravimas pasižymi tuo, kad kas antra polieno grandinėlių jungtis svyruoja ta pačia faze. Tuo tarpu likusios molekulės dalys pasižymi nykstamai mažomis santykinėmis svyravimo amplitudėmis. Tai leidžia daryti išvadą, jog ν_1 svyravimo energija yra sutelkta būtent centrinėse polieno grandinėlių jungtyse visuose tiriamuose junginiuose.



6 pav. Beta karoteno v_1 virpesinės modos santykinai didžiausia amplitude svyruojančių jungčių vizualizavimas. Tamsiai mėlynai pažymėtos jungtys svyruoja priešinga faze raudonai pažymėtoms jungtims. Svyravimo forma išlieka ta pati tiek pagrindinėje (S0), tiek sužadintoje (S2) būsenoje.

Taip pat kaip ir pagrindinėje (S0) būsenoje, sužadintoje būsenoje v_1 moda buvo nustatyta naudojantis Ramano spektro skaičiavimų rezultatais. Atliekant Ramano spektro modeliavimą beta karotenui sužadintoje (S2) būsenoje, kuris buvo gautas modeliuojant su C1 simetrija, jo 223 ir 224 modos buvo susimaišiusios, t.y. modų svyravimo forma neturėjo simetriškumo arba antisimetriškumo – dalis polieno grandinėls į abi puses nuo centrinės anglies jungties svyravo simetriškai, dalis antisimetriškai. Tačiau abi šios modos modeliavimo metu turėjo aukštą Ramano spektro intensyvumą. Vėliau atlikus molekulės modeliavimą su C2 simetrija, papildomi Ramano spektro skaičiavimai atlikti nebuvo. Kadangi gautos 223 ir 224 modos yra aiškaus simetriškumo, kaip v_1 moda laikyta simetrinė 223 moda, kurios dažnis yra $1535,6 \text{ cm}^{-1}$. Modelinėje molekulėje b1 iš apskaičiuoto Ramano spektro buvo nustatyta, kad v_1 modą atitinka 148 moda, turinti $1533,4 \text{ cm}^{-1}$ dažnį. Likusiems dviem modeliniams junginiams Ramano spektro modeliavimas sužadintoje (S2) būsenoje neatliktas. Modelinė molekulė b2-n neturi simetrinės virpesinės modos toje pačioje srityje, kaip beta karotenas ir b1. Tačiau analizuojant b2-n modų formas ir lygiant jas su beta karoteno modomis buvo pastebėta, kad b2-n moda, kurios dažnis $1514,7 \text{ cm}^{-1}$, yra beveik tokia pati, kaip beta karoteno v_1 moda. Vienintelis skirtumas tarp šių modų yra paskutinių grandinėls jungčių ilgių svyravimų fazės. Kadangi šių jungčių ilgių svyravimo santykinės amplitudės nedidelės, galima į jas nekreipti dėmesio. Savo ruožtu b3-n molekulėje kaip v_1 moda buvo pasirinkta simetrinė moda su panašiu dažniu $1536,2 \text{ cm}^{-1}$. Šių modų jungčių ilgių santykinės svyravimo amplitudės pateiktos 7 lentelėje. Galime pastebėti, kad v_1 modos santykinės polieno grandinėls jungčių ilgių amplitudės ir svyravimų fazės tarp beta karoteno ir b1 sutampa. Tačiau b3-n jungčių ilgių svyravimai nėra visiškai atitinkantys beta karoteno. Tai reiškia, kad sužadintoje (S2) būsenoje tokios pat formos kaip beta karoteno v_1 modą pavyko gauti tik su b1 modeliniu variantu. Beta karoteno virpesinės modos v_1 forma yra tokia pati sužadintoje (S2) ir pagrindinėje (S0) būsenose. Šios modos dažniai abiejose elektroninėse būsenose beta karotenui skiriasi 23 cm^{-1} . Modos energija yra sumažėja įvykus elektroniniam šuoliui iš pagrindinės (S0) būsenos į sužadintąją (S2).

7 lentelė. Beta karoteno ir modeliųjų molekulių ν_1 virpesinės modos dažniai ir polieno grandinės jungčių ilgių svyravimų santykinės amplitudės sužadintoje (S2) būsenoje. Dažniai pateikti cm^{-1} , svyravimų amplitudės santykiniais vienetais.

	Beta karotenas	b1	b2-n	b3-n
Dažnis, cm^{-1}	1535,6	1533,4	1514,7	1536,2
C17-C19	0,007	0,001	-0,006	0,003
C17-C15	0,015	0,019	0,037	0,000
C15-C91	-0,018	-0,020	-0,037	0,006
C91-C13	-0,011	-0,010	-0,015	-0,011
C13-C11	0,020	0,018	0,032	0,034
C11-C9	0,045	0,050	0,069	-0,055
C9-C7	-0,115	-0,122	-0,135	0,091
C7-C5	0,111	0,102	0,074	-0,106
C5-C3	-0,120	-0,101	-0,023	0,138
C3-C1	0,133	0,127	0,118	-0,152
C1-C2	-0,144	-0,153	-0,189	0,170
C2-C4	0,133	0,125	0,118	-0,152
C4-C6	-0,120	-0,099	-0,023	0,138
C6-C8	0,111	0,101	0,074	-0,106
C8-C10	-0,115	-0,119	-0,135	0,091
C10-C12	0,045	0,048	0,069	-0,055
C12-C14	0,020	0,021	0,032	0,034
C14-C92	-0,011	-0,012	-0,015	-0,011
C92-C16	-0,018	-0,018	-0,037	0,006
C16-C18	0,015	0,017	0,037	0,000
C18-C20	0,007	0,002	-0,006	0,003

Toliau darbe įvertiname ne tik beta karoteno ν_1 virpesinės modos atitikimą su modeliųjų molekulių ν_1 modomis S0 ir S2 elektroninėse būsenose. 8 lentelėje pateikti modeliųjų molekulių virpesinių modų, kurių forma atitinka beta karoteno virpesines modas pagrindinėje (S0) būsenoje, eilės numeriai ir dažniai. 8 lentelėje su žvaigždute pateiktos modeliųjų molekulių virpesinės modos savo forma visiškai atitinka beta karoteno modas. Be žvaigždutės pateiktų tik didžiausią santykinę amplitudę turinčių jungčių ilgių svyravimai atitinka tarp modeliųjų molekulių ir beta karoteno. Iš modų formos analizės galime pastebėti, kad kiekvienas modelinis junginys turi tik po kelias virpesines modas pagrindinėje (S0) būsenoje, kurių forma visiškai atitinka beta karoteno virpesines modas. Daugiausiai pagal formą sutampančių virpesinių modų turi b1 modelinis variantas, mažiausiai – b3-n. Svarbu pastebėti, kad visi trys modeliniai variantai turėjo su beta karoteno ν_1 visiškai sutampančią modą.

8 lentelė. Beta karoteno polieno grandinėlių valentinių svyravimų virpesinės modos ir modeliųjų molekulių virpesinės modos, kurių formos atitinka beta karoteno virpesines modas, pagrindinėje (S0) būsenoje.

Beta karotenas		b1		b2-n		b3-n	
Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis
222	1558,9	146*	1557,3	132*	1553,9	104*	1551,6
223	1566,9	147	1569,2	133	1567,7	105	1576,7
224	1608,3	148*	1609,1	134*	1607,7	-	-
225	1613,4	-	-	-	-	-	-
226	1626,7	150*	1624,5	136	1622,2	109	1643,1
227	1642,2	151*	1634,8	-	-	-	-
228	1648,8	152*	1644,3	138	1641,0	-	-
229	1661,8	153*	1658,6	139*	1656,6	-	-
230	1664,4	154*	1664,4	140*	1662,1	112*	1666,1
231	1674,2	155	1685,3	141*	1681,0	114	1683,1
232	1674,8	156	1685,3	142	1681,2	113	1682,8

* pažymėtų modų visi jungčių ilgių svyravimai atitinka su beta karoteno modomis, be žvaigždutes tik didžiausią santykinę amplitudę turinčių jungčių ilgių svyravimai.

Analogiškas beta karoteno ir jo modeliųjų variantų polieno grandinėlių virpesinių modų formų palyginimas atliktas ir S2 būsenoje. Šio palyginimo rezultatai pateikti 9 lentelėje. Modelinės molekulės sužadintoje (S2) būsenoje tokių, svyravimo forma pilnai sutampančių modų, turi nedaug. Tačiau priešingai negu S0 būsenoje b3-n turi daugiausiai sutampančių modų su beta karotenu. Privalu pastebėti, kad darant modų formos analizę buvo nemažai modų, kurios nuo beta karoteno modų skyrėsi tik vienos jungties faziškumu, kuri būdavo prie polieno grandinėlių galo ar turėjo mažą santykinę svyravimo amplitudę. Virpesinio spektro analizė yra jautri aplinkai ir jos pokyčiams, todėl tokie rezultatai nestebina turint omenyje, kad modeliųjų molekulių struktūra gana smarkiai skiriasi nuo beta karoteno.

9 lentelė. Beta karoteno polieno grandinės svyravimų virpesinės modos ir modelinių molekulių virpesinės modos, kurių formos atitinka beta karoteno virpesines modas, sužadintoje (S2) būsenoje.

Beta karotenas		b1		b2-n		b3-n	
Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis	Modos nr.	Dažnis
220	1512,4	-	-	-	-	104*	1519,3
223	1535,6	148*	1531,2	133	1514,7	105	1536,2
224	1537,4	147*	1533,4	134*	1532,5	106*	1542,5
225	1565,8	149*	1566,6	135*	1568,1	107*	1572,7
226	1586,3	-	-	-	-	109*	1590,6
227	1588,8	150	1579,9	-	-	108	1590,6
228	1589,1	151	1589,2	137*	1592,7	110*	1611,1
229	1620,6	153	1621,4	-	-	111	1629,0
230	1621,7	-	-	140	1625,9	112	1629,3
231	1641,6	155	1656,0	141	1658,4	113	1656,2
232	1642,8	-	-	142	1658,7	114	1656,7

* pažymėtų modų visi jungčių ilgių svyravimai atitinka su beta karoteno modomis, be žvaigždutes tik didžiausią santykinę amplitudę turinčių jungčių ilgių svyravimai.

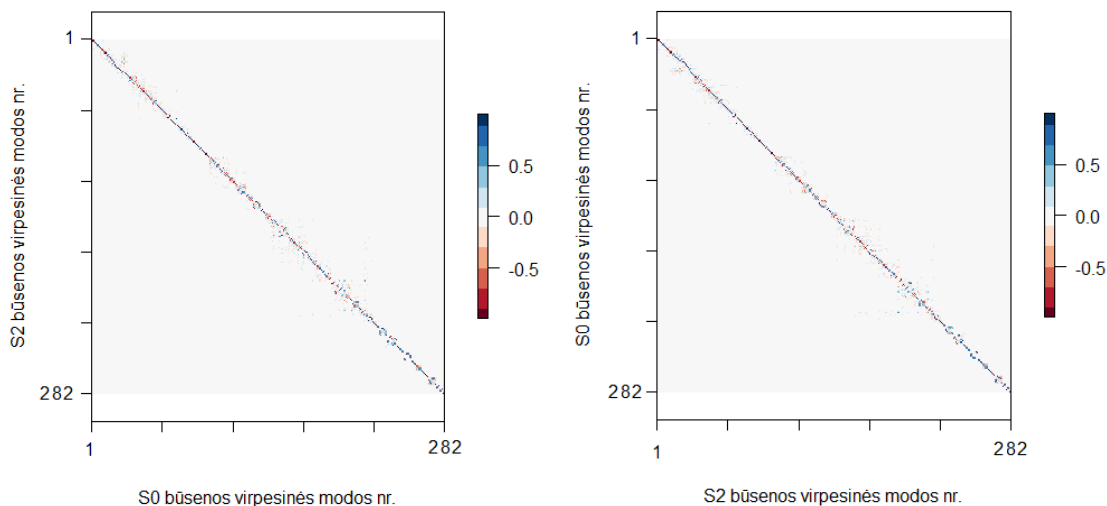
Analizuojant beta karoteno virpesinį spektrą S0 ir S2 būsenose bei virpesių formas galima daryti išvadą, kad geriausiai beta karoteną atspindi b1 modelinis variantas. Reikia pažymėti, jog iš visų modelinių molekulių b1 yra struktūriškai panašiausias į beta karoteną. Tačiau pagrindinėje (S0) būsenoje beta karoteną, ypač v_1 modą, gerai atitinka visos modelinės molekulės. Sužadintoje (S2) būsenoje ypač savo virpesiniu spektru išsiskiria b2-n modelinė molekulė dėl mažesnio polieno grandinės virpesinių modų skaičiaus. Toks b2-n junginio virpesinių modų rinkinys rodo, kad jis galbūt nėra visiškai tinkamas analogas beta karotenui, ypač kai vykdoma virpesinio spektro analizė sužadintoje (S2) būsenoje.

3.3. Virpesinių modų skirtingose elektroninėse būsenose analizė

Atliekant tiriamų junginių virpesinio spektro analizę gaunama matrica $||L^n||$ iš lygties (29). Turint matricas $||L^n||$ visoms beta karoteno ir visiems jo modelinio variantos analizuojamoms S0 ir S2 elektroninėms būsenoms, galima gauti šių matricų tarpusavio sandaugos matricas $||L^n||^{-1}||L^m||$. Šios matricų sandaugos leidžia išreikšti norimos elektroninės būsenos normaliąją modą per kitos elektroninės būsenos normaliųjų modų tiesinę kombinaciją. 7 pav. galima pastebėti vizualizuotas beta karoteno matricų sandaugas $||L^n||^{-1}||L^m||$, kai n ir m vienu atveju yra S0 ir S2, o kitu atveju S2 ir S0.

Galima matyti, kad matricų sandaugos $||L^n||^{-1}||L^m||$ santykinai dideli elementai yra išsidėstę apie diagonalę. Taip pat kiekvienoje eilutėje yra bent keli santykinai dideli elementai. Tai

reiškia, kad tam tikros elektroninės būsenos virpesinė moda gali būti išreiškiama per kitos elektroninės būsenos keleto virpesinių modų kombinaciją. Šio išreiškimo tiesinės kombinacijos koeficientai gaunami paėmus matricos $||L^n||^{-1}||L^m||$ elementų eilutę atitinkančią norimą išreikšti virpesinę modą. Jau ankstesniuose mūsų darbuose pastebėta, kad S0 ir S2 elektroninių būsenų atžvilgiu visos virpesinės modos gali būti išreikštos per kelias pagrindinės kitos elektroninės būsenos virpesines modas. Atlikus visų junginių modeliavimus nustatėme, kad tokią pačią išvadą galima daryti ir b1, b2-n bei b3-n modelinėms molekulėms.



7 pav. Beta karoteno n-osios būsenos normaliųjų koordinačių išreiškimo per m-osios būseną matricų $(||L^n||^{-1}||L^m||)$ elementų vizualizavimas B3LYP/6-311g(d,p) tankio funkcionalo teorijos lygmenyje. Mėlynos spalvos elementai yra santykinai dideli kitų matricų sandaugos elementų atžvilgiu, raudoni – neigiami dideli elementai, balti – santykinai maži.

10 lentelėje yra pateikta, kaip beta karoteno, b1, b2-n ir b3-n junginių v_1 modos esančios sužadintoje (S2) būsenoje išreiškiamos per pagrindinės (S0) būsenos modas. Šiai procedūrai atlikti buvo paimta matricų gautų sprendžiant virpesinį uždavinį S2 ir S0 būsenose $||L^{S2}||^{-1}||L^{S0}||$ sandauga ir iš šios sandaugos atrinkti didžiausią svorinį indėlį turintys elementai. Kaip buvo galima matyti 7 pav. didžioji dalis elementų turi svorinį indėlį artimą nuliui. Dėl šios priežasties buvo paimtos tik keturios didžiausią svorinį indėlį turinčios virpesinės modos.

Kaip galima pastebėti beta karotenai ta pati virpesinė moda iš kitos elektroninės būsenos turi didelį svorinį daugiklį išreiškiant analogišką v_1 virpesinę būseną. Tokie rezultatai parodo, jog ši moda sužadintoje (S2) būsenoje galėtų būti kombinacija polieno grandinės svyravimo modų pagrindinėje (S0) būsenoje. Tokie pat rezultatai gaunami ir nagrinėjant modelinių molekulių b1, b2-n beo b3-n rezultatus. 11 lentelėje pateikta, kaip beta karoteno v_1 modos esančios pagrindinėje (S0)

būsenoje išreiškiamos per sužadintos (S2) būsenos modas. Šiuose rezultatuose galime pastebėti tuos pačius dėsningumus, kaip ir analizuojant S2 v_1 modos išreiškimą per S0 modas.

10 lentelė. Pagrindinės būsenos (S0) virpesinės modos, kuriomis galima išreikšti antroje sužadintoje būsenoje (S2) optimizuoto beta karoteno ir jo b1 modelinio varianto virpesines modas v_1 .

Molekulė	Sužadintos (S2) būsenos modos nr.	Sužadintos (S2) būsenos modos dažnis, cm^{-1}	Pagrindinės (S0) būsenos modos nr.	Pagrindinės (S0) būsenos modos dažnis, cm^{-1}	Pagrindinės (S0) būsenos modos koeficientas
Beta karotenas	223	1535,6	222	1558,9	0,64
			225	1613,4	0,49
			224	1608,3	0,37
			223	1566,9	0,16
b1	148	1533,4	146	1557,3	-0,79
			147	1569,2	-0,44
			150	1624,5	0,24
			151	1634,8	0,19
b2-n	133	1514,7	133	1567,7	-0,74
			132	1553,9	-0,57
			109	1335,4	-0,18
			136	1622,2	0,13
b3-n	105	1536,2	104	1551,6	0,90
			108	1628,5	0,34
			109	1643,1	-0,14
			90	1312,8	-0,12

11 lentelė. Sužadintos būsenos (S2) virpesinės modos, kuriomis galima išreikšti pagrindinėje būsenoje (S0) optimizuoto beta karoteno ir jo b1 modelinio varianto virpesines modas v_1 .

Molekulė	Pagrindinės (S0) būsenos modos nr.	Pagrindinės (S0) būsenos modos dažnis, cm^{-1}	Sužadintos (S2) būsenos modos nr.	Sužadintos (S2) būsenos modos dažnis, cm^{-1}	Sužadintos (S2) būsenos modos koeficientas
Beta karotenas	222	1558,9	223	1535,6	0,64
			224	1537,4	-0,62
			228	1589,1	-0,21
			196	1456,4	-0,18
b1	146	1557,3	148	1533,4	-0,79
			146	1511,3	0,34
			150	1579,9	0,31
			129	1418,5	-0,24
b2-n	132	1553,9	133	1514,7	-0,57
			122	1445,0	0,50
			132	1506,4	0,27
			136	1576,6	-0,25
b3-n	104	1551,6	105	1536,2	0,90
			108	1590,6	-0,37
			109	1610,1	0,11
			94	1307,4	-0,11

Virpesinių modų išreiškimo per kitos elektroninės būsenose virpesines modas analizės rezultatai rodo, kad v_1 gali būti išreikšta per tiesinę kombinaciją kelių kitos būsenos modų. Šios modos iš esmės yra polieno grandinės svyravimų modos. Didžiausią indėlį į tiesinę kombinaciją beta karotenai, b1 ir b3-n modelinėms molekulėms turi v_1 virpesinė moda. Tačiau kelių kitų virpesinių modų indėlis irgi yra reikšmingai didelis.

3.4. Virpesinių modų poslinkio skaičiavimas

Virpesinės modos poslinkis yra svarbus analizuojant spektroskopinius medžiagos tyrimų rezultatus. Poslinkis parodo, kiek elektroninis šuolis priklauso nuo konkrečios normaliosios modos [45]. Norime pažymėti, kad poslinkio įvertinimo tokioms medžiagos, kuomet atsižvelgiama į daugelį virpesinių modų, nebuvo daryta. Iš lygties (31) gaunamas narys $||L^n||^{-1}||x_o^m - x_o^n||$ yra normaliųjų koordinačių poslinkis tarp normaliųjų koordinačių išreiškiant virpesines modas n-ojoje elektroninėje būsenoje per būsenos m-osios virpesines koordinates. 12 lentelėje yra pateikti poslinkiai pagrindinėms beta karoteno ir modelinių molekulių virpesinėms modoms v_1 .

12 lentelė. Poslinkiai beta karoteno ir jo modelinių variantų virpesinėms modoms v_1 jas išreiškiant iš vienos elektroninės būsenos per kitą elektroninę būseną. Poslinkiai išreikšti bedimensiais vienetais.

	Elektroninė būsena, kurios virpesinė moda išreiškiama	Elektroninė būsena, per kurios virpesines modas išreiškiama kitos būsenos virpesinė moda	Poslinkis v_1
beta karotenas	S0	S2	0,1406
	S2	S0	-0,0166
b1	S0	S2	0,1118
	S2	S0	0,0637
b2-n	S0	S2	-0,1290
	S2	S0	-0,1002
b3-n	S0	S2	0,1342
	S2	S0	0,0017

Naudojantis virpesinių modų poslinkiu galima įvertinti, kaip keičiasi virpesinio spektro sugerties linijos. Tai yra atliekama skaičiuojant Huang – Rhys parametą, kuris priklauso nuo bedimesinio vidutinio kvadratinio poslinkio:

$$D = d^2 \quad (42)$$

ir tuo pačiu atspindi sąveikos tarp elektroninių būsenų ir branduolinių laisvės laipsnių stiprumą. Jeigu $D \approx 0$, tai virpesinis sugerties spektras praktiškai nepakinta ir vykstant elektroniniam sužaditimui susižadina ta pati virpesinė moda. Jeigu $D < 1$, yra silpna priklausomybė nuo energijos tarpo tarp

elektroninių būsenų, tačiau sugerties maksimumas išlieka ten pat su D^n silpnėjančia amplitude. Turint $D > 1$, yra stiprios sąveikos režimas, kuriame perėjimo maksimumas randamas ties $n \approx D$ [46].

Poslinkiai atitinkamų elektroninių būsenų atžvilgiu tarp beta karoteno ir modelinių molekulių (išskyrus b2-n) yra panašūs. Modelinė molekulė b2-n turi virpesinės modos didesnę poslinkį išreiškiant S2 būsenoje modą per S0 būsenos modas. Tačiau virpesinių modų v_1 poslinkis visais atvejais yra artimas nuliui. Poslinkis vykstant sužaditimui iš pagrindinės (S0) į sužadintą (S2) būseną yra truputį didesnis negu iš S2 į S0. Tačiau kitoje elektroninėje būsenoje sužadinamas modas reikia vertinti naudojant poslinkio kvadratą. Todėl visi poslinkių kvadratai yra dar arčiau nulio. Galima daryti prielaidą, jog minėtiems šuoliams virpesinis sugerties spektras pakinta nestipriai ir iš tiesų turime sužadintą beveik tą pačią virpesinę būseną. Artimiausia pagal apskaičiuotas poslinkių vertes beta karotenui yra b1 modelinė molekulė.

3.5. Beta karoteno ir jo modelinių variantų anharmoninių dažnių modeliavimas

Toliau šiame darbe yra modeliuojami beta karoteno ir modelinių molekulių anharmoniniai dažniai. Šios analizės metu tikimės išsiaiškinti, kokią įtaką virpesiniam spektrui turi anharmoniniai reiškiniai. Anharmoninis virpesinis spektras ir virštoniai buvo gauti naudojantis virpesinio suderintinio lauko metodu B3LYP/6-311g(d,p) tankio funkcionalo teorijos lygmenyje. Anharmoniniai dažniai buvo skaičiuojami VSCF metodu, neatsižvelgiant į modų sąveiką.

13 lentelėje yra pateikti beta karoteno pagrindinės (S0) elektroninės būsenos v_1 virpesinės modos svyravimo dažnis, anharmoninis dažnis ir virštoniai. Galima pastebėti, kad dėl anharmonizmo atitinkamas virpesinės modos dažnis iš tiesų pasikeičia nedaug. Nedidelis, t.y. per $1-3 \text{ cm}^{-1}$, virpesinių modų dažnio pokytis dėl anharmonizmo būdingas ir kitoms polieno grandinėlių virpesinėms modoms. Tokie patys virpesinių modų pokyčiai dėl anharmonizmo būdingi ir beta karotenui S2 būsenoje bei modelinėms molekulėms S0 bei S2 būsenose. Tai reiškia, kad potencinės energijos paviršius ties pagrindine (S0) ir sužadinta (S2) būsenomis yra pakankamai simetriškas ir anharmoniai reiškiniai didelės įtakos neturi nei pačiam beta karotenui, nei modelinėms molekulėms.

13 lentelė. Beta karoteno pagrindinės (S0) būsenos v_1 virpesinės modos dažnis, jo anharmoninis dažnis ir virštoniai. Skliausteliuose pateiktos harmoninių virštonių vertės.

Pagrindinės (S0) būsenos virpesinės modos nr.	Pagrindinės (S0) būsenos virpesinės modos dažnis, cm^{-1}	Pagrindinės (S0) būsenos virpesinės modos anharmoninis dažnis, cm^{-1}	Pirmas virštonis, cm^{-1}	Antras virštonis, cm^{-1}
222	1558,9	1557,44	3113,94 (3117,8)	4669,55 (4676,7)

Beta karotenui ir modelinėms molekulėms buvo modeliuojami ir virštoniai. 13 lentelėje pateikti beta karoteno ν_1 virpesinės modos virštoniai pagrindinėje (S0) elektroninėje būsenoje. Galima pastebėti, kad aharmoninių virštonių dažniai skiriasi 4-8 cm^{-1} nuo harmoninių virštonių. Nagrinėjant visų tiriamų junginių S0 ir S2 būsenų polieno grandinės svyravimus, galima pastebėti, kad didžiausi virštonių skirtumai siekia iki 10 cm^{-1} . Tačiau reikia atkreipti dėmesį, jog tiek beta karoteno, tiek modelių junginių anharmoninės pataisos ir virštoniai buvo skaičiuoti neįvertinant sąveikos tarp skirtingų virpesinių modų. Kol kas tokio uždavinio modeliavimas reikalauja per didelių laiko kaštų. Nepaisant to, ateityje siekiant tikslesnio anharmoninių efektų įvertinimo, reikia atlikti skaičiavimus, kuriuose būtų įskaitytos minėtos sąveikos.

Rezultatai ir išvados

1. Geometriniai beta karoteno ir modelinių molekulių polieno grandinės parametrai S0 ir S2 būsenose bei elektroninis spektras iš esmės yra vienodi. Tačiau geriausiai beta karoteno spektrinius ir struktūrinius parametrus atitinka b1 modelinė molekulė.
2. Beta karoteno ir modelinių molekulių S0 būsenos virpesiniai spektrai iš esmės sutampa. S2 būsenoje modelinių molekulių b1 ir b3-n virpesiniai spektrai atitinka beta karoteno. Modelinės molekulės b2-n S2 būsenos virpesinis spektras daug mažiau atitinka beta karoteno virpesinį spektrą.
3. Beta karoteno ir modelinių molekulių ν_1 modos formos yra tokios pačios tiek S0, tiek S2 būsenose. Tai reiškia, kad modeliniai junginiai gali būti naudojami modeliuoti beta karoteno polieno grandinės valentinius svyravimus.
4. Tiek metilo grupės prie polieno grandinės, tiek C=C jungtys galiniuose žieduose, tiek metilo grupės prie šių jungčių yra reikšmingos modeliuojant beta karoteno spektrinius parametrus.
5. S0→S2 ir atvirkščio šuolio metu ν_1 moda tiek beta karotene, tiek modelinėse molekulėse gali būti išreikšta mažiausiai keturiomis kitos būsenos modomis, tačiau didžiausią indėlį turi ta pati ν_1 moda. Tai reiškia, kad tiriant elektroninių būsenų relaksacijas reikia atsižvelgti ne tik į tiriamos, bet ir į keleto papildomų modų sužadirimą.
6. Beta karoteno ir modelinių molekulių S0 ir S2 būsenų virpesinio spektro anharmonizmas, neatsižvelgiant į modų sąveiką, yra nežymus ir pakeičia virpesių dažnius tik iki 3 cm^{-1} pagrindiniam sužadirimui ir 4-8 cm^{-1} pirmiesiems virštoniams.

Santrauka

Beta karotenas priklauso karotinoidų – organinių pigmentų – grupei. Karotinoidai atsakingi už svarbių funkcijų vykdymą gyvuose organizmuose. Tačiau beta karoteno modeliavimas yra daug skaičiavimo resursų reikalaujantis darbas. Tiek dėl šios priežasties, tiek siekiant nustatyti, kokią įtaką beta karoteno virpesiniam ir elektroniniam spektrui turi anglies žiedai bei metilo radikalų grupės, šiame darbe modeliuojamas beta karoteną ir supaprastintos modelines molekules. Darbo tikslas išnagrinėti beta karoteno ir modelinių molekulių žemiausių elektroninių būsenų S_0 ir S_2 virpesinių modų energijų ir virpesių formų elektroninių šuolių metu kitimą bei nustatyti, kokią įtaką spektrams turi polieno grandinė ir kitos beta karoteno dalys.

Šiame darbe atliekama S_0 ir S_2 būsenų beta karoteno ir modelinių molekulių geometrijos, elektroninio ir virpesinio spektrų analizės. Darbe detaliau analizuojama karotinoidams charakteringa ν_1 virpesinė moda. Visi skaičiavimai atliekami naudojantis DFT ir TDHF metodais B3LYP/6-311g(d,p) teorijos lygmenyje.

Darbe atlikta S_0 ir S_2 būsenos elektroninio spektro ir polieno grandinės geometrinų parametrų analizė atskleidė panašumus tarp tiriamų junginių. Nustatyta, kokie pokyčiai polieno grandinėje atsiranda dėl molekulių supaprastinimų. Taip pat įvertinti polieno grandinės virpesinio spektro pokyčiai S_0 ir S_2 būsenose. Buvo nustatyta, kad vienos elektroninės būsenos polieno grandinės virpesinės modos turėtų būti išreiškiami per kelių kitos būsenose virpesinių modų tiesinę kombinaciją. Darbe taip pat įvertinta anharmonizmo įtaka polieno grandinės virpesiniam spektrui. Nustatyta kokią įtaką elektroniniam ir virpesiniam spektrui turi paskutinė $C=C$ jungtis iš anglies žiedų esančių prie polieno grandinės, prie polieno grandinės esančios metilo grupės.

Summary

Beta carotene belongs to a group of chemical compound called carotenoids. Carotenoids are organic pigments and are responsible for various important functions of living organisms. However, modelling of beta carotene is a time-consuming process that requires a lot of computational resources. For this reason, as well as to determine the influence of carbon rings and methyl radical groups on the vibrational and electronic spectra of beta carotene, beta carotene and simplified model molecules are modelled in this work. The aim of the study is to investigate the variation of the vibrational mode energies and vibrational forms of the lowest electronic states S0 and S2 of beta carotene and model molecules during electronic jumps and to determine the influence of the polyene chain and other beta carotene parts on these spectra.

Analysis of geometry, electronic and vibrational spectra of beta carotene and model molecules in S0 and S2 states are performed in this work. In this work we also in more detail analyze the ν_1 vibrational mode which is characteristic of carotenoids. All calculations are performed using DFT and TDDF methods at the B3LYP / 6-311g (d, p) theory level.

The analysis of the state electronic spectrum and the geometric parameters of the polyene chain of the S0 and S2 states revealed similarities between investigated compounds. The geometrical changes in the polyene chain due to the simplifications of the introduced molecules were determined. Changes in the vibrational spectrum of the polyene chain in the S0 and S2 states were also evaluated. It has been found that the vibrational modes of a polyene chain in a particular electronic state should be expressed through a linear combination of several vibrational modes of another state. The contribution of anharmonism to the vibrational spectrum of the polyene chain was also evaluated in the course of the work. The influence of the last C = C bond from the carbon rings at the polyene chain and the methyl groups at the polyene chain on the electronic and vibrational spectrum was determined.

Literatūros šaltiniai

- [1] Ross, C. A.; Caballero, B.; Cousins, R. J.; Tucker, K. L.; Ziegler, T. R., eds. *Modern Nutrition in Health and Disease*. 11th ed: Lippincott Williams & Wilkins; 2014:427-439.
- [2] Altincicek, B.; Kovacs, J. L.; Gerardo, N. M., *Biol. Lett.*, 2011.
- [3] Goodwin T. W., *Annu. Rev. Nutr.* 1986, 6, 273–297.
- [4] von Lintig, J.; Hessel, S.; Isken, A.; Kiefer, C.; Lampert, J. M.; Voolstra, O.; Vogt, K., *Biochem. Biophys. Acta, Mol. Basis Dis.* 2005, 1740, 122.
- [5] Sujak, A.; Gabrielska, J.; Grudzinski, W.; Borc, R.; Mazurek, P.; Gruszecki, W. I., *Arch. Biochem. Biophys.* 1999, 371, 301.
- [6] Polívka, T.; Sundström, V., *Chem. Rev.* 104, 2021-2072, 2004.
- [7] Polívka, T.; Sundström, V., *Chem. Phys. Lett.* 477, 1–11, 2009.
- [8] Gaižiūnas, I., *Beta karoteno polieno grandinės normalinių modų kitimo elektroninio sužadavimo metu modeliavimas*, Vilniaus universitetas, 2019.
- [9] Mačerinis, M.; Šulskus, J.; Malickaja, S.; Robert, B.; Valkūnas, L., *J. Phys. Chem. A* 2014, 118, 1817–1825.
- [10] Liu, W. L.; Zheng, Z. R.; Zhu, R. B.; Liu, Z. G.; Xu, D. P.; Yu, H. M.; Wu, W. Z.; Li, A. H.; Yang, Y. Q.; Su, W. H., *Phys. Chem. A* 2007, 111, 40, 10044-10049.
- [11] Liu, W. L.; Wang, Z. G.; Zheng, Z. R.; Jiang, L. L.; Yang, Y. Q.; Zhao, L. C.; Su, W. H., *Chin. J. Chem.* 2012, 30, 2573–2580.
- [12] Wong, M. W., *Chem. Phys. Lett.* 1996, 256, 391–399.
- [13] Dreuw, A.; Harbach, P. H. P.; Mewes, J. M.; Wormit, M., *Theor. Chem. Acc.* 2010, 125, 419–426.
- [14] Mačernis, M.; Šulskus, J.; Duffy, C. D. P.; Ruban, A. V.; Valkūnas, L., *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 9843–9853.
- [15] Mendes-Pinto, M. M.; Sansiaume, E.; Hashimoto, H.; Pascal, A. A.; Gall, A.; Robert, B., *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 10974–10986.
- [16] Gaižiūnas, I., *Beta karoteno polieno grandinės virpesinių modų poslinkio elektroninio sužadavimo metu modeliavimas kvantinės chemijos metodais*, Vilniaus universitetas, 2019.
- [17] Gaižiūnas, I.; Šulskus, J., *Modelling of Vibrational Modes Shifts of Beta Carotene Polyene Chains by Quantum Chemical Methods*, „43-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija“, Kaunas, Lietuva, 2019, 113.
- [18] <http://supercomputing.ff.vu.lt>
- [19] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery J. A., *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347-1363.

- [20] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; et al., Gaussian 09, Revision D.01, (Wallingford CT, 2013), Gaussian Inc.
- [21] <https://www.chemcraftprog.com>
- [22] Dokter, A. M.; van Hemert, M. C.; Velt, C. M. I.; van der Hoef, K.; Lugtenburg, J.; Frank, H. A.; Groenen, E. J. J., J. Phys. Chem. A 2002, 106, 9463.
- [23] Atkins, P.; Friedman, R., Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press Inc, 2005.
- [24] Levine, I. N., Quantum Chemistry. Prentice-Hall, Inc, 2000.
- [25] Runge, E.; Gross, E. K. U., Physical review letters, 1984, 52, 997-1000.
- [26] Ullrich, C. A., Time Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications. Oxford University Press, 2012.
- [27] Ochterski, J. W., Vibrational Analysis in Gaussian, 1999.
- [28] Lewars, E. G., Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer, 2011.
- [29] Kiyoshi Yagi, K.; Hirao, K.; Taketsugu, T.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S., J. Chem. Phys., 2004, 121, 1383.
- [30] Lifson, S.; Balaban, M., International Science Services: New York, 1979; pp 212–243.
- [31] Taketsugu, T.; Yagi, K.; Gordon, M. S., published online 17 March 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
- [32] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M., Can. J. Phys., 1980, 58(8), 1200-1211.
- [33] Becke, A. D., Phys. Rev. A, 1988, 38, 3098-3100.
- [34] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [35] Becke, A. D., J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.
- [36] Lewars, E. G., Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer, 2011.
- [37] Šulskus, J., Kompiuterinės chemijos įvadas, VU Teorinės fizikos katedra, 2011.
- [38] Rees, T. W., Bis-homoleptic, Terdentate, Cyclometalates of Group 8 and 9, University of Birmingham, 2016.
- [39] <https://www.omcl.org>
- [40] Wei-Long, L.; De-Min, W.; Zhi-Ren, Z.; Ai-Hua, L.; Wen-Hui, S., Chin. Phys. B, 2010, 19, 013102.
- [41] Bondarev, S. L., J. Applied Spectroscopy, 1997, 64, 1-15.
- [42] Tomas Gillbro, T.; Cogdell, R. J., Chem. Phys. Lett., 1989, 158, 312-316.
- [43] van Riel, M.; Kleinen Hammans, J.; van de Ven, M.; Verwer, W.; Levine, Y. K., Biochem. Biophys. Research Comm. 1983, 113, 102-107
- [44] R. J. Cherry, R. J.; Chapman, D.; Langelaar, J., Transac. Faraday Soc., 1968, 2304-2307.

- [45] May, V.; Kuhn, O., Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [46] Tokmakoff, A., Time Dependent Quantum Mechanics and Spectroscopy, LibreTexts, 2018.

Priedai

1 priedas. Beta karoteno polieno grandinės jungčių ilgių pokyčiai vykstant elektroniniam sužaditimui iš pagrindinės (S0) į šviesinę antrąją sužadintą (S2) būseną.

	Beta karoteno jungties ilgis, Å		b1 jungties ilgis, Å		b2-n jungties ilgis, Å		b3-n jungties ilgis, Å	
	S0	S2	S0	S2	S0	S2	S0	S2
C17-C19	1,35335	1,36322	1,34517	1,35369	1,33979	1,34698	1,34121	1,34841
C17-C15	1,47660	1,46014	1,45860	1,44506	1,45974	1,44905	1,45692	1,44525
C15-C91	1,35037	1,36704	1,35409	1,36954	1,35317	1,36672	1,35525	1,36939
C91-C13	1,45350	1,43303	1,45106	1,43191	1,44856	1,42996	1,43285	1,41616
C13-C11	1,36587	1,38776	1,36671	1,38781	1,36741	1,38866	1,36088	1,38010
C11-C9	1,43382	1,41034	1,43316	1,41020	1,43234	1,40899	1,42938	1,40825
C9-C7	1,36159	1,38702	1,36208	1,38705	1,36249	1,38816	1,36259	1,38624
C7-C5	1,44208	1,41353	1,44173	1,41346	1,44116	1,41130	1,42773	1,40364
C5-C3	1,37108	1,40151	1,37122	1,40139	1,37156	1,40408	1,36345	1,38992
C3-C1	1,42773	1,39895	1,42755	1,39883	1,42694	1,39641	1,42709	1,40148
C1-C2	1,36586	1,39672	1,36577	1,39643	1,36611	1,39882	1,36368	1,39117
C2-C4	1,42773	1,39895	1,42757	1,39882	1,42694	1,39641	1,42709	1,40148
C4-C6	1,37108	1,40151	1,37117	1,40135	1,37156	1,40408	1,36345	1,38992
C6-C8	1,44208	1,41353	1,44175	1,41346	1,44116	1,41130	1,42773	1,40364
C8-C10	1,36159	1,38702	1,36208	1,38714	1,36249	1,38816	1,36259	1,38624
C10-C12	1,43382	1,41034	1,43317	1,41019	1,43234	1,40899	1,42938	1,40825
C12-C14	1,36587	1,38776	1,36674	1,38788	1,36741	1,38866	1,36088	1,38010
C14-C92	1,45350	1,43303	1,45109	1,43190	1,44856	1,42996	1,43285	1,41616
C92-C16	1,35037	1,36704	1,35412	1,36943	1,35317	1,36672	1,35525	1,36939
C16-C18	1,47660	1,46014	1,45860	1,44513	1,45974	1,44905	1,45692	1,44525
C18-C20	1,35335	1,36322	1,34520	1,35371	1,33979	1,34698	1,34121	1,34841

2 priedas. Beta karoteno polieno grandinėlių virpesinių modų virpesių forma pagrindinėje (S0) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1558,85	222 (S)	-0,119(1-2); 0,105(2-4); -0,175(4-6); 0,081(6-8); -0,112(8-10); 0,059(10-12); -0,052(12-14); 0,020(14-92); -0,038(92-16); 0,019(16-18); -0,011(18-20) 0,105(1-3); -0,175(3-5); 0,081(5-7); -0,112(7-9); 0,059(9-11); -0,052(11-13); 0,020(13-91); -0,038(91-15); 0,019(15-17); -0,011(17-19)
1566,87	223 (S)	0,223(1-2); -0,044(2-4); -0,146(4-6); 0,001(6-8); 0,117(8-10); -0,040(10-12); -0,072(12-14); 0,017(14-92); 0,033(92-16); -0,026(16-18); 0,001(18-20) -0,044(1-3); -0,146(3-5); 0,001(5-7); 0,117(7-9); -0,040(9-11); -0,072(11-13); 0,017(13-91); 0,033(91-15); -0,026(15-17); 0,001(17-19)
1608,31	224 (A)	-0,000(1-2); -0,030(2-4); -0,005(4-6); 0,118(6-8); -0,213(8-10); 0,042(10-12); 0,096(12-14); -0,001(14-92); -0,094(92-16); 0,060(16-18); -0,014(18-20) 0,030(1-3); 0,005(3-5); -0,118(5-7); 0,213(7-9); -0,042(9-11); -0,096(11-13); 0,001(13-91); 0,094(91-15); -0,060(15-17); 0,014(17-19)
1613,37	225 (A)	0,000(1-2); 0,095(2-4); -0,156(4-6); 0,043(6-8); -0,047(8-10); 0,094(10-12); -0,181(12-14); 0,069(14-92); -0,048(92-16); 0,023(16-18); -0,037(18-20) -0,095(1-3); 0,156(3-5); -0,043(5-7); 0,047(7-9); -0,094(9-11); 0,181(11-13); -0,069(13-91); 0,048(91-15); -0,023(15-17); 0,037(17-19)
1626,68	226 (S)	-0,156(1-2); 0,066(2-4); 0,049(4-6); -0,102(6-8); 0,101(8-10); 0,057(10-12); -0,193(12-14); 0,041(14-92); 0,043(92-16); -0,029(16-18); -0,015(18-20) 0,066(1-3); 0,049(3-5); -0,102(5-7); 0,101(7-9); 0,057(9-11); -0,193(11-13); 0,041(13-91); 0,043(91-15); -0,029(15-17); -0,015(17-19)
1642,20	227 (S)	-0,133(1-2); 0,093(2-4); -0,066(4-6); -0,008(6-8); 0,062(8-10); -0,067(10-12); 0,104(12-14); -0,096(14-92); 0,157(92-16); -0,103(16-18); 0,109(18-20) 0,093(1-3); -0,066(3-5); -0,008(5-7); 0,062(7-9); -0,067(9-11); 0,104(11-13); -0,096(13-91); 0,157(91-15); -0,103(15-17); 0,109(17-19)
1648,78	228 (A)	-0,000(1-2); 0,103(2-4); -0,175(4-6); 0,067(6-8); -0,011(8-10); -0,047(10-12); 0,106(12-14); -0,079(14-92); 0,108(92-16); -0,080(16-18); 0,110(18-20) -0,103(1-3); 0,175(3-5); -0,067(5-7); 0,011(7-9); 0,047(9-11); -0,106(11-13); 0,079(13-91); -0,108(91-15); 0,080(15-17); -0,110(17-19)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1661,78	229 (A)	0,000(1-2); -0,063(2-4); 0,089(4-6); 0,007(6-8); -0,100(8-10); 0,114(10-12); -0,107(12-14); -0,029(14-92); 0,118(92-16); -0,107(16-18); 0,147(18-20) 0,063(1-3); -0,089(3-5); -0,007(5-7); 0,100(7-9); -0,114(9-11); 0,107(11-13); 0,029(13-91); -0,118(91-15); 0,107(15-17); -0,147(17-19)
1664,40	230 (S)	0,107(1-2); -0,076(2-4); 0,043(4-6); 0,039(6-8); -0,120(8-10); 0,109(10-12); -0,093(12-14); -0,016(14-92); 0,079(92-16); -0,096(16-18); 0,172(18-20) -0,076(1-3); 0,043(3-5); 0,039(5-7); -0,120(7-9); 0,109(9-11); -0,093(11-13); -0,016(13-91); 0,079(91-15); -0,096(15-17); 0,172(17-19)
1674,22	231 (A)	0,000(1-2); 0,005(2-4); 0,000(4-6); -0,024(6-8); 0,054(8-10); -0,035(10-12); -0,035(12-14); 0,082(14-92); -0,165(92-16); 0,009(16-18); 0,200(18-20) -0,005(1-3); -0,000(3-5); 0,024(5-7); -0,054(7-9); 0,035(9-11); 0,035(11-13); -0,082(13-91); 0,165(91-15); -0,009(15-17); -0,200(17-19)
1674,82	232 (S)	-0,044(1-2); 0,029(2-4); -0,008(4-6); -0,032(6-8); 0,074(8-10); -0,051(10-12); 0,003(12-14); 0,082(14-92); -0,169(92-16); 0,017(16-18); 0,183(18-20) 0,029(1-3); -0,008(3-5); -0,032(5-7); 0,074(7-9); -0,051(9-11); 0,003(11-13); 0,082(13-91); -0,169(91-15); 0,017(15-17); 0,183(17-19)

3 priedas. Beta karoteno polieno grandinėlės virpesinių modų virpesių forma sužadintoje (S2) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1512,4	220 (S)	0,037(1-2); -0,004(2-4); -0,020(4-6); 0,002(6-8); 0,010(8-10); -0,007(10-12); -0,008(12-14); 0,001(14-92); 0,000(92-16); -0,001(16-18); 0,000(18-20) -0,004(1-3); -0,020(3-5); 0,002(5-7); 0,010(7-9); -0,007(9-11); -0,008(11-13); 0,001(13-91); 0,000(91-15); -0,001(15-17); 0,000(17-19)
1535,6	223 (S)	-0,144(1-2); 0,133(2-4); -0,120(4-6); 0,111(6-8); -0,115(8-10); 0,045(10-12); 0,020(12-14); -0,011(14-92); -0,018(92-16); 0,015(16-18); 0,007(18-20) 0,133(1-3); -0,120(3-5); 0,111(5-7); -0,115(7-9); 0,045(9-11); 0,020(11-13); -0,011(13-91); -0,018(91-15); 0,015(15-17); 0,007(17-19)
1537,4	224 (A)	0,000(1-2); -0,052(2-4); 0,080(4-6); -0,089(6-8); 0,115(8-10); -0,088(10-12); 0,070(12-14); -0,058(14-92); 0,095(92-16); -0,067(16-18); 0,062(18-20) 0,052(1-3); -0,080(3-5); 0,089(5-7); -0,115(7-9); 0,088(9-11); -0,070(11-13); 0,058(13-91); -0,095(91-15); 0,067(15-17); -0,062(17-19)
1565,8	225 (A)	0,000(1-2); -0,087(2-4); 0,040(4-6); 0,114(6-8); -0,132(8-10); -0,032(10-12); 0,168(12-14); -0,055(14-92); -0,033(92-16); 0,034(16-18); 0,013(18-20) 0,087(1-3); -0,040(3-5); -0,114(5-7); 0,132(7-9); 0,032(9-11); -0,168(11-13); 0,055(13-91); 0,033(91-15); -0,034(15-17); -0,013(17-19)
1586,3	226 (S)	-0,148(1-2); 0,092(2-4); 0,021(4-6); -0,108(6-8); 0,059(8-10); 0,090(10-12); -0,185(12-14); 0,064(14-92); 0,005(92-16); -0,012(16-18); -0,026(18-20) 0,092(1-3); 0,021(3-5); -0,108(5-7); 0,059(7-9); 0,090(9-11); -0,185(11-13); 0,064(13-91); 0,005(91-15); -0,012(15-17); -0,026(17-19)
1588,8	227 (A)	0,08(1-2); -0,069(2-4); 0,012(4-6); 0,047(6-8); -0,079(8-10); 0,053(10-12); -0,057(12-14); 0,090(14-92); -0,156(92-16); 0,121(16-18); -0,131(18-20) -0,069(1-3); 0,012(3-5); 0,047(5-7); -0,079(7-9); 0,053(9-11); -0,057(11-13); 0,090(13-91); -0,156(91-15); 0,121(15-17); -0,131(17-19)
1589,1	228 (A)	0,000(1-2); 0,127(2-4); -0,155(4-6); 0,085(6-8); -0,047(8-10); 0,009(10-12); 0,028(12-14); -0,062(14-92); 0,096(92-16); -0,089(16-18); (18-20) -0,127(1-3); 0,155(3-5); -0,085(5-7); 0,047(7-9); -0,009(9-11); -0,028(11-13); 0,062(13-91); -0,096(91-15); 0,089(15-17); (17-19)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
11620,6	229 (A)	0,000(1-2); -0,100(2-4); 0,108(4-6); -0,010(6-8); -0,087(8-10); 0,130(10-12); -0,115(12-14); 0,011(14-92); 0,038(92-16); -0,073(16-18); 0,146(18-20) 0,100(1-3); -0,108(3-5); 0,010(5-7); 0,087(7-9); -0,130(9-11); 0,115(11-13); -0,011(13-91); -0,038(91-15); 0,073(15-17); -0,146(17-19)
1621,7	230 (S)	0,097(1-2); -0,084(2-4); 0,037(4-6); 0,047(6-8); -0,119(8-10); 0,126(10-12); -0,094(12-14); 0,008(14-92); 0,028(92-16); -0,073(16-18); 0,168(18-20) -0,084(1-3); 0,037(3-5); 0,047(5-7); -0,119(7-9); 0,126(9-11); -0,094(11-13); 0,008(13-91); 0,028(91-15); -0,073(15-17); 0,168(17-19)
1641,6	231 (A)	-0,000(1-2); 0,021(2-4); -0,016(4-6); -0,024(6-8); 0,064(8-10); -0,066(10-12); 0,014(12-14); 0,091(14-92); -0,175(92-16); 0,033(16-18); 0,165(18-20) -0,021(1-3); 0,016(3-5); 0,024(5-7); -0,064(7-9); 0,066(9-11); -0,014(11-13); -0,091(13-91); 0,175(91-15); -0,033(15-17); -0,165(17-19)
1642,8	232 (S)	0,044(1-2); -0,037(2-4); 0,012(4-6); 0,035(6-8); -0,075(8-10); 0,071(10-12); -0,016(12-14); -0,090(14-92); 0,171(92-16); -0,033(16-18); -0,160(18-20) -0,037(1-3); 0,012(3-5); 0,035(5-7); -0,075(7-9); 0,071(9-11); -0,016(11-13); -0,090(13-91); 0,171(91-15); -0,033(15-17); -0,160(17-19)

4 priedas. Beta karoteno b1 modelinio varianto polieno grandinėlės virpesinių modų virpesių forma pagrindinėje (S0) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1557,34	146 (S)	0,080(1-2); -0,091(2-4); 0,183(4-6); -0,075(6-8); 0,090(8-10); -0,055(10-12); 0,077(12-14); -0,030(14-62); 0,042(62-16); 0,022(16-18); 0,018(18-20) -0,091(1-3); 0,183(3-5); -0,075(5-7); 0,090(7-9); -0,055(9-11); 0,077(11-13); -0,030(13-61); 0,042(61-15); 0,022(15-17); 0,017(17-19)
1569,21	147 (S)	0,228(1-2); -0,054(2-4); -0,120(4-6); -0,013(6-8); 0,136(8-10); -0,049(10-12); -0,061(12-14); 0,012(14-62); 0,044(62-16); -0,035(16-18); 0,007(18-20) -0,053(1-3); -0,120(3-5); -0,013(5-7); 0,136(7-9); -0,049(9-11); -0,061(11-13); 0,012(13-61); 0,044(61-15); -0,035(15-17); 0,006(17-19)
1604,83	148 (A)	0,000(1-2); 0,060(2-4); -0,118(4-6); 0,068(6-8); -0,111(8-10); 0,103(10-12); -0,149(12-14); 0,079(14-62); -0,104(62-16); 0,065(16-18); -0,052(18-20) -0,060(1-3); 0,118(3-5); -0,069(5-7); 0,112(7-9); -0,103(9-11); 0,148(11-13); -0,078(13-61); 0,103(61-15); -0,064(15-17); 0,052(17-19)
1609,13	149 (A)	0,000(1-2); -0,061(2-4); 0,050(4-6); 0,093(6-8); -0,173(8-10); -0,000(10-12); 0,158(12-14); -0,023(14-62); -0,081(62-16); 0,058(16-18); -0,006(18-20) 0,061(1-3); -0,050(3-5); -0,092(5-7); 0,172(7-9); 0,000(9-11); -0,157(11-13); 0,023(13-61); 0,080(61-15); -0,057(15-17); 0,006(17-19)
1624,47	150 (S)	0,091(1-2); -0,019(2-4); -0,084(4-6); 0,096(6-8); -0,070(8-10); -0,079(10-12); 0,217(12-14); -0,069(14-62); 0,006(62-16); -0,003(16-18); 0,036(18-20) -0,020(1-3); -0,083(3-5); 0,096(5-7); -0,071(7-9); -0,079(9-11); 0,218(11-13); -0,070(13-61); 0,006(61-15); -0,003(15-17); 0,037(17-19)
1634,79	151 (S)	-0,171(1-2); 0,105(2-4); -0,046(4-6); -0,027(6-8); 0,057(8-10); -0,020(10-12); 0,023(12-14); -0,086(14-62); 0,188(62-16); -0,129(16-18); 0,0849(18-20) 0,104(1-3); -0,044(3-5); -0,028(5-7); 0,058(7-9); -0,020(9-11); 0,022(11-13); -0,085(13-61); 0,187(61-15); -0,126 (15-17); 0,083(17-19)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1644,34	152 (A)	0,001(1-2); 0,107(2-4); -0,189(4-6); 0,086(6-8); -0,048(8-10); -0,017(10-12); 0,079(12-14); -0,078(14-62); 0,120(62-16); -0,087(16-18); 0,078(18-20) -0,108(1-3); 0,189(3-5); -0,085(5-7); 0,047(7-9); 0,017(9-11); -0,079(11-13); 0,079(13-61); -0,121(61-15); 0,088(15-17); -0,078(17-19)
1658,59	153 (A)	0,001(1-2); -0,074(2-4); 0,103(4-6); 0,014(6-8); -0,123(8-10); 0,126(10-12); -0,105(12-14); -0,043(14-62); 0,146(62-16); -0,105(16-18); 0,066(18-20) 0,073(1-3); -0,102(3-5); -0,014(5-7); 0,121(7-9); -0,125(9-11); 0,104(11-13); 0,043(13-61); -0,145(61-15); 0,104(15-17); -0,065(17-19)
1664,35	154 (S)	0,146(1-2); -0,094(2-4); 0,044(4-6); 0,060(6-8); -0,154(8-10); 0,120(10-12); -0,080(12-14); -0,038(14-62); 0,116(62-16); -0,089(16-18); 0,068(18-20) -0,094(1-3); 0,045(3-5); 0,060(5-7); -0,155(7-9); 0,121(9-11); -0,081(11-13); -0,039(13-61); 0,118(61-15); -0,090(15-17); 0,069(17-19)
1685,29	155 (A)	-0,001(1-2); -0,001(2-4); 0,008(4-6); -0,015(6-8); 0,023(8-10); -0,005(10-12); -0,033(12-14); 0,066(14-62); -0,121(62-16); -0,066(16-18); 0,283(18-20) 0,003(1-3); -0,007(3-5); 0,010(5-7); -0,014(7-9); 0,002(9-11); 0,023(11-13); -0,044(13-61); 0,082(61-15); 0,045(15-17); -0,192(17-19)
1685,32	156 (S)	0,008(1-2); -0,005(2-4); -0,001(4-6); 0,011(6-8); -0,018(8-10); 0,006(10-12); 0,020(12-14); -0,045(14-62); 0,083(62-16); 0,044(16-18); -0,191(18-20) -0,004(1-3); -0,004(3-5); 0,015(5-7); -0,026(7-9); 0,007(9-11); 0,031(11-13); -0,066(13-61); 0,122(61-15); 0,066(15-17); -0,282(17-19)

5 priedas. Beta karoteno b1 modelinio varianto polieno grandinėlės virpesinių modų virpesių forma sužadintoje (S2) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1511,34	146 (S)	-0,107(1-2); 0,032(2-4); 0,082(4-6); -0,015(6-8); -0,059(8-10); 0,041(10-12); 0,050(12-14); -0,022(14-62); -0,020(62-16); 0,034(16-18); -0,004(18-20) 0,032(1-3); 0,082(3-5); -0,015(5-7); -0,059(7-9); 0,041(9-11); 0,050(11-13); -0,022(13-61); -0,020(61-15); 0,034(15-17); -0,004(17-19)
1531,23	147 (A)	0,002(1-2); -0,055(2-4); 0,080(4-6); -0,079(6-8); 0,106(8-10); -0,091(10-12); 0,091(12-14); -0,068(14-62); 0,099(62-16); -0,074(16-18); 0,058(18-20) 0,052(1-3); -0,078(3-5); 0,076(5-7); -0,102(7-9); 0,090(9-11); -0,092(11-13); 0,068(13-61); -0,099(61-15); 0,074(15-17); -0,058(17-19)
1533,40	148 (S)	-0,153(1-2); 0,125(2-4); -0,099(4-6); 0,101(6-8); -0,119(8-10); 0,048(10-12); 0,021(12-14); -0,012(14-62); -0,018(62-16); 0,017(16-18); 0,002(18-20) 0,127(1-3); -0,101(3-5); 0,102(5-7); -0,122(7-9); 0,050(9-11); 0,018(11-13); -0,010(13-61); -0,020(61-15); 0,019(15-17); 0,001(17-19)
1566,60	149 (A)	0,000(1-2); -0,085(2-4); 0,037(4-6); 0,120(6-8); -0,139(8-10); -0,025(10-12); 0,159(12-14); -0,047(14-62); -0,046(62-16); 0,046(16-18); 0,001(18-20) 0,084(1-3); -0,037(3-5); -0,119(5-7); 0,139(7-9); 0,024(9-11); -0,158(11-13); 0,046(13-61); 0,047(61-15); -0,046(15-17); -0,001(17-19)
1579,9	150 (S)	0,022(1-2); 0,000(2-4); -0,029(4-6); 0,034(6-8); 0,026(8-10); -0,108(10-12); 0,175(12-14); -0,114(14-62); 0,117(62-16); -0,089(16-18); 0,086(18-20) 0,000(1-3); -0,029(3-5); 0,036(5-7); 0,025(7-9); -0,107(9-11); 0,176(11-13); -0,115(13-61); -0,118(61-15); -0,089(15-17); 0,087(17-19)
1589,21	151 (A)	0,009(1-2); 0,130(2-4); -0,169(4-6); 0,097(6-8); -0,046(8-10); -0,011(10-12); 0,057(12-14); -0,072(14-62); 0,100(62-16); -0,086(16-18); 0,079(18-20) -0,142(1-3); 0,167(3-5); -0,085(5-7); 0,036(7-9); 0,006(9-11); -0,044(11-13); 0,074(13-61); -0,114(61-15); 0,097(15-17); -0,085(17-19)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1589,79	152 (S)	0,165(1-2); -0,116(2-4); -0,002(4-6); 0,103(6-8); -0,086(8-10); -0,036(10-12); 0,096(12-14); 0,023(14-62); -0,128(62-16); 0,107(16-18); -0,058(18-20) -0,101(1-3); -0,022(3-5); 0,114(5-7); -0,091(7-9); -0,038(9-11); 0,102(11-13); 0,015(13-61); -0,116(61-15); 0,097(15-17); -0,048(17-19)
1621,41	153 (A)	0,000(1-2); -0,087(2-4); 0,089(4-6); 0,0107(6-8); -0,108(8-10); 0,141(10-12); -0,104(12-14); -0,034(14-62); 0,120(62-16); -0,109(16-18); 0,087(18-20) 0,087(1-3); -0,089(3-5); -0,0107(5-7); 0,107(7-9); -0,141(9-11); 0,104(11-13); 0,034(13-61); -0,119(61-15); 0,108(15-17); -0,085(17-19)
1625,49	154 (S)	0,115(1-2); -0,095(2-4); 0,033(4-6); 0,064(6-8); -0,137(8-10); 0,132(10-12); -0,079(12-14); -0,036(14-62); 0,104(62-16); -0,101(16-18); 0,092(18-20) -0,096(1-3); 0,034(3-5); 0,064(5-7); -0,138(7-9); 0,133(9-11); -0,080(11-13); -0,036(13-61); 0,104(61-15); -0,101(15-17); 0,092(17-19)
1655,96	155 (A)	0,000(1-2); -0,002(2-4); -0,001(4-6); 0,013(6-8); -0,022(8-10); 0,014(10-12); 0,020(12-14); -0,070(14-62); 0,123(62-16); 0,041(16-18); -0,226(18-20) 0,002(1-3); 0,001(3-5); -0,013(5-7); 0,022(7-9); -0,014(9-11); -0,021(11-13); 0,070(13-61); -0,122(61-15); -0,041(15-17); 0,225(17-19)
1656,17	156 (S)	-0,012(1-2); 0,009(2-4); -0,000(4-6); -0,016(6-8); 0,027(8-10); -0,017(10-12); -0,018(12-14); 0,069(14-62); -0,123(62-16); -0,041(16-18); 0,225(18-20) 0,009(1-3); -0,000(3-5); -0,016(5-7); 0,027(7-9); -0,017(9-11); -0,018(11-13); 0,069(13-61); -0,122(61-15); -0,041(15-17); 0,226(17-19)

6 priedas. Beta karoteno b2-n modelinio varianto polieno grandinėės virpesinių modų virpesių forma pagrindinėje (S0) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1553,9	132 (S)	0,087(1-2); -0,090(2-4); 0,173(4-6); -0,075(6-8); 0,098(8-10); -0,058(10-12); 0,075(12-14); -0,032(14-52); 0,047(52-16); -0,026(16-18); 0,021(18-56) -0,090(1-3); 0,173(3-5); -0,075(5-7); 0,098(7-9); -0,058(9-11); 0,075(11-13); -0,032(13-51); 0,047(51-15); - 0,026(15-17); 0,021(17-55)
1567,7	133 (S)	0,220(1-2); -0,047(2-4); -0,131(4-6); -0,011(6-8); 0,134(8-10); -0,047(10-12); -0,066(12-14); 0,014(14-52); 0,044(52- 16); -0,035 (16-18); 0,008(18-56) -0,047(1-3); -0,131(3-5); -0,011(5-7); 0,134(7-9); -0,047(9-11); -0,066(11-13); 0,014(13-51); 0,044(51-15); - 0,035 (15-17); 0,008(17-55)
1600,0	134 (A)	-0,000(1-2); -0,047(2-4); 0,101(4-6); -0,076(6-8); 0,130(8-10); -0,100(10-12); 0,126(12-14); -0,078(14-52); 0,117(52- 16); -0,078(16-18); 0,064(18-56) 0,047(1-3); -0,101(3-5); 0,076(5-7); -0,130(7-9); 0,100(9-11); -0,126(11-13); 0,078(13-51); -0,117(51-15); 0,078(15-17); -0,064(17-55)
1607,7	135 (A)	0,000(1-2); 0,069(2-4); -0,065(4-6); -0,084(6-8); 0,157(8-10); 0,015(10-12); -0,177(12-14); 0,036(14-52); 0,064(52-16); -0,047(16-18); 0,002(18-56) -0,069(1-3); 0,065(3-5); 0,084(5-7); -0,157(7-9); -0,015(9-11); 0,177(11-13); -0,036(13-51); -0,064(51-15); 0,047(15-17); -0,002(17-55)
1622,2	136 (S)	-0,052(1-2); -0,003(2-4); 0,094(4-6); -0,090(6-8); 0,062(8-10); 0,078(10-12); -0,212(12-14); 0,086(14-52); -0,045(52- 16); 0,035(16-18); -0,061(18-56) -0,003(1-3); 0,094(3-5); -0,090(5-7); 0,062(7-9); 0,078(9-11); -0,212(11-13); 0,086(13-51); -0,045(51-15); 0,035(15-17); -0,061(17-55)
1631,1	137 (S)	0,185(1-2); -0,105(2-4); 0,025(4-6); 0,046(6-8); -0,063(8-10); -0,006(10-12); 0,036(12-14); 0,063(14-52); -0,172(52-16); 0,130(16-18); -0,095(18-56) -0,105(1-3); 0,025(3-5); 0,046(5-7); -0,063(7-9); -0,006(9-11); 0,036(11-13); 0,063(13-51); -0,172(51-15); 0,130(15-17); -0,095(17-55)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1641,0	138 (A)	-0,000(1-2); -0,102(2-4); 0,181(4-6); -0,090(6-8); 0,068(8-10); -0,004(10-12); -0,053(12-14); 0,072(14-52); -0,115(52-16); 0,099(16-18); -0,102(18-56) 0,102(1-3); -0,181(3-5); 0,090(5-7); -0,068(7-9); 0,004(9-11); 0,053(11-13); -0,072(13-51); 0,115(51-15); - 0,099(15-17); 0,102(17-55)
1656,6	139 (A)	-0,000(1-2); 0,086(2-4); -0,125(4-6); -0,002(6-8); 0,113(8-10); -0,127(10-12); 0,121(12-14); 0,023(14-52); -0,109(52-16); 0,097(16-18); -0,085(18-56) -0,086(1-3); 0,125(3-5); 0,002(5-7); -0,113(7-9); 0,127(9-11); -0,121(11-13); -0,023(13-51); 0,109(51-15); - 0,097(15-17); 0,085(17-55)
1662,1	140 (S)	-0,153(1-2); 0,103(2-4); -0,049(4-6); -0,057(6-8); 0,150(8-10); -0,121(10-12); 0,091(12-14); 0,021(14-52); -0,081(52-16); 0,089(16-18); -0,099(18-56) 0,103(1-3); -0,049(3-5); -0,057(5-7); 0,150(7-9); -0,121(9-11); 0,091(11-13); 0,021(13-51); -0,081(51-15); 0,089(15-17); -0,099(17-55)
1681,0	141 (A)	-0,000(1-2); 0,000(2-4); 0,006(4-6); -0,019(6-8); 0,036(8-10); -0,019(10-12); -0,021(12-14); 0,073(14-52); -0,145(52-16); - 0,032(16-18); 0,207(18-56) -0,000(1-3); -0,006(3-5); 0,019(5-7); -0,036(7-9); 0,019(9-11); 0,021(11-13); -0,073(13-51); 0,145(51-15); 0,032(15- 17); -0,207(17-55)
1681,2	142 (S)	0,023(1-2); -0,014(2-4); 0,000(4-6); 0,023(6-8); -0,045(8-10); 0,025(10-12); 0,017(12-14); -0,073(14-52); 0,146(52-16); 0,030(16-18); -0,203(18-56) -0,014(1-3); 0,000(3-5); 0,023(5-7); -0,045(7-9); 0,025(9-11); 0,017(11-13); -0,073(13-51); 0,146(51-15); 0,030(15- 17); -0,203(17-55)

7 priedas. Beta karoteno b2-n modelinio varianto polieno grandinėės virpesinių modų virpesių forma sužadintoje (S2) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1514,7	133 (S)	-0,189(1-2); 0,118(2-4); -0,023(4-6); 0,074(6-8); -0,135(8-10); 0,069(10-12); 0,032(12-14); -0,015(14-52); -0,037(52-16); 0,037(16-18); -0,006(18-56) 0,118(1-3); -0,023(3-5); 0,074(5-7); -0,135(7-9); 0,069(9-11); 0,032(11-13); -0,015(13-51); -0,037(51-15); 0,037(15-17); -0,006(17-55)
1532,5	134 (A)	-0,000(1-2); 0,063(2-4); -0,079(4-6); 0,083(6-8); -0,090(8-10); 0,082(10-12); -0,093(12-14); 0,065(14-52); -0,085(52-16); 0,051(16-18); -0,038(18-56) -0,063(1-3); 0,079(3-5); -0,083(5-7); 0,090(7-9); -0,082(9-11); 0,093(11-13); -0,065(13-51); 0,085(51-15); -0,051(15-17); 0,038(17-55)
1568,1	135 (A)	0,000(1-2); -0,103(2-4); 0,054(4-6); 0,116(6-8); -0,136(8-10); -0,022(10-12); 0,144(12-14); -0,034(14-52); -0,063(52-16); 0,055(16-18); -0,010(18-56) 0,103(1-3); -0,054(3-5); -0,116(5-7); 0,136(7-9); 0,022(9-11); -0,144(11-13); 0,034(13-51); 0,063(51-15); -0,055(15-17); 0,010(17-55)
1576,6	136 (S)	-0,007(1-2); 0,023(2-4); -0,040(4-6); 0,047(6-8); 0,017(8-10); -0,108(10-12); 0,182(12-14); -0,114(14-52); 0,106(52-16); -0,072(16-18); 0,070(18-56) 0,023(1-3); -0,040(3-5); 0,047(5-7); 0,017(7-9); -0,108(9-11); 0,182(11-13); -0,114(13-51); 0,106(51-15); -0,072(15-17); 0,070(17-55)
1588,1	137 (A)	-0,000(1-2); 0,134(2-4); -0,159(4-6); 0,103(6-8); -0,036(8-10); 0,036(10-12); 0,090(12-14); -0,082(14-52); 0,095(52-16); -0,073(16-18); 0,067(18-56) -0,134(1-3); 0,159(3-5); -0,103(5-7); 0,036(7-9); 0,036(9-11); -0,090(11-13); 0,082(13-51); -0,095(51-15); 0,073(15-17); -0,067(17-55)
1592,7	138 (S)	-0,155(1-2); 0,100(2-4); 0,019(4-6); -0,114(6-8); 0,082(8-10); 0,045(10-12); -0,100(12-14); -0,023(14-52); 0,127(52-16); -0,100(16-18); 0,052(18-56) 0,100(1-3); 0,019(3-5); -0,114(5-7); 0,082(7-9); 0,045(9-11); -0,100(11-13); -0,023(13-51); 0,127(51-15); -0,100(15-17); 0,052(17-55)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1619,7	139 (A)	-0,000(1-2); 0,076(2-4); -0,072(4-6); -0,019(6-8); 0,108(8-10); -0,137(10-12); 0,096(12-14); 0,043(14-52); -0,130(52-16); 0,115(16-18); -0,093(18-56) -0,076(1-3); 0,072(3-5); 0,019(5-7); -0,108(7-9); 0,137(9-11); -0,096(11-13); -0,043(13-51); 0,130(51-15); - 0,115(15-17); 0,093(17-55)
1625,9	140 (S)	0,124(1-2); -0,100(2-4); 0,028(4-6); 0,072(6-8); -0,137(8-10); 0,124(10-12); -0,068(12-14); -0,041(14-52); 0,104(52-16); - 0,099(16-18); 0,092(18-56) -0,100(1-3); 0,028(3-5); 0,072(5-7); -0,137(7-9); 0,124(9-11); -0,068(11-13); -0,041(13-51); 0,104(51-15); - 0,099(15-17); 0,092(17-55)
1658,4	141 (A)	0,000(1-2); -0,004(2-4); -0,000(4-6); 0,015(6-8); -0,026(8-10); 0,019(10-12); 0,017(12-14); -0,072(14-52); 0,129(52-16); 0,042(16-18); -0,211(18-56) 0,004(1-3); 0,000(3-5); -0,015(5-7); 0,026(7-9); -0,019(9-11); -0,017(11-13); 0,072(13-51); -0,129(51-15); - 0,042(15-17); 0,211(17-55)
1658,7	142 (S)	-0,014(1-2); 0,011(2-4); -0,001(4-6); -0,018(6-8); 0,029(8-10); -0,020(10-12); -0,016(12-14); 0,072(14-52); -0,129(52-16); - 0,042(16-18); 0,210(18-56) 0,011(1-3); -0,001(3-5); -0,018(5-7); 0,029(7-9); -0,020(9-11); -0,016(11-13); 0,072(13-51); -0,129(51-15); - 0,042(15-17); 0,210(17-55)

8 priedas. Beta karoteno b3-n modelinio varianto polieno grandinėės virpesinių modų virpesių forma pagrindinėje (S0) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1551,6	104 (S)	-0,151(1-2); 0,106(2-4); -0,128(4-6); 0,096(6-8); -0,124(8-10); 0,074(10-12); -0,077(12-14); 0,054(14-40); -0,063(40-16); 0,036(16-18); -0,030(18-44) 0,106(1-3); -0,128(3-5); 0,096(5-7); -0,124(7-9); 0,074(9-11); -0,077(11-13); 0,054(13-39); -0,063(39-15); 0,036(15-17); -0,030(17-43)
1576,7	105 (S)	0,146(1-2); 0,001(2-4); -0,165(4-6); 0,034(6-8); 0,121(8-10); -0,033(10-12); -0,099(12-14); 0,044(14-40); 0,058(40-16); -0,050(16-18); 0,006(18-44) 0,001(1-3); -0,165(3-5); 0,034(5-7); 0,121(7-9); -0,033(9-11); -0,099(11-13); 0,044(13-39); 0,058(39-15); -0,050(15-17); 0,006(17-43)
1599,1	106 (A)	0,000(1-2); 0,001(2-4); 0,037(4-6); -0,091(6-8); 0,157(8-10); -0,084(10-12); 0,065(12-14); -0,085(14-40); 0,151(40-16); -0,106(16-18); 0,081(18-44) -0,001(1-3); -0,037(3-5); 0,091(5-7); -0,157(7-9); 0,084(9-11); -0,065(11-13); 0,085(13-39); -0,151(39-15); 0,106(15-17); -0,081(17-43)
1611,5	107 (A)	-0,000(1-2); 0,094(2-4); -0,122(4-6); -0,010(6-8); 0,082(8-10); 0,045(10-12); -0,191(12-14); 0,082(14-40); 0,050(40-16); -0,038(16-18); -0,020(18-44) -0,094(1-3); 0,122(3-5); 0,010(5-7); -0,082(7-9); -0,045(9-11); 0,191(11-13); -0,082(13-39); -0,050(39-15); 0,038(15-17); 0,020(17-43)
1628,5	108 (S)	-0,172(1-2); 0,095(2-4); -0,029(4-6); -0,007(6-8); 0,001(8-10); 0,010(10-12); 0,019(12-14); -0,090(14-40); 0,173(40-16); -0,139(16-18); 0,122(18-44) 0,095(1-3); -0,029(3-5); -0,007(5-7); 0,001(7-9); 0,010(9-11); 0,019(11-13); -0,090(13-39); 0,173(39-15); -0,139(15-17); 0,122(17-44)
1643,1	109 (S)	0,074(1-2); 0,001(2-4); -0,117(4-6); 0,108(6-8); -0,039(8-10); -0,093(10-12); 0,193(12-14); -0,073(14-40); -0,045(40-16); 0,014(16-18); 0,054(18-44) 0,001(1-3); -0,117(3-5); 0,108(5-7); -0,039(7-9); -0,093(9-11); 0,193(11-13); -0,073(13-39); -0,045(39-15); 0,014(15-17); 0,054(17-43)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1650,1	110 (A)	-0,000(1-2); 0,006(2-4); -0,042(4-6); 0,092(6-8); -0,161(8-10); 0,100(10-12); -0,034(12-14); -0,055(14-40); 0,119(40-16); -0,122(16-18); 0,136(18-44) -0,006(1-3); 0,042(3-5); -0,092(5-7); 0,161(7-9); -0,100(9-11); 0,034(11-13); 0,055(13-39); -0,119(39-15); 0,122(15-17); -0,136(17-43)
1664,0	111 (A)	0,000(1-2); -0,115(2-4); 0,198(4-6); -0,093(6-8); -0,024(8-10); 0,093(10-12); -0,120(12-14); 0,023(14-40); 0,061(40-16); 0,014(16-18); -0,051(18-44) 0,115(1-3); -0,198(3-5); 0,093(5-7); 0,024(7-9); -0,093(9-11); 0,120(11-13); -0,023(13-39); -0,061(39-15); 0,014(15-17); 0,051(17-43)
1666,1	112 (S)	0,196(1-2); -0,117(2-4); 0,031(4-6); 0,070(6-8); -0,157(8-10); 0,112(10-12); -0,072(12-14); -0,002(14-40); 0,044(40-16); -0,072(16-18); 0,099(18-44) -0,117(1-3); 0,031(3-5); 0,070(5-7); -0,157(7-9); 0,112(9-11); -0,072(11-13); -0,002(13-39); 0,044(39-15); -0,072(15-17); 0,099(17-43)
1682,8	113 (S)	0,045(1-2); -0,020(2-4); -0,017(4-6); 0,046(6-8); -0,067(8-10); 0,019(10-12); 0,051(12-14); -0,095(14-40); 0,147(40-16); 0,025(16-18); -0,186(18-44) -0,020(1-3); -0,017(3-5); 0,046(5-7); -0,067(7-9); 0,019(9-11); 0,051(11-13); -0,095(13-39); 0,147(39-15); 0,025(15-17); -0,186(17-43)
1683,1	114 (A)	-0,000(1-2); 0,024(2-4); -0,054(4-6); 0,053(6-8); -0,049(8-10); -0,000(10-12); 0,068(12-14); -0,098(14-40); 0,141(40-16); 0,029(16-18); -0,187(18-44) -0,025(1-3); 0,054(3-5); -0,053(5-7); 0,049(7-9); 0,000(9-11); -0,068(11-13); 0,098(13-39); -0,141(39-15); -0,029(15-17); 0,187(17-43)

9 priedas. Beta karoteno b3-n modelinio varianto polieno grandinėės virpesinių modų virpesių forma sužadintoje (S2) būsenoje.

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1519,3	104 (S)	-0,127(1-2); 0,009(2-4); 0,132(4-6); -0,044(6-8); -0,110(8-10); 0,058(10-12); 0,082(12-14); -0,056(14-40); -0,065(40-16); 0,073(16-18); -0,010(18-44) 0,009(1-3); 0,132(3-5); -0,044(5-7); -0,110(7-9); 0,058(9-11); 0,082(11-13); -0,056(13-39); -0,065(39-15); 0,073(15-17); -0,010(17-43)
1536,2	105 (S)	0,170(1-2); -0,152(2-4); 0,138(4-6); -0,106(6-8); 0,091(8-10); -0,055(10-12); 0,034(12-14); -0,011(14-40); 0,006(40-16); 0,000(16-18); -0,003(18-44) -0,152(1-3); 0,138(3-5); -0,106(5-7); 0,091(7-9); -0,055(9-11); 0,034(11-13); -0,011(13-39); 0,006(39-15); 0,000(15-17); -0,003(17-43)
1542,5	106 (A)	-0,000(1-2); 0,015(2-4); -0,060(4-6); 0,109(6-8); -0,128(8-10); 0,093(10-12); -0,086(12-14); 0,096(14-40); -0,110(40-16); 0,072(16-18); -0,056(18-44) -0,015(1-3); 0,060(3-5); -0,109(5-7); 0,128(7-9); -0,093(9-11); 0,086(11-13); -0,096(13-39); 0,110(39-15); -0,072(15-17); 0,056(17-43)
1572,7	107 (A)	0,000(1-2); 0,129(2-4); -0,106(4-6); -0,036(6-8); 0,088(8-10); 0,036(10-12); -0,148(12-14); 0,058(14-40); 0,080(40-16); -0,070(16-18); 0,004(18-44) -0,129(1-3); 0,106(3-5); 0,036(5-7); -0,088(7-9); -0,036(9-11); 0,148(11-13); -0,058(13-39); -0,080(39-15); 0,070(15-17); -0,004(17-43)
1590,6	108 (S)	0,106(1-2); -0,066(2-4); -0,013(4-6); 0,057(6-8); -0,058(8-10); 0,039(10-12); -0,071(12-14); 0,121(14-40); -0,162(40-16); 0,125(16-18); -0,0103(18-44) -0,066(1-3); -0,013(3-5); 0,057(5-7); -0,058(7-9); 0,039(9-11); -0,071(11-13); 0,121(13-39); -0,162(39-15); 0,125(15-17); -0,103 (17-43)
1610,1	109 (S)	-0,088(1-2); 0,027(2-4); 0,081(4-6); -0,109(6-8); 0,019(8-10); 0,121(10-12); -0,185(12-14); 0,069(14-40); 0,056(40-16); -0,035(16-18); -0,032(18-44) 0,027(1-3); 0,081(3-5); -0,109(5-7); 0,019(7-9); 0,121(9-11); -0,185(11-13); 0,069(13-39); 0,056(39-15); -0,035(15-17); -0,032(17-43)

Dažnis	Nr.	Pobūdis
1611,1	110 (A)	0,000(1-2); 0,027(2-4); -0,072(4-6); 0,117(6-8); -0,133(8-10); 0,068(10-12); 0,023(12-14); -0,091(14-40); 0,115(40-16); -0,112(16-18); 0,124(18-44) -0,027(1-3); 0,072(3-5); -0,117(5-7); 0,133(7-9); -0,068(9-11); 0,023(11-13); 0,091(13-39); -0,115(39-15); 0,112(15-17); -0,124(17-43)
1629,0	111 (A)	0,000(1-2); 0,120(2-4); -0,160(4-6); 0,077(6-8); 0,051(8-10); -0,131(10-12); 0,128(12-14); -0,018(14-40); -0,074(40-16); 0,049(16-18); -0,000(18-44) -0,120(1-3); 0,160(3-5); -0,077(5-7); -0,051(7-9); 0,131(9-11); -0,128(11-13); 0,018(13-39); 0,074(39-15); -0,049(15-17); -0,000(17-43)
1629,3	112 (S)	-0,151(1-2); 0,108(2-4); -0,012(4-6); -0,090(6-8); 0,151(8-10); -0,118(10-12); 0,050(12-14); 0,032(14-40); -0,075(40-16); 0,087(16-18); -0,097(18-44) 0,108(1-3); -0,012(3-5); -0,090(5-7); 0,151(7-9); -0,118(9-11); 0,050(11-13); 0,032(13-39); -0,075(39-15); 0,087(15-17); -0,097(17-43)
1656,2	113 (A)	0,000(1-2); 0,010(2-4); -0,025(4-6); 0,037(6-8); -0,036(8-10); 0,004(10-12); 0,054(12-14); -0,096(14-40); 0,128(40-16); 0,042(16-18); -0,200(18-44) -0,010(1-3); 0,025(3-5); -0,037(5-7); 0,036(7-9); -0,004(9-11); -0,054(11-13); 0,096(13-39); -0,128(39-15); -0,042(15-17); 0,200(17-43)
1656,7	114 (S)	-0,031(1-2); 0,018(2-4); 0,009(4-6); -0,037(6-8); 0,044(8-10); -0,012(10-12); -0,051(12-14); 0,097(14-40); -0,131(40-16); -0,039(16-18); 0,197(18-44) 0,018(1-3); 0,009(3-5); -0,037(5-7); 0,044(7-9); -0,012(9-11); -0,051(11-13); 0,097(13-39); -0,131(39-15); -0,039(15-17); 0,197(17-43)

