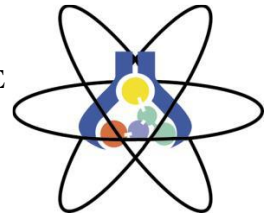




УНИВЕРЗИТЕТ „Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“ – СКОПЈЕ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ИНСТИТУТ ЗА ХЕМИЈА



Благој Методија Ачевски

Квантномеханички и молекуларно-динамички модели за егзактна
интерпретација на податоци од мултифотонска
фотодисоцијациона спектроскопија

Докторски труд

Скопје, 2025

Докторанд:

Благој Методија Ачевски

Тема:

Квантномеханички и молекуларно-динамички модели за егзактна интерпретација на податоци од мултифотонска фотодисоцијациона спектроскопија

Ментор:

Проф. д-р Љупчо Пејов,

Природно-математички факултет, Институт за Хемија, Скопје

Комисија за одбрана:

Проф. д-р Петре Макрески (претседател)

Природно-математички факултет, Институт за Хемија, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Ирина Петреска

Природно-математички факултет, Институт за Физика, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Јасмина Тониќ-Рибарска

Фармацевтски факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Руменка Петковска

Фармацевтски факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Љупчо Пејов

Природно-математички факултет, Институт за Хемија, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Научна област:

Хемија

Датум на одбрана: 07.04.2025 година, Скопје

Благодарност

Оваа дисертација не би била возможна без водството, поддршката и охрабрувањето на сите оние кои беа дел од овој процес. Најпрво, сакам да изразам длабока благодарност до мојот ментор, професорот д-р Љупчо Пејов, за неговото исклучително менторство, бескрајното трпение и постојаната инспирација да ги поместувам границите на моето знаење. Неговата експертиза и постојана поддршка беа клучни за обликувањето на истражувањето и воедно мојот развој како истражувач. Особено сум благодарен што имав можност да работам со ментор кој покажа високо ниво на професионализам и посветеност и искрено ја ценам неговата поддршка и насоките низ целиот процес.

Дополнително, сакам да изразам длабока благодарност до професорката д-р Јасмина Тониќ Рибарска. Нејзината поддршка, како и иницијативата за воспоставување на соработката за овој докторат, беа од исклучителна важност. Во текот на сите фази, нејзините совети и насоки придонесоа за успешното завршување на целиот процес.

Посебна благодарност упатувам до професорката д-р Руменка Петкоска, чија постојана поддршка, ентузијазам и искрен интерес за мојата работа беа постојан извор на мотивација. Нејзиното охрабрување и вербата во моите способности ми помогнаа да ги надминам бројните предизвици на патот, а нејзината помош беше од големо значење за мојот академски и личен развој.

На моето семејство, сакам да изразам неизмерна благодарност за вашето трпение и непрекината верба во мене низ целокупниот процес. Вашето охрабрување ми помогна да бидам најдобрата верзија од себе и без вашето разбирање, ова достигнување не би било возможно. Вие бевте мојата поддршка, особено во најпредизвикувачките моменти, и овој успех е исто толку ваш колку што е и мој.

Исто така, благодарен сум на моите колеги и пријатели од Фармацевтскиот и Природно-математичкиот факултет, чии значајни дискусии и споделени искуства ги направија долгите работни часови подносливи.

Ви благодарам на сите кои бевте дел од овој процес, секој на свој посебен начин.

„Изјавувам дека докторскиот труд е оригинален труд што го имам изработено самостојно. дека уредно ги цитирам сите користени извори и литература и дека трудот не е користен во рамките на други универзитетски студии или за стекнување на друго звање“

с.р 

Изјавувам дека електронската верзија на докторскиот труд е идентична со отпечатениот докторски труд.

с.р 

Квантномеханички и молекуларно-динамички модели за егзактна интерпретација на податоци од мултифотонска фотодисоцијациона спектроскопија

Апстракт

Во обид да се добијат дополнителни и продлабочени сознанија за интермолекуларните интеракции коишто се прикажани во предупредувачката приказна на истражувачката група на Ризо за молекуларното означување во IRMPD спектроскопијата со молекуларни гласници [A. Masson, E. R. Williams, T. R. Rizzo, J. Chem. Phys., 143, 104313 (2015)], во оваа теза обезбедуваме продлабочена анализа на нековалентната интеракција помеѓу молекуларниот водород и протонираната молекула на бетаин во парна фаза. Наша цел е да овозможиме нов поглед на основните прашања во врска со големиот број на различни интермолекуларни интеракции од типот на водородна врска, со голем број на различни протон акцептори. Покажуваме дека во текот на означување на протонираниот бетаин со молекуларен водород од страната на ОН групата, σ врската на молекуларниот водород е таа што игра улога на протон акцептор за дадената водородна врска. Означувањето на тој начин предизвикува мало, но сепак значајно поместување кон црвено на О-Н вибрацискиот мод на истегнување на протонираниот бетаин. Ги истражуваме перформансите на широк опсег на DFT функционали за пресметување на анхармониски вибрациски поместувања на фреквенцијата на проучуваниот систем, кои се од суштинско значење за правилно толкување на експерименталните податоци од IRMPD. За прецизно одредување на поместувањето на вибрационата фреквенција на ОН групата, целно дизајнираните функционали, како оној на групата на Хенди (Handy) HCTH/407 треба да бидат употребени за оваа цел. За дополнителен увид и егзактна карактеризација на нековалентната интеракција во која молекуларниот водород е протон акцептор направени се подетални анализи. Со комбинирање на пристапот со целосна бранова функција со пертурбација со поле од точкести полнежи и анализа на природни сврзувачки орбитали со елиминирање на поединечни матрични елементи покажуваме дека поместувањето на фреквенцијата е условено со $\sigma_{\text{HH}} \rightarrow \sigma_{\text{OH}}^*$ интермолекуларниот трансфер на полнеж. Тополошката анализа на електронската густина ни дава увид во постоењето на интермолекуларна критична точка на врска, со позитивна вредност на Лапласијанот од густината која е блиску до долниот лимит за водородните врски. Анализата на нековалентни интеракции ни даваат увид во јачината на ОН...H₂ интеракцијата, при што оваа интеракција е послаба од интрамолекуларната СН...О интеракција во молекулата на протонираниот бетаин. Со анализа на О-Н вибрацискиот потенцијал со енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација на вибрацискиот потенцијал добиваме увид во тоа каков е уделот на електростатската енергија (ΔE_{elec}), поларизационата енергија (ΔE_{pol}) и преносот на полнеж (ΔE_{ct}) во целосната енергија на интермолекуларната интеракција при што сите придонесуваат за формирање на слабата водородна врска и поместувањето кон црвено на фреквенцијата, при што за поместувањето кон црвено најзначаен удел има (ΔE_{ct}). Целосни вибрациски спектри на протониран бетаин и неговите нековалентно сврзани комплекси со водород при крајна температура се моделирани со употреба на Лагранжова динамика со техниката на пропагација на атомски-центрираната матрица на густина (ADMP). Пресметаното анхармониско поместување на вибрационата фреквенција на О-Н осцилаторот кај протониран бетаин „тагиран“ со H₂ од страната на осцилаторот од интерес, на температура од 40 K е во квантитативна согласност со

експерименталните податоци добиени со IRMPD. Поместувањата пресметани на температура од 4 K ги содржат само хармониските компоненти на осцилаторот. Увидовме дека ова е последица на вибрационо просторно ограничување на О-Н осцилаторот предизвикано од H₂ молекулата со која е „тагиран“, која останува блиску до атомите кои вибрираат во текот на целата симулација и се спротивставува на поместувањето на вибрационата фреквенција „кон црвено“ предизвикано од слабата водородна врска. Релаксацијата на просторното ограничување при 40 K овозможува О-Н осцилаторот да достигне поширок опсег на кривата на вибрационен потенцијал, при што се повеќе достигнува до анхармониските делови на кривата. Со употреба на техниката на дводимензионална корелациона анализа базирана на два сета податоци (два спектрални вектори), на пресметаната вибрациона густина на состојбите, овозможува да се добие јасно разграничување помеѓу лентите од различно потекло.

Клучни зборови: Бетаин, протониран бетаин, водородна врска, DFT, IRMPD спектроскопија, ADMP, анхармониски, H₂ – „тагирање“

Static and dynamic quantum mechanical methods for exact interpretation of infrared multiple photon dissociation spectra

Abstract

In an effort to gain additional and deeper insights into the intermolecular interactions presented by Rizzo's group cautionary tale of molecular tagging in IRMPD spectroscopy with molecular messengers [A. Masson, E. R. Williams, T. R. Rizzo, J. Chem. Phys., 143, 104313 (2015)], in this thesis we provide an in-depth analysis of the non-covalent interaction between molecular hydrogen and a protonated betaine molecule in the gas phase. We aim to provide a new insight into fundamental questions regarding the large number of different intermolecular hydrogen bond type interactions, with a large number of different proton acceptors. We show that during tagging of protonated betaine with molecular hydrogen from the OH group side, it is the σ bond of the molecular hydrogen that plays the role of a proton acceptor for the given hydrogen bond. The tagging thus causes a small but still significant red shift of the O-H vibrational stretching mode of protonated betaine. We investigate the performance of a wide range of DFT functionals to calculate anharmonic vibrational frequency shifts of the studied system, which are essential for the correct interpretation of experimental IRMPD data. For an accurate prediction of the OH stretching frequency shifts, specifically designed functionals such as Handy's group HCTH/407 should be applied. For additional insight and exact characterization of the non-covalent interaction in which molecular hydrogen is a proton acceptor, more detailed analyses were made. By combining the full wavefunction approach with charge field perturbation and natural bonding orbital deletion analyses we show that the frequency shift is governed by the $\sigma_{\text{HH}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$ intermolecular charge transfer. Topological analysis of the electron density gives us insight into the existence of an intermolecular critical bond point, with a positive value of the density Laplacian close to the lower limit for hydrogen bonds. The analysis of non-covalent interactions gives us insight into the strength of the OH...H₂ interaction, where this interaction is weaker than the intramolecular CH...O interaction in the protonated betaine molecule. By analyzing the O-H vibrational potential with the second-generation absolutely localized molecular orbitals energy decomposition analysis, we gain insight into the contribution of the electrostatic energy (ΔE_{elec}), polarization energy (ΔE_{pol}) and charge transfer (ΔE_{ct}) in the full energy of the intermolecular interaction, all of which contribute to the formation of the weak hydrogen bond and the frequency red shift, with (ΔE_{ct}) having the most significant contribution to the red shift. Full vibrational spectra of protonated betaine and its noncovalently bonded clusters with molecular hydrogen are modeled at finite temperature using Lagrangian dynamics with the atom-centered density matrix propagation (ADMP) technique. The computed anharmonic O-H stretching vibrational frequency shifts in the case of protonated betaine tagged with H₂ on the side of the oscillator of interest at a temperature of 40 K is in quantitative agreement with the experimental data obtained by IRMPD. The shifts computed from simulations at a temperature of 4 K contain only the harmonic contributions of the oscillator. We have found that this is a consequence of vibrational confinement of the O-H oscillator caused by the H₂ tagger molecule, which remains close to the vibrating atoms throughout the simulation and opposes the frequency red shift caused by the weak hydrogen bond interaction. Confinement relaxation at 40 K allows the O-H oscillator to reach a wider span of the vibrational potential curve, sampling significantly the more anharmonic parts thereof. Application of the two-trace two-dimensional correlation analysis of the computed vibrational density of states, enables to obtain a clear distinction between bands of different origin to be made.

Key words: Betaine, protonated betaine, hydrogen bond, DFT, IRMPD spectroscopy, ADMP, anharmonic, H₂ – tagging

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	9
2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ	19
2.1 Теоретска методологија и компјутациони детали	19
2.1.1 Општа компјутациона методологија за статички пристап	19
2.1.2 Теориска методологија за пресметување на анхармониски вибрациски фреквенции – статички пристап	20
2.1.3 Анализа на вибрацискиот потенцијал со пертурбација со поле од точкести полнежи.....	21
2.1.4 Анализа на природни сврзувачки орбитали со елиминирање на поединечни матрични елементи	22
2.1.5 Анализа на енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација на вибрацискиот потенцијал	22
2.2 Општа компјутациона методологија за динамички пристап.....	23
2.2.1 Шредингерова равенка	23
2.2.2 Молекуларна динамика	24
2.2.3 Нормални координати	26
2.2.4 Хармониски осцилатор.....	27
2.2.5 Инфрацрвена апсорпција	28
2.2.6 Спектри на моќност на хармониски осцилатор	30
2.2.7 Спектар на моќност од симулации на молекуларна динамика	34
2.2.8 Преглед на класичен и квантен осцилатор	36
2.2.9 Интензитет на инфрацрвен спектар	36
2.2.10 Теориска методологија – MD симулации базирани на техниката на пропација на атомски-центрираната матрица на густина (ADMP)	38
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	40
3.1 Статички пристап.....	40
3.2 Динамички пристап – молекуларна динамика.....	57
4. ЗАКЛУЧОК	71
5. ЛИТЕРАТУРА.....	74
ДОДАТОК	81

Список на кратенки:

IR – Инфрацрвен

IRMPD – Дисоцијација индуцирана од апсорпција на повеќе фотони од инфрацрвениот дел на спектарот

DFT – Теорија за функционал од електронската густина

PES – Површина на потенцијална енергија

NBO – Природни сврзувачки орбитали

CFP – Пертурбација со поле од точкести полнежи

ALMO-EDA 2 – Анализа на енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација

ADMP – Пропагација на атомски-центрираната матрица на густина

1. ВОВЕД

Структурата и функциите на протеините се одредени од нивната аминокиселинска секвенца, која ја сочинува основната структура на пептидот. Покрај огромната разновидност на природно достапни протеини, за изградбата на протеин се употребуваат само 20 аминокиселини. Значајните разлики во тродимензионалниот распоред, а со тоа и во функционирањето на протеините, произлегува исклучиво од единствениот распоред во секвенцата на аминокиселини. Со други зборови, хемиските и физичките карактеристики на аминокиселините распоредени во протеинската низа ја условуваат карактеристичната структура на протеинот. Тридимензионалните структури на биолошките макромолекули, како што се протеините, се под влијание на нековалентни интеракции, конкретно водородното врзување и јонска водородна врска. Разбирањето на водородните и јонските водородни врски е од голема важност поради нивната јачина и широко распространета појава во биомacroмолекулите. Структурата на протеините се потпира на интер-и интрамолекуларно водородно поврзување (H-bonding) и во водена и во физиолошка средина. Разбирањето на суптилните карактеристики на интеракциите на солватација на повисоко ниво е тешко поради бројните нековалентни интеракции и нивните кооперативни и конкурентни карактеристики. Овие карактеристики и нивното влијание врз структурата и карактеристиките на протеините се клучни за одржување на стабилноста на протеините и регулирање на механизмите за протеинска активност. Достапноста на фармацевтски формулации базирани на протеини се зголемува на пазарот, а обезбедувањето на нивната стабилност е од клучно значење за одржување на биолошката активност и обезбедување на прифатлив фармацевтски квалитет на препаратот. Оттука, императив е да се одредат точните и сложени конфигурации на аминокиселините, пептидите и протеините. Структурните карактеристики на протеинот се под влијание и на интра-и интермолекуларните врски, вклучувајќи водородни врски со значителни амплитуди, доколку имаме фрагмент од типот на X-H. Овие хемиски врски, како и интеракциите помеѓу молекулите и во самите молекули, се од голема важност не само за аминокиселинската секвенца туку и за повисоката структура на протеините, нивните секундарни, терцијарни и кватернерни структури. Јачината на овие јонски водородни врски и нивната сеприсутност во биомacroмолекулите го прават нивното проучување на фундаментално ниво од најголема важност.

Прв чекор при истражувачката работа со биомолекули како глицинот е разбирање на нивната структура и динамика во парна фаза што ни овозможува подобро разбирање на нивното инкорпорирање во посложени и биолошки релевантни медиуми. Детални информации за хемиската состојба на молекулите, нивната структура и динамика во средината во која се наоѓаат можеме да добиеме со користење на техниките на вибрациона спектроскопија. Развиени се повеќе вибрациски методи со голема специфичност и сензитивност за добивање на спектар на јони во гасна фаза. Инфрацрвениот (IR-Infrared) спектар вообичаено се добива користејќи метод во кој апсорпцијата на еден или повеќе IR фотони (фотони од инфрацрвениот дел на електромагнетниот спектар) води до формирање на јонски сигнал кој може да биде изразен како функција од сигналот на ласерот, при што густината на јоните во гасната фаза е мала. Еден од најчесто користените методи е базиран на дисоцијација индуцирана од апсорпција на повеќе фотони од инфрацрвениот дел на спектарот (IRMPD-Infrared Multiple Photon Dissociation), чие што појавување и развој овозможи подетално изучување на повеќе видови селектирани според нивната маса. Во оваа техника јонот од интерес е првин селектиран според својата маса и заробен во радиофреквентна (RF-Radio-Frequency) или Пенингова (Penning) стапица и потоа изложен на IR кохерентно

ласерско зрачење со променлива (контролабилна) фреквенција (1,2). Во моментот кога фреквенцијата на ласерското зрачење е во резонанција со интрамолекуларното вибрациско ниво на јонот, IR фотоните се апсорбираат од јонот што доведува до негово загревање. Како резултат на загревањето доаѓа до фрагментирање на јонот. Со помош на масен детектор се детектираат фрагментите на јонот кои пак, од друга страна претставуваат индикатор за апсорпцијата на IR фотоните (3).

IR спектарот може да се добие доколку се следи зависноста на степенот на фрагментација на јонот од брановата должина на ласерското зрачење. Друг начин за добивање на IR спектарот е со користење на комбинација од ултравиолетови (UV-ultraviolet) и IR ласери. UV ласерот се користи за фрагментирање на јонот под претпоставка дека истиот содржи соодветен хромофор (4). Кога фреквенцијата на фотоните емитирани од IR ласерот е во интервалот кој го опфаќа вибрационата лента, апсорпцијата на зрачење ја намалува популираноста на основното ниво, што пак резултира во намалување на UV-индуцираниот фрагментационен сигнал. Предноста на овој метод се состои во тоа што IR спектарот на еден изомер на јон може да се добие доколку се нагоди UV ласерот на фреквенција на која само тој изомер апсорбира зрачење. Дополнително загревањето на јонот со IR ласерот не е потребно за да дојде до фрагментација. Поради тоа можно е добивање на спектар со висока резолуција при ниски температури. Сепак овој метод не може да се употребува кај сите јони бидејќи јонот мора да поседува соодветен хромофор (5).

Бројот на апсорбирани фотони потребни за фрагментација на јонот зависи од повеќе фактори, како: почетната температура на јонот, дисоцијационата бариера, енергијата на фотоните. Кога разгледуваме формации со слаби врски и мала енергија на дисоцијација, ладните јони можат да дисоцираат и при апсорпција на само еден фотон од IR зрачењето. Оваа техника се употребува со користење на „молекулски пренесувачи на пораки“ (molecular messengers) т.е. „месинџери“ кои се врзуваат со слаба врска и ги означуваат („тагираат“) испитуваните јони во молекулски сноп или јонска стапица. Ваквото означување на јоните од интерес при многу ниски температури најчесто се врши со помош на гасови како: аргон, неон, хелиум, водород кои можат да дисоцираат од јонот и при апсорпција на зрачење од само еден или повеќе IR фотони (6). Оваа фотодисоцијациона техника, за прв пат воведена од страна на Okumura et al. (7,8), е употребена за испитување на голем број на јонски видови. Покрај очигледните предности на оваа техника, на пример јонот од интерес нема потреба да има UV хромофор итн., имплицитна претпоставка е дека означувањето (со претходно наведените гасови) не доведува до значајни пертурбации на структурата на јонот од интерес. Поради големата поларизабилност, иако лесно се прикачуваат, неонот и аргонот поретко се користат бидејќи предизвикуваат големи пертурбации во вибрацискиот спектар на испитуваните јони од интерес (4,8). Од друга страна во почетокот на истражувањата во оваа област, податоците од студии на протонирани дипептиди и дикарбоксилатни анјони, укажувале дека молекуларниот водород предизвикува многу мали и незначајни пертурбации во структурата (9–11). Во неодамнешните студии на протониран глицин и бетаин, добиени се резултати кои се сосем спротивни од она што е очекувано. Означувањето и со само една молекула на водород влијае значително на некои од вибрациските модови на овие видови (5).

Деталните информации кои IRMPD спектроскопијата ги дава за структурата на изолираните видови од интерес во гасна фаза, како индивидуални јони или во внимателно контролирана микросолватациона состојба, овозможува нејзино вклучување во структурните анализи на биомолекули и реактивни интермедиери заедно

со кристалографија со X-зраци (X-ray crystallography) и спектроскопијата на нуклеарната магнетна резонанца (NMR-nuclear magnetic resonance). Секоја од овие техники за определување на молекуларната структура има свои предности и недостатоци, но заедно можат да се усогласат и надополнат при објаснување на врската помеѓу структурата и биолошката активност во реалната средина (12).

Овие испитувања најчесто се во насока на карактеризирање на дадената молекула во биолошки релевантен медиум, конформерите и нејзиното однесување, со дополнителен фокус во некои од истражувањата на два осцилатора од интерес, N-H и O-H вибрациите. 2,3 – диаминопропионска киселина (Dap) која претставува главен перкусор за биосинтеза на антибиотици во растенија и бактерии е карактеристичен модел за проучување на конформациските ефекти на аминокиселинскиот скелет врз јонизацијата на страничните групи во пептидите. Batoon P. et al. со помош на IRMPD и теоретски пресметки за асигнација и интерпретација на добиените експериментални спектри од двата јонски дипептидни изомери изградени од аланин (Ala) и Dap, AlaDapH⁺ и DapAlaH⁺. При ова истражување увидени се разликите кои потекнуваат од разликите во јачината на водородното врзување, кое пак е резултат на конформациските карактеристики кај двата изомера (13). Структурна карактеризација на со протон и натриум врзан и стабилизирани димер на пролин е спроведена со употреба на IRMPD од страна на Jami Alahmadi Y. et al. со цел добивање на продлабочен увид во бројот на структурни конформации во кои се јавуваат овие два димера и улогата на пролин во форма на цвистер јон како дел од димерот на две пролински молекули. Притоа испитувањето е извршено во O-H и N-H областа фокусирано во спектарот при што се извршени дополнително и компјутациони теоретски пресметки (14). За подобар увид во пертурбациите кои се предизвикани од „месинџерите“ со кои се означува една молекула, Spieler et al. преку солватација на проторниран триптофан означен со различен број на водородни молекули (1-5 H₂ молекули) ги следеле спектралните промени кои се јавуваат. Спектрите на протонираниот триптофан, единечно и двојно хидриран, покажуваат комплицирани спектар со многу ленти кои се збиени густо, што укажува на делокализација на протони во мрежа од водородни врски. Извршени се и компјутациони и теоретски пресметки при што е утврдено дека е потребно дополнително истражување, конкретно фокусирање на линеарните спектри на мулти хидрираниот протонирани триптофан, со цел да се обезбеди прецизно објаснување на динамиката на хидратација на протон во хидрираните аминокиселини (15).

Резултатите од експерименталните вибрациските спектроскопски мерења ни даваат вредни информации за изучуваните молекулски видови од интерес. Сепак егзактното одредување на вибрациските нивоа е важен чекор за интерпретација на спектрите кои се добиваат со овие техники. Интерпретацијата на спектрите не е ниту тривијална ниту едноставна поради големиот број на ефекти (анхармониски ефекти, ефекти од средината, преклопување на лентите кои се должат на различни премини, ефекти поради случајна дегенерација итн.) кои играат важна улога во целиот процес. Вообичаено овие резултати ни ги даваат само разликите на енергиите на вибрациските нивоа, без егзактно утврдување на нивното потекло. Асигнацијата најчесто се заснова на емпириски докази и своевидна „хемиска интуиција“. Поради тоа каков било обид за егзактно и продлабочено разбирање на интрамолекуларните и интермолекуларните сили и влијанија треба да биде базиран на теоретска анализа и докази.

Едноставните и директни пристапи насочени кон оваа цел, кои се автоматизирани во достапните квантномеханички компјутерски кодови, се засноваат на алгоритми кои вклучуваат таканаречена двојна хармониска апроксимација и се користат во

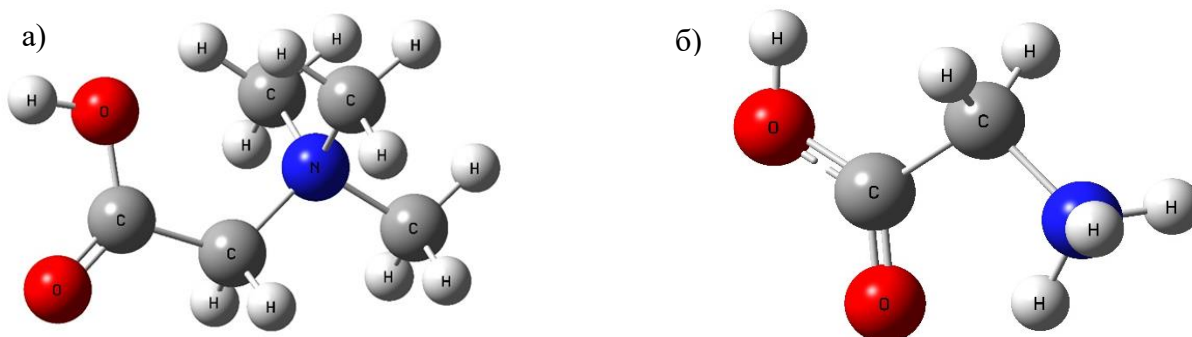
комбинација со методи базирани на теоријата за функционал од електронската густина (DFT – Density functional theory). Иако хармониската апроксимација може да биде соодветна за голем дел од интрамолекуларните вибрациски нивоа, тоа не е случај со вибрациските нивоа кој ги вклучуваат валентните вибрации на X-H фрагментите. Постојат докази кои укажуваат на тоа дека системските грешки својствени за широко употребуваните DFT базирани методи може да се поништат со оние кои потекнуваат од хармониската апроксимација. Ова оневозможува каква било можност да се дојде до подобро согледување на природата на молекуларните вибрациски движења (16,17).

Поради анхармониската природа на интрамолекуларните движења во кои се вклучени водородни атоми (X-H фрагментите), било какви прецизни пресметки насочени кон интерпретација на експерименталните вибрациски спектроскопски резултати и во исто време овозможување на увид во факторите кои ја одредуваат промената во вибрациските фреквенции, како и на вибрациските нивоа од интерес, мора да бидат засновани на анхармониски третман на осцилаторот кој е во прашање.

X-H осцилаторите поради малата маса на водородниот атом и следствено на тоа релативно големата вибрациона амплитуда при своето движење дури и при пониски температури опфаќаат значаен сегмент од особено анхармонискиот дел од вибрацискиот потенцијал. Иако постојат повеќе воспоставени теоретски пристапи за оваа цел, како на пример вибрацискиот метод на самоусогласување и пертурбациониот теориски пристап на Barone (18), овие методи побаруваат голема компјутерска пресметковна моќ. Поради тоа од големо значење е достапност на поедноставен, но егзактен теоретски пристап за оваа цел. Впрочем во сите досегашни наведени истражувања спроведени со експерименталната инфрацрвена вибрациона спектроскопска техника IRMPD, теоретските компјутациони пресметки како поддршка на добиените спектри се базираат на DFT методи во хармониска апроксимација, во некои има обид за вклучување и на анхармониското поведение на осцилаторот преку моделирање со Борн-Опенхајмеровски *ab initio* молекуларна динамика (15), но сепак сите компјутациони теоретски пресметки се скалирани за константен емпириски фактор без кој не би се добила соодветна согласност со експерименталните резултати. Сепак и покрај вклучувањето на овој емпириски фактор, кој е дел од инхерентните грешки на овој пристап, согласноста со експерименталните резултати не е квантитативна на овие компјутациони и теоретски методи.

Има вкупно 20 аминокиселини, од кои 9 се сметаат за есенцијални. Овие аминокиселини се комбинираат за да формираат различни протеини кои се неопходни за правилно функционирање на човечкото тело. Глицинот и бетаинот (кој претставува метилиран глицин) се системите кои ќе бидат предмет на истражување во оваа докторска дисертација (слика 1). Како најмала и наједноставна аминокиселина, која претставува градебна единица на живата материја, глицинот е од голем интерес за научната јавност, како за експерименталистите така и за теоретичарите. Метаболизмот и исхраната играат клучна улога во физиолошките процеси на бројни цицачи, вклучително и луѓето. Во човечкото тело во развој, 80 проценти од вкупниот глицин на организмот се користи за синтеза на протеини. Друг значаен фактор што ја поттикнува заинтересираноста на истражувачите за оваа основна состојка на животот е стремежот за откривање на неговото постоење во меѓусвездениот медиум, што би бил клучен момент во развојот на хипотезите кои се однесуваат на генезата на животот.

И покрај тоа што во споредба со останатите аминокиселини глицинот е со наједноставна структура, сепак од аспект на теориската и квантната хемија станува збор за систем во кој одреден број на движења се со голема амплитуда (особено оние во кои се вклучени водородните атоми), што е во согласност со она што веќе го знаеме за осцилатори во кои е вклучен водородот. Овие движења со голема амплитуда задаваат големи проблеми при истражувањата на површината на потенцијална енергија на овој молекуларен систем. Токму ваквото својство на глицинот, од друга страна претставува своевиден предизвик кај теоретичарите за истражување на деталите на површината на потенцијална енергија кај оваа молекула и воспоставување на високо прецизен математички и квантохемиски модел за истата (19). Така Conte R. et al. преку серија на компјутациони и теоретски пресметки со DFT базирани методи и употреба на стохастички и динамички пристапи за проучување на основното вибрационно ниво, користејќи го пристапот на дифузии Монте Карло е добиена глобална целосна, пермутациски непроменлива површина на потенцијална енергија (PES-potential energy surface), за разлика од претходните студии кои се методолошки-ориентирани и ограничени на областа на истражувана PES во непосредна близина на точката која одговара на еден конформер, која е соодветна да овозможи нејзино користење при спектроскопски и динамички испитувања на глицинот во биохемијата и астрохемијата. Покрај испитувањата на глицин како единечна молекула, протониран или во неутрална форма со IRMPD и изведени основни теоретски пресметки во хармониска апроксимација со DFT базирани методи, IRMPD како експериментална техника е искористена за проучување на димер на глицинот и пептид изграден од три глицински молекули. Во двете истражувања се испитуваат конформациите и претпочитаните структурни конформери на пептидите на глицинот. Во истражувањето на Yatsyna V. et al. каде имаме неутрален, односно не-протониран, димер на глицин за добивање на



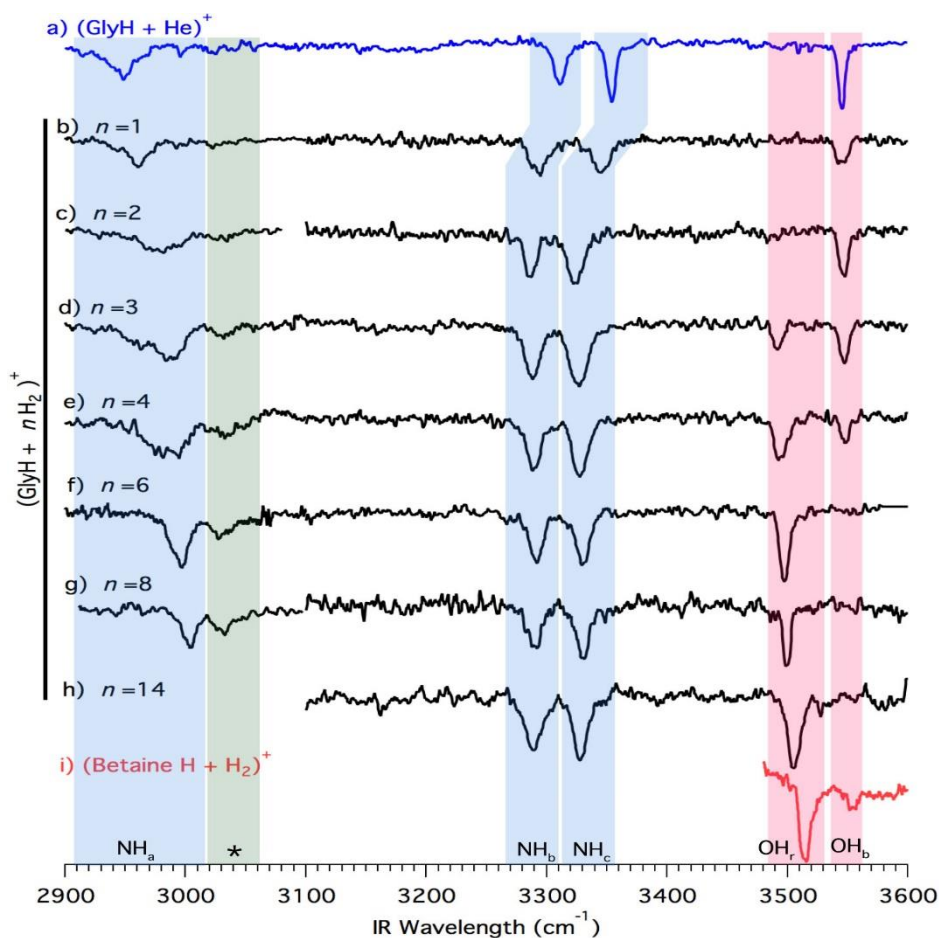
Слика 1. Модел на молекула на: а) протониран бетаин и б) протониран глицин (претставени со најстабилните конформери)

продлабочен увид и поддршка на експериментално добиените спектри направен е обид да се пресметаат хармониските и анхармониските вибрациски нивоа со DFT базирани методи со разумна побарување на компјутациони ресурси и прецизност. Дополнително за идентификација на водородното сврзување се искористени Бадеровата анализа и анализа на нековалентни интеракции (NCI) (20). Додека пак Fischer K. C. et al. со употреба на IRMPD се фокусираат на конформационите промени кои ги предизвикува солватацијата на протонирани трипептид на глицинот, со цел добивање на податоци и увид во што се случува кога пептид ќе биде солватиран во даден растворувач или ќе се најде во биолошки релевантен медиум, односно поточно како водородното сврзување може да влијае на структурата на пептидите. Тука повторно се направени пресметки со

користење на DFT базирани методи само во хармониска апроксимација и е искористен емпириски фактор за скалирање на резултатите и обид за усогласеност на пресметките со експерименталните податоци (21).

Истражувањето на нашата група е продолжување на работата на Томас Р. Ризо (Thomas R. Rizzo) и неговата група објавено во статијата „**Molecular hydrogen messengers can lead to structural infidelity: A cautionary tale of protonated glycine**“ каде со употреба на IRMPD добиени се вибрациски спектри за протониран глицин и бетаин, означени со атом на хелиум или пак со водородни молекули (од 1 до 14). Истовремено е спроведена теориска анализа, односно компјутерски пресметки со DFT базирани методи, како и методи базирани на теоријата на пертурбации од втор ред за системи од повеќе честички, вклучувајќи само двојна хармониска апроксимација. Структурите со минимална енергија се лоцирани со употреба на техниката на градиентна оптимизација врз основа на енергиите пресметани со MP2 (Møller-Plesset perturbation theory) нивото на теорија, т.е. Молер-Плесетовата теорија на пертурбации од втор ред, користејќи корелационо-конзистентен базисен сет aug-cc-pvdz, кој е од трипл-зета тип, а содржи и дифузни функции со програмскиот пакет Гаусиан 09 (Gaussian 09).

Најважните експериментални резултати се прикажани на сликата 2, која е преземена од трудот на Томас Р. Ризо и неговата група. Од IR вибрациските спектри може да се увиди дека при означување со еден атом на хелиум или една молекула на



Слика 2. Експериментални IRMPD вибрациски спектри на протониран глицин, означен со n молекули на водород и со еден атом на хелиум. На последната крива е прикажан вибрацискиот спектар на протониран бетаин означен со една молекула водород.

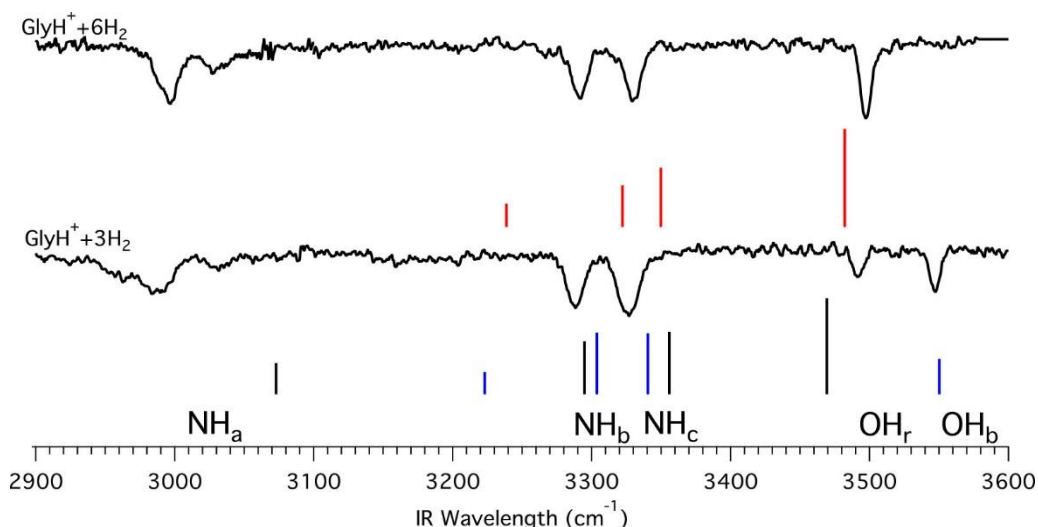
водород и двата предизвикуваат промена во NH вибрациите, молекулата на водород во далеку поголема мера, но ниту еден не влијае на OH вибрационата лента. Појавувањето на втора OH вибрациона лента, поместена „кон црвено“ за 55 cm^{-1} во однос на онаа која не е пертурбирана, се јавува по означување со три или повеќе водородни молекули, а оваа лента останува единствена OH вибрациона лента во спектарот кога шест или повеќе водородни молекули се прикачени на протонираниот глицин. Добиениот IR спектар на бетаин и теорискиот пристап укажуваат дека втората OH лента во спектарот се јавува како резултат на интеракција на молекулата на водород и водородниот атом од неутралната карбоксилна група. Сето ова ни дава увид во постоење на два присутни изомера: еден позастапен изомер (H_3A кога $n=3$) во кој молекулата на водород стапува во интеракција со водородниот атом од карбоксилната група (далеку од местото на полнежот) и еден помалку застапен (H_3B кога $n=3$) во кој молекулата на водород стапува во интеракција со кватернерниот азотен атом. Детален преглед на вибрациските фреквенции кои се јавуваат е даден во Табела 1, која е преземена од овој труд.

Табела 1. Вибрациски фреквенции кои се јавуваат во IR спектарот на протониран глицин (означен со еден атом на хелиум или n молекули на водород) и протониран бетаин (означен со една молекула на водород).

		NH_a	*	NH_b	NH_c	OH_f	OH_b
	$(\text{Gly H} + \text{He})^+$	2946		3311	3355		3546
$(\text{Gly H} + n\text{H}_2)^+$	$n = 1$	2960		3204	3344		3546
	$n = 2$	2979		3286	3323		3546
	$n = 3$	~ 2988	3030	3288	3325	3491	3546
	$n = 4$	~ 2993	3030	2390	3327	3493	3546
	$n = 6$	2995	3030	3292	3331	3497	
	$n = 8$	3003	3030	3292	3331	3499	
	$n = 14$	...	...	3290	3297	3505	
	$(\text{Betaine H} + \text{H}_2)^+$	...	...	...	...	3514	

Во овој труд теориските пресметки иако се во разумна согласност со експериментално добиените вредности. Добиените вредности се скалирани за константен емпириски фактор 0.960 за да пресметаната вибрациона фреквенција на слободната OH група кај протонираниот глицин означен со еден хелиумов атом е во согласност со соодветната експериментална вредност добиена од IRPD спектарот на истиот јон. Овој скаларен фактор е искористен за сите пресметки кои се направени. Сите добиени резултати од овие пресметки се во разумна согласност со експериментално добиените вредности, прикажани на слика 3 и табела 2 кои се преземени од овој труд.

Бидејќи глициноот има вибрациски движења со релативно голема амплитуда, само двојната хармониска апроксимација не е најсоодветна и доволна за егзактно објаснување на промените во спектарот кои се забележани во експериментот. Осцилаторот од интерес, со изразено анхармониско однесување, е хидроксилната група во глицин и бетаин кога се означени со една молекула на водород од страната на хидроксилната група. Оваа интеракција на молекулата на водород со хидроксилната група влијае на вибрациските фреквенции на осцилаторот и истиот покажува анхармониско однесување. Поради ова се пристапува кон анхармониски третман во теориските пресметки на осцилаторот од интерес.



Слика 3. Споредба на експериментално и теоретски добиените резултати за NH и OH вибрациите на глицин означен со n молекули на водород, каде n изнесува 3 и 6. Симулираниот IR спектар е прикажан со црни вертикални линии за NH_a , со сини вертикални линии за NH_b и со црвени вертикални линии глициноот означен со 6 молекули на водород.

Во овој труд целта е да се даде продлабочена и егзактна теоретска интерпретација на означувањето на протониран бетаин со водородна молекула (betaineH^{+}) во парна фаза. За да се избегне каква било двосмисленост или нејаснотии во интерпретацијата на податоците од покомплесните системи, како протониран глицин и други аминокиселини и пептиди, корисно е да се земе предвид означување на аналог на протонираниот глицин во кој сите водородни атоми од amino групата се заменети со метилни групи – бетаин (5). За таа цел се преминува од хармониската апроксимација

Табела 2. OH и NH вибрациски фреквенции кои се јавуваат во IR спектарот на протониран глицин означен со 3 ($n=3$) или 6 ($n=6$) молекули на водород. Споредба помеѓу експериментално и теоретски добиените вредности за брановите должини.

Bands	Experiment with $n = 3$	Theory with $n = 3$		Experiment with $n = 6$	Theory with $n = 6$
		H3_A	H3_B		
NH_a	~2988	3072	3223	2995	3239
NH_b	3288	3295	3304	3292	3322
NH_c	3325	3355	3340	3331	3350
OH_r	3491	3470	...	3499	3482
OH_b	3546	...	3350		

како пристап на пресметување кон прецизно пресметување на анхармониски вибрациски фреквенции и поместувања за дадениот систем, кои ќе можат да бидат директно споредени со експерименталните податоци. Со детална и продлабочена анализа на перформансите на различни методи базирани на теоријата за функционал од електронската густина искористени во дадениот контекст, ги потенцираме и истакнуваме нивните системски грешки и недостатоци и севкупниот ефект на

вклучувањето на дисперзии како и изменско-корелациони функционали со коригирано поведение на големи растојанија кои се во широка употреба. Проблемот е препознаен и увидени се навистина системски недостатоци својствени за широко употребуваните DFT базирани методи (16,17,22), но не е дадено продлабочено теоретско објаснување и увид во она што точно се случува.

Истовремено основните сили кои се дел од механизмот и го овозможуваат означувањето на протонираниот бетаин со молекула на водород не се доволно и соодветно објаснети. Навидум на прв поглед може да се претпостави дека поларизацијата на молекуларниот водород од полнежот на betaineH(+) може да овозможи услови во кои дипол-индуцираниот диполен момент ќе биде одговорен за севкупната стабилизација на димерот. Дипол-квадрипол и квадрипол-квадрипол интеракциите потенцијално може да обезбедат стабилизација исто така. Сепак, прашањето дали врската меѓу протонираниот бетаин и H₂ е од чиста електростатска природа или има и друг физички значаен механизам кој има учество во процесот на формирање на димерот сè уште не е разгледано и решено. Формирањето на овој димер се манифестира со мало, но незанемарливо поместување „кон црвено“ на брановата должина на лентата која одговара на фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ премин на О-Н истегнувачкиот вибрационен хромофор позициониран на betaine(+) делот од димерот. Оваа карактеристика е тема на претпазливата приказна на Ризо и неговите соработници во нивната експериментална IRMPD студија на овој систем (5). Означувањето со молекуларен водород може да не предизвика изменување на вибрационото силово поле на означената молекула. Поради тоа во оваа студија ќе биде направена и претставена продлабочена теоретска анализа на електронската густина на сите можни означени структури на протонираниот бетаин (betaineH(+)) со молекуларен водород со користење на Бадеровата анализа (23), анализа на природни сврзувачки орбитали (NBO) (24,25) и анализа на нековалентни интеракции (NCI) (26). Исто така О-Н вибрацискиот потенцијал ќе биде анализиран со анализа на природни сврзувачки орбитали со елиминирање на поединечни матрични елементи, пертурбација со поле од точкести полнежи (CFP) пристапот (27) како и анализа на енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација (28,29). Овие анализи со овозможување на продлабочен увид во уделот на силите кои се задолжени за поместувањето на брановата должина на лентата „кон црвено“ при оваа нековалентна интеракција, ни овозможуваат да заклучиме дека молекуларниот водород може да се однесува како протон акцептор при водородно сврзување. Како резултат на тоа, ситуацијата кога протонираниот бетаин е означен од страна на ОН групата, со протонот насочен кон центарот на Н-Н s-електронската густина на врската, одговара на една од најслабите водородни врски (веројатно најслабата) која е до сега опишана во литературата.

Дополнително ќе бидат направени динамичките пресметки при кои ќе бидат изведени серија статистичко-физички симулации при конечни температури, кои одговараат на условите во кои експериментите се изведуваат во реалноста. Методологијата ќе се состои од повеќе чекори. Во првата фаза ќе бидат изведени on-the-fly молекуларно-динамички симулации на Борн-Опенхајмеровските хиперповршини на потенцијалната енергија на изучуваните слободни молекули, како и молекули означени со молекуларни пренесувачи на информации, како и on-the-fly молекуларно-динамички симулации на споменатите системи со примена на техниката на пропагација на атомски-центрираната матрица на густина. Ќе бидат генерирани поголем број траектории за секој изучуван систем, применувајќи различни случајно избрани почетни услови.

Пресметаните молекуларно динамички траектории ќе бидат обработени во рамките на формализмот на временски корелациони функции на брзините како и на диполните моменти. Спектралниот одговор на системот ќе биде пресметан по пат на брза Фуриева трансформација на автокорелационите функции. Исто така, за егзактна асигнација на сигналите добиени врз основа на анализата на молекуларно-динамичките траектории, ќе биде имплементиран и формализмот на парцијални автокорелациони функции на единечна вибрациона координата.

Следствено, со соодветна математичка обработка на генерираните траектории, ќе бидат пресметани целокупните спектрограми при конечна температура, кои инхерентно ги содржат ефектите поради анахармоничност на движењата. Методите на напредна математичка обработка на податоци ќе вклучуваат и брза Фуриева трансформација во куси временски интервали како и Вејвлет трансформации.

Досега во литературата не е употребен анахармониски пристап за егзактна и соодветна интерпретација на спектарот на глицин добиен со IRMPD и спектралните промени кои се воочени во експериментот. Со овој пристап и методите кои ќе бидат развиени се очекува да се добие продлабочен увид во реалната, физички значајна согласност помеѓу теоријата и експериментот, со што ќе се зголеми предиктивната моќ на теориските пристапи, а ќе се добие и увид во природата на енергетските нивои вклучени во процесите и феномените за кои станува збор.

2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

2.1 Теоретска методологија и компјутациони детали

2.1.1 Општа компјутациона методологија за статички пристап

Хиперповршините на потенцијална енергија (PES) на слободен протониран бетаин (понатака во текстот како betaine(+)) како и за betaineH(+) комплексот со една молекула на H_2 се темелно истражени на неколку нивоа на теорија користејќи го алгоритмот за градиентна оптимизација на Шлегел (Schlegel's gradient optimization algorithm) (30). Дополнително од стандардните PES, исто така се истражени PES кои се counterpoise коригирани на некои од теоретските нивоа. Counterpoise корекцијата е направена во секој чекор од оптимизацијата со методот на Бојс-Бернарди (Boys-Bernardi) (31). Употребените нивоа на теорија ги вклучуваат следниве DFT базирани методи со комбинација на изменско-корелациони функционали со коригирано поведение на големи растојанија, со или без вклучување на дисперзионите корекции: трипараметарскиот адијабатски поврзан изменски функционал (Becke's three-parameter adiabatic connection exchange functional (B3)) со Ли-Јанг-Пар (Lee-Yang-Parr (LYP)) корелационен функционал – B3-LYP (32,33), како и коригираната за интеракции на далечина верзија на B3LYP со Кулоновскиот атенуирачки метод (the Coulomb-attenuating method) развиен од групата на Хенди (Handy) (CAM-B3LYP) [34], коригираната за дисперзии сили верзија на овие два функционала со D3 верзијата за коригирање на Грими (Grimme) со Беке-Џонсон (Becke-Johnson) придушување (34) (B3LYP-GD3BJ и CAM-B3LYP-GD3BJ). Исто така го земавме предвид и функционалот LC- ω PBE со коригирано поведение на големи растојанија (35) како уште еден пример од оваа класа (заедно со CAM-B3LYP), кој е всушност препорачаната верзија на LC- ω PBE функционалот (36) и функционалот на групата на Хенди HCTH/407 градиент-коригиран функционал (37,38), кој е развиен и дизајниран токму за нековалентни интермолекуларни интеракции. Целта е внимателно следење на влијанието на различни аспекти од карактеристиките на изменско-корелационите функционали на пресметуваните параметри. Покрај DFT базирани методи во ова истражување се исто така вклучени и двојно-хибридни методи, комбинација на Хартри-Фокова (HF) размена со како Молер-Плесетовата теорија на пертурбации од втор ред (MP2) корелација со DFT делот. Тука се вклучени B2PLYP методот во комбинација со D3 верзијата за коригирање на Grimme со Becke-Johnson придушување (34,39) (B2PLYP-D3), како и mPW2PLYP (39). Како последен метод е употребена Молер-Плесетовата теорија на пертурбации (40), со корекции од втор ред (MP2).

Искористен е базисниот сет aug-cc-PVTZ [42] за експанзија на орбиталите за решавање на Кох-Шемовите (Kohn-Sham) равенки. Користена е „ултафина“ (99,590) мрежа на точки која опфаќа 99 радијални и 590 аголни интеграциони точки) за нумеричката интеграција во сите DFT пресметки. Дополнително, само за споредба, направени се истите пресметки со таканаречениот density functional tight binding пристап (DFTB). Поточно, употребена е DFTB верзијата со аналитичко пресметување на релевантните матрични елементи (DFTB-A) (41).

Интеракциските енергии за лоцираните вистински минимуми за сите испитувани PES на системот од интерес се евалуирани со експлицитно земање предвид на релевантноста на деформационата енергија, следејќи го елаборираниот пристап на Ксантеас (Xhanteas) (42). Следејќи го оригиналното означување од референцата (42) $E_G^\sigma(M)$ ја означува електронската енергија на молекулата M со геометрија G , пресметана со базисен сет s . Енергијата на интеракција за димерот AB е дадено со:

$$\Delta E = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B) \quad (1)$$

Многу почесто, енергијата на интеракција е изразена како „вертикална“ вредност, односно вредноста на електронската енергија е пресметана за мономерите деформирани во границите на димер геометриите:

$$\Delta E' = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\beta}(B) \quad (2)$$

Целосно counterpoise коригираната енергија на интеракција на димерот е дадена со:

$$\Delta E(\text{fCP}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) \quad (3)$$

Така суперпозициската грешка на базисниот сет може да биде изразена како:

$$\text{BSSE} = \Delta E(\text{fCP}) - \Delta E' \quad (4)$$

Земајќи ги предвид деформационите енергии на мономерите и избегнувајќи го недостатокот дека (1) и (3) не конвергираат до иста вредност до опсегот на целиот базисен сет, најдобар начин да се изрази counterpoise-коригираната енергија на интеракција е:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) + E_{\text{rel}}^{\alpha}(A) + E_{\text{rel}}^{\beta}(B) \quad (5)$$

Каде E_{rel} -s ја означува енергијата на релаксација на мономерот, дадена со:

$$E_{\text{rel}}^{\alpha}(A) = E_{AB}^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha}(A) \quad (6)$$

$$E_{\text{rel}}^{\beta}(B) = E_{AB}^{\beta}(B) - E_B^{\beta}(B) \quad (7)$$

Ова ни овозможува да ја трансформираме (5) како:

$$\Delta E(\text{BSSE}) = \Delta E - [E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_A^{\alpha}(A)] - [E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) - E_B^{\beta}(B)] \quad (8)$$

Изразите во заградите во (8) имаат тенденција да добијат вредност нула при зголемување на базисните сетови a и b кон опсегот на целосниот базисен сет (CBS) и поради тоа $\Delta E(\text{BSSE})$ конвергира до истиот резултат со ΔE во опсегот на CBS.

2.1.2 Теориска методологија за пресметување на анхармониски вибрациски фреквенции – статички пристап

За пресметување на анхармониските вибрациски потенцијали на О-Н вибрацискиот мод за betaine(+) и betainH(+) означен со молекула на водород употребен е следниот пристап.

Пред да започнеме со анхармонискиот третман на осцилаторот, направено е истражување на хиперповршините на потенцијална енергија (PES – potential energy surface) на испитуваните системи користејќи ги претходно споменатите нивоа на теорија. Геометриската оптимизација и истражувањето на PES се направени со алгоритмот за градиентна оптимизација на Шлегел (Schlegel's gradient optimization algorithm). Карактерот на лоцираните стационарни точки на PES потоа е испитуван со аналитички пресметки на Хесијанови матрици. Отсуството на негативни сопствени вредности на Хесијанот укажува дека сме го пронашле вистинскиот минимум на PES.

Истовремено со дијагонализација на масено-пренормираните Хесијани се пресметани хармониските вибрациски фреквенции.

За пресметување на анхармониските вибрациски потенцијали на О-Н вибрацискиот мод, кој е локализиран и изолиран од сите останати интра-и интермолекуларни модови, генериравме серија на конфигурации во кои позициите на сите атоми и центарот на маса на осцилаторот О-Н се фиксни, додека само атомите О и Н од осцилаторот се движат во спротивен правец еден од друг, во согласност со равенките на движење:

$$\dot{\vec{r}}(\text{O}) = \frac{m_{\text{H}}}{m} \cdot \dot{\vec{r}} \quad (9)$$

$$\dot{\vec{r}}(\text{H}) = \frac{m_{\text{O}}}{m} \cdot \dot{\vec{r}} \quad (10)$$

каде:

$$\vec{r} = \vec{r}(\text{H}) - \vec{r}(\text{O}) \quad (11)$$

Потоа се направени 20 поединечни пресметки на енергијата, за секоја од генерираните конфигурации. Во овие 20 поединечни пресметки се прави варирање на растојанието помеѓу О и Н, од 0,7 Å до 1,65 Å, за секој од осцилаторите земени предвид. Откако ќе се завршат пресметките ги добиваме кривите на вибрациона потенцијална енергија:

$$V = f(r_{\text{OH}}) \quad (12)$$

Врз основа на добиените вибрациски потенцијали, вибрационата Шредингерава равенка:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (13)$$

е решавана со методот на Нумеров, односно по пат на дискретизација на сите диференцијални оператори во вибрацискиот Хамилтонијан.

За евалуација на влијанието врз дисторзијата на геометријата на betaine(+) мономерот индуцирана од интеракцијата со молекуларниот водород на О-Н вибрационата фреквенција и поместувањето на фреквенцијата, пресметани се и О-Н вибрациските потенцијали и последователно решена е вибрационата Шредингерава равенка за дисторзирана betaine(+) молекула во геометријата на димерот со отстранување на водородниот мономер од димерот.

2.1.3 Анализа на вибрацискиот потенцијал со пертурбација со поле од точкести полнежи

За дополнителен увид во силите кои се задолжени за увиденото „кон црвено“ поместување на О-Н вибрационата фреквенција и соодветните импликации за типот на нековалентната интеракција која се случува, направена е анализа на вибрацискиот потенцијал со пертурбација со поле од точкести полнежи на О-Н вибрацискиот потенцијал (CFP) (27). CFP методата се состои од следните чекори. Прво, распределбата на полнежот во H₂ под влијание на протонираниот betaineH(+) мономер, во геометрија која соодветствува на минимумот на PES пресметан со HCTH/aug-cc-pVTZ, е пресметана со приспособување на атом-центричните точкести полнежи до електростатскиот потенцијал одбран со CHELPG алгоритмот за одбирање. Последователно О-Н вибрацискиот потенцијал на протонираниот betaineH(+) во поле

генерирано од систем на двата точкести полнежи е пресметан соодветно на истиот начин како за претставување на целосната бранова функција за двете мономерни единици во состав на димерот. Резултантната вибрациона Шредингерава равенка е решавана за овој случај повторно со методот на Нумеров.

2.1.4 Анализа на природни сврзувачки орбитали со елиминирање на поединечни матрични елементи

За добивање на дополнителен, во некои аспекти и продлабочен физички-значаен увид во силите кои се задолжени за поместувањето на О-Н вибрационата фреквенција на betainH(+) катјонот означен со неутрална молекула на водород, направена е дополнително анализа на природни сврзувачки орбитали (NBO) со елиминирање на поединечни матрични елементи за секоја точка од вибрацискиот потенцијал $V(r_{OH})$. За секоја точка од серијата, прво се решавани Кох-Шемовите (KS) равенки на HCTH/aug-ss-pVTZ ниво на теорија. Во конвергираните KS аналози на Фоковата матрица, последователно сите матрични елементи кои соодветствуваат на интермолекуларен трансфер на полнеж (CT) со форма:

$$\langle \psi_{betaine(+)}^{donor} | \hat{F} | \psi_{H_2}^{acceptor} \rangle \quad (14)$$

како и

$$\langle \psi_{H_2}^{donor} | \hat{F} | \psi_{betaine(+)}^{acceptor} \rangle \quad (15)$$

се наместени да бидат нула и со дијагонализација на новата добиена Фокова матрица е добиен нов матрикс на густина кој последователно е поминат низ само еден SCF чекор. На овој начин се елиминира целосно сета интермолекуларна делокализација на електронската густина која може да се случи во правец од густо населените орбитали кон оние со ниска населеност во мономерите кои се дел од димерот. На овој начин можеме да го испитуваме вибрацискиот О-Н мод без можност за трансфер на полнеж помеѓу betaineH(+) и водородната молекула, во двете насоки.

2.1.5 Анализа на енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација на вибрацискиот потенцијал

Дополнително објаснување на физичките сили кои се задолжени за поместувањето на О-Н вибрационата фреквенција во испитуваниот димер со слаба врска на интеракција, спроведена е анализа на енергетска декомпозиција на апсолутно локализирани молекуларни орбитали од втора генерација (ALMO-EDA 2) во секоја точка од вибрацискиот потенцијал на О-Н. Во декомпозициската шема (алгоритам?) на ALMO-EDA 2, интермолекуларната енергија на интеракција ΔE_{int} (дефинирана како разлика помеѓу целосната енергија на комплексот E_{full} и сума на енергиите на фрагментите $\sum \Delta E_{f,i}$) е претставена како сума од дисперзијата (ΔE_{disp}), Паулиевата енергија на одбивање (ΔE_{Pauli}), перманентна електростатика (ΔE_{elec}), поларизацијата (ΔE_{pol}) и трансферот на полнеж (ΔE_{ct}):

$$\Delta E_{int} = E_{full} - \sum_i \Delta E_{f,i} = \Delta E_{disp} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elec} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{ct} \quad (16)$$

Овој пристап е варијабилан и е базиран на валидна антисиметрична електронска бранова функција за добивање на придонесот на секоја од поединечните компоненти во (16). Алгоритамот вклучува Кох-Шемови густини со една детерминанта. Покрај дескриптивна, резултатите кои се добиваат со оваа анализа имаат јасно физичко

значење, соодветен предзнак и асимптотско поведение, како и физички значаен комплетен базисен сет со соодветен лимит. Целосните и точни изрази преку кои секоја од компонентите во (16) е пресметана се дадени во референците (28,29).

2.2 Општа компјутациона методологија за динамички пристап

2.2.1 Шредингеровата равенка

Секој пресметковен пристап за проучување на својствата на молекуларните системи е нужно базиран на равенката на Шредингер (43), која ја опишува динамиката во нерелативистичката квантна механика. Општата форма на временски зависната Шредингеровата равенка во нотација на Дирак гласи:

$$\mathcal{H}|\Phi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle \quad (26)$$

Каде $\mathcal{H}$ е Хамилтонијанот и $|\Phi(t)\rangle$ е вектор на состојбата во Хилбертовиот простор на сите можни квантни состојби на конкретниот систем. Ако Хамилтонијанот не зависи експлицитно од времето t и $|\Phi(t)\rangle$ е стационарна состојба, временската независност може да се оддели со претпоставката

$$|\Phi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)|\Psi\rangle \quad (27)$$

каде $|\Psi\rangle$ е сопствена функција на $\mathcal{H}$, што ја задоволува временски независната Шредингеровата равенка

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (28)$$

со сопствената вредност (eigenvalue) на енергијата E .

Во молекуларен систем составен од N електрони и M јадра, Хамилтонијанот најчесто е избран така да ја вклучува кинетичката енергија на електроните $\mathcal{T}_e$, кинетичката енергија на јадрата $\mathcal{T}_n$, Кулоновото одбивање помеѓу електроните $\mathcal{V}_{ee}$, Кулоново привлекување меѓу јадрата и електроните $\mathcal{V}_{ne}$ и Кулоновото одбивање меѓу јадрата $\mathcal{V}_{nn}$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ne} + \mathcal{V}_{nn} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{M=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right) \quad (29)$$

Во оваа равенка M_A и Z_A ги означуваат масата и атомскиот број на јадрото A соодветно, додека пак $r_{ij} = |r_i - r_j|$, $r_{iA} = |r_i - R_A|$ и $r_{AB} = |R_A - R_B|$ ги претставуваат соодветните растојанија помеѓу електроните и јадрата. Координатите на електронот i и јадрото A се дадени со r_i и R_A соодветно.

Движењата на јадрата и електроните може да бидат одделени со Борн-Опенхајмеровската апроксимација (44). Целосната молекулска бранова функција $\Psi(r, R)$, која зависи од координатите на електроните $r = \{r_i\}$ и координатите на јадрата $R = \{R_i\}$ може да се запише во обликот:

$$\Psi(r, R) = \sum_{k=0}^{\infty} \psi_k(r; R) \chi_k(R) \quad (30)$$

каде електронските бранови функции $\psi_k(r; R)$ се претпоставува дека формираат комплетен сет на сопствени функции од електронскиот Хамилтонијан $\mathcal{H}_e = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ne}$ и ја задоволува за јадра R со фиксна позиција, електронската Шредингеровата равенка

$$\mathcal{H}_e \psi_k(r; R) = E_k(R) \psi_k(r; R) \quad (31)$$

каде со $E_k(R)$ е означена енергијата на електроните. Брановата функција на јадрата $\chi_k(R)$ може да биде земена предвид како коефициент во развојот (31) која зависи од положбата на јадрата. Со употреба на претпоставката за временски независната Шредингеровата равенка (28) и молекулскиот Хамилтонијан (29) и вклучување на електронските координати се доаѓа до сет од неколку спрегнати равенки

$$\left(-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_k(R) \right) \chi_k(R) + \sum_{l=0}^{\infty} C_{kl} \chi_l(R) = \varepsilon_k \chi_k(R) \quad (32)$$

со енергија ε_k и операторот на спрегање

$$C_{kl} = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \langle \psi_k(r; R) | \nabla_A^2 | \psi_l(r; R) \rangle_r - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \langle \psi_k(r; R) | \nabla_A | \psi_l(r; R) \rangle_r \nabla_A. \quad (33)$$

Со Борн-Опенхајмеровската апроксимација, сите изрази на спрегањето се занемарени, што резултира со Шредингеровата равенка на јадрениот потсистем

$$\left(-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_k(R) \right) \chi_k(R) = \varepsilon_k \chi_k(R) \quad (34)$$

Ова практично значи да се претпостави дека градиентите на електронската бранова функција долж координатите на јадрото во равенката (33) исчезнуваат, така што на електронската бранова функција има влијание само позицијата на јадрото но не и неговиот импулс, т.е. јадрото се движи без да се промени квантната состојба на електроните. Ова е вообичаено оправдано ако нивоите на електронските состојби се доволно енергетски одделени. Сепак, апроксимацијата е нарушена доколку две површини на потенцијална енергија се доближат доволно блиску.

Со разделување на движењето на електроните и јадрата, Шредингеровата равенка е поделена во два индивидуални проблеми. За секоја јадрена конфигурација R , енергијата на електроните $E_k(R)$ може да биде пресметана со решавање на Шредингеровата равенка (31). Ова ја дефинира површината на потенцијална енергија на која јадрата се однесуваат во согласност со Шредингеровата равенка за јадрата (34). Вообичаен метод за решавање на електронската Шредингеровата равенка е со теоријата за функционал од електронската густина (DFT).

2.2.2 Молекуларна динамика

Со Борн-Опенхајмеровската апроксимација, јадрата се однесуваат според Шредингеровата равенка за јадра, во нејзината временски независна форма дадена со равенката (34). Временски зависната форма е

$$\left(-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_k(R) \right) \chi_k(R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(R, t) \quad (35)$$

За едноставни случаи, како што е хармониски осцилатор, оваа равенка може да биде решена аналитички. За поголеми системи може да биде поедноставена со воведување на апроксимација дека јадрата се класични материјални точки. За оваа цел, комплексната бранова функција за јадра е реформулирана како:

$$\chi_k(R, t) = B_k(R, t) \exp\left(i \frac{S_k(R, t)}{\hbar}\right) \quad (36)$$

со реални функции $B_k(R, t)$ (амплитуда) и $S_k(R, t)$ (фаза). Ако оваа претпоставка ја вклучиме во равенката (35) и ги разделиме реалниот и имагинарниот дел се добиваат две спрегнати равенки за амплитуда и фаза:

$$\frac{\partial}{\partial t} B_k(R, t) + \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \left(\nabla_A B_k(R, t) \nabla_A S_k(R, t) + \frac{1}{2} B_k(R, t) \nabla_A^2 S_k(R, t) \right) = 0 \quad (37)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} S_k(R, t) + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(\nabla_A S_k(R, t) \right)^2 + E_k(R) = \hbar^2 \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \frac{\nabla_A^2 B_k(R, t)}{B_k(R, t)} \quad (38)$$

Равенката (37) може да биде интерпретирана како равенка на континуитет која овозможува запазување на густината на веројатност $|\chi_k(R, t)|^2$. Во равенката (38), десната страна се елиминира во класичниот лимит $\hbar \rightarrow 0$ при што таа станува Хамилтон – Јакобиева равенка од класична механика:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_k(R, t) + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(\nabla_A S_k(R, t) \right)^2 + E_k(R) = \frac{\partial}{\partial t} S_k(R, t) + H_k(R, P) = 0 \quad (39)$$

со импулс $P = \{P_A\}$, $P_A(t) = \nabla_A S_k(R, t)$ и Хамилтонова функција $H_k(R, P) = T(P) + E_k(R)$, каде $T(P)$ е кинетичка енергија. Ова може да биде трансформирано во Њутнова равенка за движење

$$\frac{d}{dt} P_A(t) = M_A \frac{d^2}{dt^2} R_A(t) = -\nabla_A E_k(R(t)) \quad (40)$$

Ова значи дека јадрата се движат во согласност со класичната механика во потенцијалот кој е даден со енергијата на електроните $E_k(R)$, што доведува до следниот предлог метод за проучување на временска пропагација на даден молекуларен систем: јадрата се пропагираат во согласност со равенката (40) и во кое било дадено време t , енергијата на електроните и нејзиниот градиент се добиваат со решавање на временски независната Шредингерова равенка (31) за дадената конфигурација на јадрото $R(t)$. Овој пристап се нарекува Борн-Опенхајмеровска молекуларна динамика (Born-Oppenheimer molecular dynamics – BOMD).

Њутновите равенки на движење (40) вообичаено се решаваат со нумерички методи кои вклучуваат дискретен временски чекор ∇t . Во Верлетовиот алгоритам (Verlet algorithm) (45) јадрените координати се развиваат во Тајлоров ред се до членовите од трет степен:

$$R_A(t + \Delta t) = R_A(t) + \Delta t \frac{d}{dt} R_A(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2}{dt^2} R_A(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3}{dt^3} R_A(t) + O(\Delta t^4) \quad (41)$$

$$R_A(t - \Delta t) = R_A(t) - \Delta t \frac{d}{dt} R_A(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2}{dt^2} R_A(t) - \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3}{dt^3} R_A(t) + O(\Delta t^4) \quad (42)$$

Со комбинирање на овие две равенки и реорганизирање на изразите се добива

$$R_A(t + \Delta t) = 2R_A(t) - R(t - \Delta t) + \frac{1}{M_A} \Delta t^2 F_A(t) + O(\Delta t^4) \quad (43)$$

каде силите $F_A(t) = M_A \ddot{R}(t) = -\nabla_A E_k(R(t))$ се вклучени. Брзината на јадрата $V_A(t) = \dot{R}_A(t)$ се отстранети од овој израз, но често е потребно да се знаат, како на пример за пресметување на кинетичката енергија. Поради тоа е многу попрактично да се искористи формата за брзината достапна во Верлет алгоритмот (46), каде координатите и брзините се дадени со

$$R_A(t + \Delta t) = R_A(t) + \Delta t V_A(t) + \frac{1}{2M_A} \Delta t^2 F_A(t), \quad (44)$$

$$V_A(t + \Delta t) = V_A(t) + \frac{1}{2M_A} \Delta t (F_A(t) + F_A(t + \Delta t)). \quad (45)$$

Може да се покаже дека оваа формулација е еквивалентна на оригиналниот Верлетов метод, но директно ги дава брзините во секој чекор од симулацијата. Целосната BOMD постапка, тргнувајќи од некои почетни координати $R(0)$ и брзина $V(0)$ гласи: Координатите $R(t)$ се користат за пресметување на силата $F(t)$ со решавање на временски независната електронска Шредингерова равенка за дадените координати (пр. со употреба на DFT методи), новите координати $R(t + \Delta t)$ се пресметуваат според равенката (44), кои се користат за да се пресмета на силата $F(t + \Delta t)$ со решавање повторно на електронската Шредингерова равенка, додека брзината $V(t + \Delta t)$ се добива со равенката (45). Оваа процедура се повторува сè додека соодветно голем примерок од јадрениот фазен простор не е истражен.

Бидејќи BOMD е базирана на Њутновите равенки за движење (40) ја зачувува вкупната енергија, се генерира траекторија во микроканонски ансамбл, односно изолиран систем (NVE). При употреба за споредување со реални експерименти, каде вообичаено температурата е контролирана, сепак е посоодветно да се спроведат симулациите во канонски ансамбл или затворен систем. За оваа цел, термостат мора да биде вклучен во симулацијата. Многу чест избор е Ноус-Хувер термостатот (Nosé – Hoover thermostat) (47–49), кој претставува додавање на дополнителен степен на слобода во системот. Оваа компонента следи точно определен потенцијал за да со почетниот број на степени на слобода на системот го истражи NVT ансамблот. За работа на посложени случаи и системи концептот е продлабочен со воведување на серија од Nosé – Hoover термостати (50), каде една „водена бања“ е спрегната со уште една водена бања и сè така до соодветен број на спрегнати во серија термостати.

За еквилибрација на MD симулација, соодветно е да се употреби единечна серија на Nosé – Hoover термостат за секој степен на слобода (масивен термостат). Ова значајно го намалува времето потребно за еквилибрација и помага да се ексцитираат дури и најригидните вибрациски модови кои се слабо спрегнати со сите останати модови на системот, како што е потребно за да се исполни екипартиционата теорема.

2.2.3 Нормални координати

Да претпоставиме дека сите внатрешни движења во молекулата се придржуваат до хармониското поведение. Ова е хармониска апроксимација која најчесто се користи во статичките квантно-хемиски пресметки. Покрај присуството на хармониски потенцијал меѓу сите значајни атомски парови, поединечните атоми вообичаено осцилираат во согласност со линеарна комбинација од повеќе хармониски вибрации кои се спрегнати меѓу себе. Сепак е возможно да се дефинира збир на генерализирани

координати $\{Q\}$, наречени нормални координати, така што осцилирањето долж секоја нормална координата е хармониско, со единствена дефинирана фреквенција ω_Q . Движењето на атомите во MD симулациите е одредено со целосната, анхармониска, функција од потенцијалната енергија на системот. Последователно, концептот на нормални координати не може едноставно да биде пресликан во MD симулациите. Без разлика на ова, повеќе обиди се направени за дефинирање на генерализирани нормални координати, како оние дефинирани од Mathias et al. (51).

Во овој пристап, се составува матрицата од функциите

$$P_{jk}(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle v_j(t) \times v_k(0) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (46)$$

која ја содржи Фуриеовата трансформација на вкрстените корелациони функции од брзините на системот кои се пресметуваат. Елементите на дијагоналата на оваа матрица го даваат спектарот на моќност на системот.

$$S(\omega) = \text{tr} (P_{jk}(\omega)) \quad (47)$$

За целосно хармониски систем во нормални координати, матрицата ќе биде дијагонална. За анхармониски систем, генерализираните нормални координати се дефинирани како збир од координати кои ги минимизираат недијагоналните елементи од P_{ij} .

2.2.4 Хармониски осцилатор

Борн – Опенхајмеровската апроксимација го одделува движењето на електроните од движењето на јадрата во молекуларен систем. Јадрата се движат на $3M$ – димензионална површина на потенцијална енергија којашто е одредена со електронската структура. Во вообичаена стабилна молекула овој потенцијал има соодветен минимум и молекулата врши осцилации околу овој минимум.

Еднодимензионален потенцијал $V(x)$ со минимум во $x = 0$ е земен предвид, каде Тејлоровиот развој околу $x = 0$ е претставен со:

$$V(x) = V(0) + V'(0)x + \frac{1}{2}V''(0)x^2 + \frac{1}{6}V'''(0)x^3 + \dots \quad (48)$$

Првиот израз е константа и потенцијалот секогаш може да биде трансформиран така да ова константно „поместување“ (офсет) исчезне со одбирање на соодветна нулта енергетска точка. Бидејќи потенцијалот има минимум во $x = 0$ и вториот израз е нула. Првиот израз кој не исчезнува е хармонискиот потенцијал е:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (49)$$

каде вториот извод од потенцијалот е определен со силовата константа k . Ова значи дека првата апроксимација на произволниот облик на потенцијалот е даден со (49) во непосредна близина на минимумот. Поконкретно, исто така движењето на јадрата во молекулата може приближно да се опише со мултидимензионален хармониски потенцијал.

Во класичната механика (40), честичка со маса m која се движи во хармонискиот потенцијал (49) ја задоволува диференцијалната равенка

$$m\ddot{x}(t) + kx(t) = 0 \quad (50)$$

Општото решение за оваа диференцијална равенка е

$$x(t) = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \varphi\right) = x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi), \quad (51)$$

каде сопствената фреквенција е дадена со $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Сето ова не доведува до тоа дека честичката изведува хармониска вибрација со константна аголна фреквенција ω_0 . Амплитудата x_0 и фазата φ се одредени со почетните услови.

Во квантната механика (34), соодветната диференцијална Шредингерова равенка гласи

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2\right) \chi_n(x) = \varepsilon_n \chi_n(x) \quad (52)$$

Ако $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ е поставена како во случајот на класичната механика, сопствените функции на квантниот хармониски осцилатор се дадени со

$$\chi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m\omega_0}{\hbar} x^2\right) \quad (53)$$

каде H_n се Ермитовите (Hermite) полиноми

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2). \quad (52)$$

Сопствените вредности на енергијата се

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), n \geq 0. \quad (54)$$

Квантниот хармониски осцилатор може да се наоѓа само во дискретни енергетски состојби со константно растојание помеѓу нивоите $\hbar\omega_0$. Дури и основното ниво има енергија која не е апсолутна нула и не исчезнува, т.е. $\varepsilon_0 = \hbar\omega_0/2$, која се нарекува нулта точка на енергијата.

Двата типа на хармониски осцилатор лесно може да се прошират до мултидимензионалниот случај, бидејќи мултидимензионалниот хармониски потенцијал

$$V(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{k} \mathbf{x} \quad (55)$$

може секогаш да биде запишан како збир од едно-димензионални хармониски потенцијали ако матрицата на силиви константи $\mathbf{k}$ е дијагонална. Ако матрицата на силивата константа $\mathbf{k}$ не е дијагонална, соодветна трансформација во систем со нормални координати потребно е да се направи однапред. Во на овој начин поделен потенцијал, класичниот хармониски осцилатор врши хармониски вибрации (51) долж сите нормални координати. Целосната бранова функција на квантниот хармониски осцилатор е производ на едно-димензионални бранови функции (53) и неговата енергија е сума од едно-димензионалните сопствени вредности на енергијата (55).

2.2.5 Инфрацрвена апсорпција

Јадрата во молекулите вообичаено ги следат законите на квантната механика, така што можат да се наоѓаат само во одредени сопствени состојби со одредена енергија, како што беше дискутирано за хармониската апроксимација на површината на

потенцијална енергија во делот *Хармониски осцилатор*. Промената од една состојба во друга е возможно само со апсорпција или емисија на електромагнетно зрачење, чијашто енергија е еднаква на енергетската разлика помеѓу двете состојби. За вибрациите на јадрата во молекула овие енергетски разлики се обично во опсегот од 10^{-21} J до 10^{-19} J што соодветствува на IR областа на електромагнетниот спектар. Ова не доведува до експерименталната техника IR спектроскопија: супстанција се озрачува со IR зрачење и неговата апсорпција се мери во зависност од неговата енергија. Добиениот спектар содржи ленти на позиции карактеристични за дадената молекуларна структура. За хармониски осцилатор, пример лентата е позиционирана на разликата $\hbar\sqrt{k/m}$ помеѓу две последователни состојби, со тоа нејзината позиција е директно поврзана со силовата константа.

Покрај положбата на лентите, исто така битна карактеристика е интензитетот на истите во IR спектарот. Теоретската вредност може да определена (52) со употреба на Фермиевото златно правило (53,54)

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar} |\langle v_f | \mathcal{H}' | v_i \rangle|^2 \rho_N(v_{fi}), \quad (56)$$

кое ја дава веројатноста на преминот за преминот од состојбата $|v_i\rangle$ во состојбата $|v_f\rangle$ кога пертурбацијата $\mathcal{H}'$ од електромагнетното зрачење со густина на фотонски состојби за фреквентен опсег $\rho_N(v)$ е применета врз системот. Во рамките на диполната апроксимација, пертурбацијата е

$$\langle v_f | \mathcal{H}' | v_i \rangle = -\langle v_f | \bar{\mu}(Q) \times E | v_i \rangle = -\langle v_f | \bar{\mu}(Q) | v_i \rangle \times E_0 \quad (57)$$

каде $\bar{\mu}(Q)$ е молекуларниот диполен момент кој зависи од нормални координати Q скалирани со масата (линијата над ја означува очекуваната вредност за дадените електронски координати) и E е векторот на електричното поле на зрачењето, кој се претпоставува дека е константен долж молекулата со просечна амплитуда E_0 . За евалуација на елементите на премин на матрицата на диполниот момент, транслационите и ротационите степени на слобода се одделени и се зема класичниот просек од сите ротациони состојби. Во рамките на хармониската апроксимација, брановите функции на хармонискиот осцилатор (53) се користат за останатите $g = 3M - 6$ ($g = 3M - 5$ во линеарна молекула) вибрациски степени на слобода. Диполниот момент на молекулата е развиен во Тајлоров ред околу минимумот на површината на потенцијална енергија се до членовите од прв ред:

$$\bar{\mu}(Q) = \bar{\mu}_0 + \int_{k=1}^g \left(\frac{\partial \bar{\mu}(Q)}{\partial Q_k} \right)_0 dQ_k. \quad (58)$$

Со сите овие претпоставки, аналитичките изрази за елементите на матрицата на диполниот момент на премин можат да бидат најдени и интегралниот коефициент за транзицијата од основно ниво до прво ниво на екситација во хармонискиот осцилатор кој одговара на мод k е даден со

$$A_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A\pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \bar{\mu}(Q)}{\partial Q_k} \right)_0^2. \quad (59)$$

Ова укажува дека одредени вибрациски модови се пројавуваат како ленти во IR спектарот на молекулата ако диполниот момент се променува во дадениот мод.

Равенката (59) може да се искористи за добивање на IR спектарот со статички квантно-механички пресметки во рамките на хармониската апроксимација на површината на потенцијална енергија, тука матрицата на втори изводи (Хесијан) на потенцијалната енергија е всушност матрица на силовите константи дадена со (55), оваа матрица се дијагонализира за да се добијат нормалните координати и вибрациските фреквенции и изводите на диполниот момент долж нормалните координати се пресметуваат за добивање на интензитетот на IR лентите во согласност со (59).

2.2.6 Спектри на моќност на хармониски осцилатор

Класичен хармониски осцилатор подложен на идентичен хармониски потенцијал има вибрациски движења со сопствена фреквенција ω_0 еднаква на квантната сопствена фреквенција. Моделот на класичниот хармониски осцилатор може да се користи за да се одреди спектарот на квантен хармониски осцилатор, што укажува на следниов алтернативен метод за процена на вибрациските фреквенции: наместо да се спроведе оптимизација на геометријата и да се пресметува Хесијанот, се извршува симулација на молекуларна динамика со одредено времетраење, а фреквенциите на осцилациите се добиваат од финалната траекторија со помош на Фуриеова трансформација. Спектарот добиен со Фуриеовата трансформација одговара на квантниот вибрационен спектар кога станува збор за хармониските осцилатори.

Пристапот на молекуларна динамика има своја предност којашто се состои во тоа што не бара оптимизација на геометријата. Таквата оптимизација на геометријата секогаш ја ограничува анализата на еден конформационен изомер. За една молекула во гасна фаза, ова често не е голем проблем, бидејќи ограничен број на конформери може да се проучуваат со статички пресметки еден по друг и спектрите можат да бидат соодветно усреднети. Меѓутоа, во течна фаза, површината на потенцијалната енергија обично е прилично „рамна“ долж координатите на интермолекуларната ориентација, со огромен број неодредени минимуми со ниска енергетска бариера. Во овој случај, тешко е да се постигне конвергенција при оптимизација на геометријата, а сеопфатното пребарување за сите минимуми не е изводливо. MD симулациите, од друга страна, лесно можат да извршат проучување на пристапниот конформационски простор и инхерентно обезбедува правилно усреднети просечни спектри.

Иако MD пристапот се чини дека е едноставен, треба да се нагласи дека апсорпциониот спектар на квантен осцилатор и фреквенцијата на класичниот осцилатор се всушност сосема различни физички феномени. Еднаквоста на сопствените фреквенции на класичниот и квантниот хармониски осцилатор е среќна коинциденција на класичната и квантната физика. MD симулациите не се во можност да опишат, на пример, ротациони спектри: Сопствените вредности на енергијата на квантно-механички линеарен ригиден ротор со момент на инерција I се $\epsilon_J = J(J + 1)\hbar^2/(2I)$, така што енергетската разлика на две соседни сопствени состојби е $\Delta\epsilon_J = \epsilon_{J+1} - \epsilon_J = (J + 1)\hbar^2/I$ и спектарот има бесконечно многу ленти на еднакви растојанија од $\hbar^2/I$. Класичниот линеарен ригиден ротор, сепак, не е ограничен на одредена аголна брзина. Неговата ротациона фреквенција е пропорционална на квадратниот корен на неговата енергија, но таа може да земе произволна вредност. Ова значи дека Фуриеовата трансформација на класичната траекторија обезбедува спектар со еден максимум на произволна позиција во изолиран систем (NVE ансамбл) и континуиран спектар во затворен систем (NVT ансамбл). Клучната разлика помеѓу линеарниот ригиден ротор и хармонискиот осцилатор е тоа што вибрационата фреквенција на вториот не зависи од енергијата, туку само амплитудата е одредена со енергијата.

За продлабочен математички увид, еднодимензионален класичен хармониски осцилатор со координата x и сопствена фреквенција ω_0 се зема предвид, неговата траекторија е дадена со

$$x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi), \quad (60)$$

каде x_0 претставува амплитудата и φ е фазата. Амплитудата е поврзана со енергијата, но фазата е единствено условена од почетните услови на MD симулацијата и не е поврзана со сопствените фреквенции. Поради тоа е посакувано да се елиминира фазата како величина, бидејќи ова дополнително ја трансформира траекторијата во рамномерна функција и Фуриеовата трансформација добива реална вредност. За оваа цел се пресметува автокорелационата функција. Општо, автокорелацијата од временски-зависна величина $A(\tau)$ е очекуваната вредност за (τ) од производот на $A^*(\tau)A(\tau + t)$ како функција од временската разлика t . За периодична функција, ова е прикажано со

$$R_A(t) = \langle A^*(\tau)A(\tau + t) \rangle_\tau = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T A^*(\tau)A(\tau + t) d\tau. \quad (61)$$

Ова вклучува добивање на комплексната конјугирана вредност A во одредено време, нејзино множење со вредноста на A по поминато време t и добивање на просечна вредност од сите потенцијални парови на вредности со временска разлика од сите потенцијални парови на вредности со временска разлика од сите потенцијални парови на вредности со временска разлика од t . За хармониски осцилатор (60), автокорелацијата од координата $x(t)$ дава

$$R_x(t) = \frac{1}{2} x_0^2 \cos(\omega_0 t). \quad (62)$$

Косинусната функција со фреквенцијата ω_0 е задржана, но фазата φ е отстранета. Фуриеовата трансформација од овој израз може да биде запишан како

$$\mathcal{F}(R_x)(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_x(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{1}{2} x_0^2 \pi (\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)), \quad (63)$$

каде δ ја означува Дираковата делта распределба. Ова значи дека спектарот е со реални вредности и поседува бесконечно остри ленти при $\omega = \omega_0$ и $\omega = -\omega_0$, така што сопствената вредност од фреквенцијата на осцилаторот може директно да биде отчитана.

Покрај положбата на лентите, спектарот може да даде информации и за интензитетот. Поради карактеристиките на делта распределбата, целосниот интеграл на спектарот е

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(R_x)(\omega) d\omega = \frac{4\pi \langle E_{kin} \rangle}{m\omega_0^2}, \quad (64)$$

Интензитетот е пропорционален на квадратот од амплитудата на осцилаторот, која пак е во врска со енергијата на осцилаторот. При максимална елонгација $x = x_0$, имаме само потенцијална енергија $kx_0^2/2$ и кинетичката енергија станува 0. Во позиција на рамнотежа $x = 0$, потенцијалната енергија е нула, а кинетичката енергија е $kx_0^2/2$. Во просек, кинетичката енергија зазема половина од нејзината максимална вредност, $E_{kin} = \langle kx_0^2/4 \rangle$. Со искористување на дефиницијата за сопствената фреквенција ω_0 ,

амплитудата на осцилаторот е поврзана со просечната кинетичка енергија со изразот $x_0 = \sqrt{4\langle E_{kin} \rangle / m} / \omega_0$ и интегралот на целосниот спектар е

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(R_x)(\omega) d\omega = \frac{4\pi\langle E_{kin} \rangle}{m\omega_0^2}, \quad (65)$$

кој ни покажува дека интензитетот ни дава информација за просечната кинетичка енергија на осцилаторот во MD симулациите. Во микроканонскиот ансамбл (изолиран систем), ова е половина од константната вкупна енергија. Во затворен систем, оваа просечна вредност е поврзана со температурата T со $E_{kin} = k_B T / 2$ за секој степен на слобода во согласност со екипартитионата теорема. Причината зошто интегралот е изразен како просечна кинетичка енергија е бидејќи оваа врска е применлива за анхармониски осцилатори, додека јасна и едноставна поврзаност помеѓу просечната потенцијална енергија и температурата нема.

За општа споредба на MD симулации, несоодветно е интензитетот да зависи од внатрешните карактеристики на осцилаторот, имено масата m и сопствената фреквенција ω_0 . Поради ова, спектарот (63) се множи со $m\omega^2$, со што се добива Спектар скалиран со масата

$$P(\omega) = m\omega^2 \mathcal{F}(R_x)(\omega) = \frac{1}{2} \pi m \omega^2 x_0^2 (\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)) \quad (66)$$

со целосен интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) d\omega = \pi m \omega_0^2 x_0^2 = 4\pi\langle E_{kin} \rangle, \quad (67)$$

кој зависи само од енергијата на осцилаторот $E = 2\langle E_{kin} \rangle$ во изолиран систем или од температурата во затворен систем.

Треба да се спомене дека спектарот на моќност може да биде пресметан од автокорелацијата на брзината $\dot{x}(t) = dx(t)/dt$. Оваа автокорелација е дадена со

$$R_{\dot{x}}(t) = \langle \dot{x}^*(\tau) \dot{x}(\tau + t) \rangle_{\tau} = -\frac{d^2}{dt^2} R_x(t). \quad (68)$$

Бидејќи Фуријеова трансформација од извод на функција претставува Фуријеова трансформација од функцијата помножена со $i\omega$, Фуриевата трансформација од автокорелацијата на брзината ни дава

$$\mathcal{F}(R_{\dot{x}})(\omega) = -i^2 \omega^2 \mathcal{F}(R_x)(\omega) = \omega^2 \mathcal{F}(R_x)(\omega), \quad (69)$$

и масено-нормираниот спектар на моќност може да биде запишан како:

$$P(\omega) = m \mathcal{F}(R_{\dot{x}})(\omega). \quad (70)$$

Концептот за спектар на моќност како Фуријеова трансформација од автокорелација на брзината е познат подолго време во литературата (55–58), иако масено-пренормираниот е понекогаш изоставен. Иако репрезентациите на спектарот на моќност преку координата или пак брзина се формално еквивалентни, искуството покажало дека оној добиен од брзината има свои предности поради бројни причини. Во пракса, спектарот добиен со Фуријеова трансформација секогаш има одредено ниво на шум и множење на спектарот со ω^2 ја подобрува ситуацијата со шумот, особено на високите фреквенции.

Понатака, земањето на автокорелацијата од брзината јасно ја дава врската помеѓу целосниот интеграл на спектарот и просечната кинетичка енергија на осцилаторот.

MD симулациите вообичаено се вршат во тродимензионален простор, така што позициите на атомите се тродимензионални вектори. Во овој случај спектарот на моќност се пресметува со употреба на автокорелацијата од векторите. За временски зависен вектор $A(\tau)$, ова е очекуваната вредност за τ од скаларниот производ $A^*(\tau) \times A(\tau + t)$ како функција од временската разлика t . Поради линеарноста на интегралот, ова е сума од автокорелациите во секоја координата со ортонормална основа. За тродимензионален хармониски осцилатор

$$x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi), \quad (71)$$

што не доведува до автокорелацијата:

$$R_x(t) = \frac{1}{2} x_0^2 \cos(\omega_0 t). \quad (72)$$

Бидејќи x_0^2 е quadriрана вредност од амплитудата, сите изводи од погоре остануваат валидни и спектарот на моќност

$$P(\omega) = m \mathcal{F}(R_x)(\omega) \quad (73)$$

ги содржи истите информации како и во случајот на едно-димензионален осцилатор. За секој атом во MD симулациите спектарот на моќност може да биде пресметан во согласност со равенката (73) користејќи ја соодветната маса m . Целосниот спектар на моќност на системот претставува сума од сите атомски спектри на моќност.

Атомот во дадена молекула е поврзан со повеќе други атоми и поради тоа учествува во осцилирањето на повеќе осцилатори со различни сопствени фреквенции. За еднодимензионална координата ова може да биде запишано како

$$x(t) = \sum_{i=1}^k x_i(t) = \sum_{i=1}^k x_i \cos(\omega_i t + \varphi_i), \quad (74)$$

каде k е бројот на осцилатори и ω_i се меѓусебно различни за секој од осцилаторите. Ако фреквенциите ω_i се цели множители од основната фреквенција, овој израз може да биде дефиниран како Фуриеова експанзија, што овозможува да се опише траекторијата на анхармонискиот осцилатор. Употребата на дефиницијата за автокорелација ни го дава

$$\begin{aligned} R_x(t) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \left(\sum_{i=1}^k x_i \cos(\omega_i \tau + \varphi_i) \right) \left(\sum_{j=1}^k x_j \cos(\omega_j(\tau + t) + \varphi_j) \right) d\tau \\ &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x_i x_j \cos(\omega_i \tau + \varphi_i) \cos(\omega_j(\tau + t) + \varphi_j) dt \\ &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k R_{x_i x_j}(t) \end{aligned} \quad (75)$$

каде вкрстените корелации $R_{x_i x_j}(t)$ се претставени. Општо, вкрстените корелации на две временски-зависни величини $A(\tau)$ и $B(\tau)$ е очекуваната вредност за τ од производот $A^*(\tau)B(\tau + t)$ како функција од временската разлика t :

$$R_{AB}(t) = \langle A^*(\tau)B(\tau + t) \rangle_\tau = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T A^*(\tau)B(\tau + t) d\tau. \quad (76)$$

Евалуацијата на вкрстените корелации $R_{x_i x_j}(t)$ на хармониските вибрации покажува дека тие исчезнуваат кога $\omega_i \neq \omega_j$. Вкупната автокорелација

$$R_x(t) = \sum_{i=1}^k R_{x_i x_j}(t) = \sum_{i=1}^k R_{x_i}(t) = \sum_{i=1}^k \frac{1}{2} x_i^2 \cos(\omega_i t) \quad (77)$$

претставува сума од автокорелациите на секоја од хармониските компоненти. Бидејќи Фуриевата трансформација е линеарна операција, исто така целосниот спектар на моќност е сума од спектрите на моќност на хармониските компоненти, така што има ленти на секоја од хармониските фреквенции ω_i . Вкупниот интеграл од спектарот на моќност е пропорционален на сумата од енергиите на осцилаторите. Во затворен систем, каде температурата ја дава просечната енергија од сите осцилатори, вкупниот интеграл е пропорционален со температурата помножена со бројот на осцилатори. Интегралите од поединечните ленти може да бидат искористени за да се утврди дали симулацијата е урамнотежена. Во овој случај сите осцилатори или вибрациски модови на системот даваат ленти со ист интензитет.

2.2.7 Спектар на моќност од симулации на молекуларна динамика

Во претходниот дел, прикажаниот спектар на моќност од хармониски осцилатор е доколку предвид е земена континуирана функција како траекторија. Во пракса во MD симулациите се употребува дискретен временски чекор Δt и координатите се познати само во дадена временска точка. Дополнително траекторијата е со конечна должина. Во овој случај автокорелацијата мора да биде дефинирана на поинаков начин. Ако $(A_i)_{i=0}^{N-1}$ се вредностите на величината A во N „фрејмови“ од MD симулацијата, каде i е бројот на чекорот, вредноста на автокорелацијата во време $t = n\Delta t$ е дадена со

$$R_A(n\Delta t) = \frac{1}{N-n} \sum_{i=0}^{N-n-1} A_i A_{i+n} \quad \text{каде} \quad n = 0, \dots, N-1. \quad (78)$$

Ова значи да се пресмета производот $A_i A_{i+n}$ од два фрејма кои се n чекори одделени и се зема просекот од сите можни парови од овој тип во траекторијата.

Бидејќи исто така и автокорелацијата е дискретна функција во овој случај, дискретна Фуриева трансформација треба да биде употребена за да се добие спектарот на моќност. Достапни се ефикасни алгоритми за оваа цел кои се познати како „брза Фуриева трансформација“ (59), кои исто така можат да бидат искористени за ефикасно пресметување на автокорелацијата. Употребата на дискретна Фуриева трансформација има одредени импликации врз формата на спектарот. Бидејќи се употребува множество од дискретни податоци со конечна должина, ова ефективно значи да се земе Фуриевата трансформација од основната периодична функција помножена со правоаголна функција. Според конволуционата теорема, множење во временскиот домен е еквивалентно на конволуција во доменот на фреквенцијата, така што спектарот од периодична функција е комбиниран со Фуриевата трансформација од правоаголна функција. Бидејќи второто е sinc функција, спектарот покажува ленти со одредена ширина и бесконечен број на странични лобуси. Многу честа техника за намалување на интензитетот на несаканите странични лобуси е множење на множеството од податоци со функција за аподизација пред да биде употребена Фуриевата трансформација. Има повеќе аподизациони функции кои можат да се најдат во литературата, како Ханова функција (Hann function) дадена со

$$W_n = \cos^2\left(\frac{\pi n}{2(N-1)}\right). \quad (79)$$

Бидејќи вкупниот интеграл од дискретната Фуриеова трансформација на множество од податоци $(A_i)_{i=0}^{N-1}$ зависи само од првата вредност A_0 , множењето со аподизационата функција не влијае врз интегралот сè додека условот $W_0 = 1$ е исполнет. Така, обликот на лентите во спектарот на моќност се изменети, но интегралот на интензитетот на лентите не подлежи на влијанието на аподизационата функција.

Дискретната автокорелација (78) е само апроксимација на континуираната автокорелациона функција (79). За дискретизирана траекторија на хармониски осцилатор

$$A_i = x_0 \cos(i\omega_0 \Delta t + \varphi), \quad (80)$$

може да се покаже дека дискретната автокорелација е:

$$R_A(n\Delta t) = \frac{1}{2} x_0^2 \cos(n\omega_0 \Delta t) + \frac{x_0^2 \cos((N-1)\omega_0 \Delta t + 2\varphi)}{2(N-n) \sin(\omega_0 \Delta t)} \sin((N-n)\omega_0 \Delta t). \quad (81)$$

Покрај првиот член познат од случајот со континуирана автокорелациона функција (62), содржи и член кој дава грешка со комплицирана зависност од должината на траекторијата N , временскиот чекор Δt и фазата φ . Суштинските карактеристики за квалитативна дискусија се пропорционалноста со $1/(N-n)$ и $1/\sin(\omega_0 \Delta t)$, така што $N-n$ и $\sin(\omega_0 \Delta t)$ треба да се зголеми за да се минимизира грешката. За првото ова може да се постигне на два начина: бидејќи N е бројот на чекори во траекторијата, MD симулацијата треба да биде колку што е можно подолга. Дополнително бидејќи n ги нумерира дискретните точки на автокорелацијата, само првиот дел се до одредено ниво на корелација n_{max} треба да биде замен предвид за Фуриеовата трансформација и сè останато треба да биде отфрлено. Сепак, иако резолуцијата на спектарот на моќност може произволно да биде зголемена со „zero padding“, нивото на корелација е единствен параметар кој ја одредува ширината на лентите и со тоа условува колку добро вибрации со слична фреквенција можат да бидат разделени, затоа треба да биде внимателно избрано. Зависноста од $\sin(\omega_0 \Delta t)$ во пракса значи дека спектарот е дисторгиран при многу ниски фреквенции и при фреквенции кои се блиску до лимитот даден со теоремата на Најквист – Шенон (Nyquist – Shannon). Поради тоа потребна е долга траекторија за прецизно детектирање на ниските фреквенции и временскиот чекор секогаш треба да биде избран така да и високите фреквенции се разумно детектирани и испитани. Исто така, вкрстените корелации прикажани со равенката (75) за линеарна комбинација на хармониски осцилатори не исчезнуваат целосно во дискретниот случај, но со две фреквенции ω_A и ω_B тие се пропорционални со $1/(N-n)$ и со $1/((\cos((\omega_A - \omega_B)\Delta t) - 1)(\cos((\omega_A + \omega_B)\Delta t) - 1))$. Слични заклучоци како за автокорелацијата можат да се извлечат и за овие изрази.

За пресметување на спектарот на моќност во преферираната форма со приказ на брзината, потребни се брзините на атомите. Иако софтверските пакети вообичаено овозможуваат да се добијат брзините за време на симулацијата, тие исто така може да се добијат и со приближно пресметување од позициите на атомите добиени од траекторијата. Со избирање на централна конечна разлика од втор ред

$$V_A(i\Delta t) = R_A((i+1)\Delta t) - \frac{R_A((i-1)\Delta t)}{2\Delta t} \quad (82)$$

се добиваат и егзактните брзини ако се користи Верлетовиот алгоритам за брзина при изведување на MD (ова може да биде покажано со искористување на равенките (44) и (45) во равенката (82)).

2.2.8 Преглед на класичен и квантен осцилатор

Општо земено, симулациите за молекуларна динамика кои користат класични честички обезбедуваат приказ на анхармониските ефекти коишто квалитативно се усогласуваат со оние на еквивалентните квантни честички. Ова во принцип би требало да овозможува набљудување на овертонови и комбинирани ленти во спектрите на моќност, но секогаш при целобројни множители или прецизни зборови и разлики на основните бранови броеви. Односите на интензитетот на овие ленти обично добро се усогласуваат со квантниот систем. Во класичните спектри се забележани варијации на интензитетот што произлегуваат од резонанца на Ферми; сепак, ова бара усогласување на брановите броеви помеѓу основната лента и овертонот, што обично е попречено во понатамошните употреби од гореспоменатите поместувања во брановите броеви на овертоновите. Сепак, најголем проблем е зависноста на ефектите од енергијата (или температурата) на симулацијата. Следствено, вообичаено е неизведливо квантитативно да се утврди степенот до кој се инкорпорирани ефектите на анхармоничноста. Сепак, квалитативните сознанија може постојано да се добијат под услов енергијата (или температурата) да не се со мала вредност.

2.2.9 Интензитет на инфрацрвен спектар

Откако ќе се воспостават нормалните модови на молекулата, инфрацрвените интензитети може да се пресметаат со изводите од диполниот момент во однос на нормалните координати. Во симулација на молекуларна динамика, овие изводи не се лесно достапни. Како и да е, алтернативен начин може да се разгледа: Во MD симулација која се наоѓа во рамнотежа сите вибрациски модови се активираат истовремено, така што осцилацијата на диполниот момент содржи во себе придонес од секој вибрационен мод во исто време. Секој од овие придонеси осцилира на фреквенцијата од соодветниот вибрационен мод, што имплицира да се искористи Фуриеова трансформација за да се добие приказ со соодветно разделени фреквенции на овие осцилации. На ист начин како и спектарот на моќност и овој спектар содржи ленти за сите вибрациски фреквенции на молекулата, но тука интензитетот е пропорционален со амплитудата на осцилацијата на диполниот момент на овие фреквенции. Во линеарна апроксимација, интензитетите се пропорционални на изводите од диполниот момент долж нормалните координати, така што со Фуриеовата трансформација се добива IR спектарот на системот.

За подетален математички увид се зема предвид еднодимензионален класичен хармониски осцилатор. Со користење на масено-пренормирана координата $q = \sqrt{m}x$, траекторијата е дадена со

$$q(t) = \sqrt{m}x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi), \quad (83)$$

каде x_0 е амплитудата, ω_0 е сопствената фреквенција и φ е фазата. Диполниот момент μ се претпоставува дека зависи линеарно од координатата, така што Тејлоровиот развој околу рамнотежната положба може да биде скратена по линеарниот член:

$$\mu(q) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 q, \quad (84)$$

каде μ_0 е диполниот момент во рамнотежната состојба. Со внесување на траекторијата за временски зависен диполен момент се добива

$$\mu(t) = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \sqrt{m}x_0 \cos(\omega_0 t + \varphi). \quad (85)$$

За спектарот на моќност, како што веќе е увидено е попрактично да се употреби временскиот извод од координатата отколку на координатата сама по себе. Ако го пресликаме ова на диполниот момент, дополнителна предност е тоа што диполниот момент во рамнотежната состојба кој не дава релевантни информации за IR интензитетите може да се отстрани:

$$\dot{\mu}(t) = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \sqrt{m}\omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi). \quad (86)$$

За да се отстрани и зависноста од почетните услови на MD симулацијата во однос на фазата φ , се пресметува автокорелационата функција:

$$R_{\dot{\mu}}(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0^2 m x_0^2 \omega_0^2 \cos(\omega_0 t). \quad (87)$$

Фуриеовата трансформација од овој израз може да биде запишана како

$$\mathcal{F}(R_{\dot{\mu}})(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{\dot{\mu}}(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0^2 m x_0^2 \omega_0^2 \pi (\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)). \quad (88)$$

Поради карактеристиките на делта распределбата, целосниот интеграл од спектарот е

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(R_{\dot{\mu}})(\omega) d\omega = \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0^2 m x_0^2 \omega_0^2 \pi. \quad (89)$$

Ако се навратиме дека амплитудата е во поврзана со просечната кинетичка енергија со $x_0 = \sqrt{4\langle E_{kin} \rangle / m} / \omega_0$, тогаш добиваме

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(R_{\dot{\mu}})(\omega) d\omega = \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0^2 \times 4\pi \langle E_{kin} \rangle = \left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0^2 \times 2\pi k_B T. \quad (90)$$

Ова ни дава дека интегралот од Фуриеовата трансформација на автокорелацијата од диполниот момент во случај на хармониски осцилатор е пропорционална на просечната кинетичка енергија (или температура) и квадрираниот извод од диполниот момент долж масено-пренормирани координати во рамнотежната положба. Второто е истиот израз како оној кој се појавува во статичка квантна хемија (равенка (59)). Со споредба на овие два изрази се добива следната дефиниција за IR спектар во MD симулации:

$$A(\omega) = \frac{N_A}{24\pi\epsilon_0 c^2 k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{\mu}(\tau) \times \dot{\mu}(\tau + t) \rangle_{\tau} \exp(-i\omega t) dt. \quad (91)$$

Во овој израз, автокорелациониот вектор на диполниот момент е претставен со цел преминување на општиот тродимензионален случај во MD симулациите. Коефициентот пред изразот, за хармониски осцилатор со линеарна зависност од диполниот момент во дадената позиција, осигурува дека интегралот на спектарот е еднаков на интегралот на апсорпциониот коефициент во статичка квантна хемија. За споредба со експерименталните податоци попрактична е употребата на брановиот број- како независна променлива:

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{N_A}{12\epsilon_0 c k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{\mu}(\tau) \times \dot{\mu}(\tau + t) \rangle_{\tau} \exp(-2\pi i c \tilde{\nu} t) dt. \quad (92)$$

Концептот на IR спектар од Фуриеова трансформација од автокорелационата функција на диполниот момент е позната во литературата долго време (60). Вообичаено решавањето започнува со Фермиевото златно правило (56) и трансформација на формулата за IR апсорпциониот коефициент од Шредингерова репрезентација во Хајзенбергова репрезентација на квантната механика (61,62). Во добиените изрази, квантните корелациони функции се приближни со класичните корелациони функции. Бидејќи овие не ги задоволуваат деталните услови на рамнотежа (63), неколку квантни фактори на корекција се земени предвид (64–70) и заклучено е дека најдобриот избор е факторот наречен хармониска корекција. Иако различни форми од константниот коефициент биле употребени, овој корекциски фактор ја дава истата зависност на фреквенцијата како и во равенката (91). Ова ја појаснува блиската врска на MD и статичките пресметки во однос на вибрациските спектри.

2.2.10 Теориска методологија – MD симулации базирани на техниката на пропација на атомски-центрираната матрица на густина (ADMP)

Ab initio MD пристапот имплементиран за целите на оваа теза припаѓа на класата на проширени Лагранжови методи (71–73) и поради тоа има значајно помали компјутациони побарувања во однос на BOMD алтернативата (74,75). Компјутационата ефикасност на пристапот ADMP е поради тоа што не е потребно да биде постигната целосна SCF конвергенција за пропација на електронската структура (71–73). Ова, се подразбира, предизвикува добивање на индиректна грешка која е пропорционална на фиктивната маса или попрецизно на максималната фиктивна кинетичка енергија на електронските степени на слобода. Со соодветно внимателно избирање на фиктивната маса, сепак е покажано дека вистинската траекторија осцилира во близина на идентичната BOMD траекторија.

Во оваа теза, направени се серија на ADMP симулации со почеток во оптимизираната геометрија на испитуваниот систем. Времетраењето на симулациите е 13 ps. Во првиот период од 3 ps, симулациите се изведуваат во NVT (канонски) ансамбл (одржувајќи ја температурата константна на 300 K со рескалирање на брзината), додека во останатиот дел од симулацијата, 10 ps, системот е оставен слободно да пропагира во микроканонскиот NVE ансамбл. Сите податоци потребни за понатамошното пресметување на спектарот на кинетичка енергија како и за инфрацрвениот апсорпциски спектар се земаат од микроканонската фаза на симулацијата. Оваа фаза не вклучува никаква дисторзија на траекторијата која би била наметната, како со пристапот на рескалирање на брзината. Равенките на движење се интегрирани со Верлет алгоритмот, користејќи временски чекор од 0,1 fs. Електронската фиктивна маса на валентните орбитали (μ_{valence}) е поставена фиксирана на 0,1 аму низ целото времетраење на симулацијата, додека пренормирањето на орбиталите на јадрата е постигнато со шема на тензорна фиктивна маса (71–73). Трансформацијата на матриксот на густина во ортонормален базисен сет е спроведена со декомпозиционата техника на Холески (Cholesky). Во текот на симулациите, исполнувањето на условот за идемпотенција на матриксот на густина е следено и заедно со вредноста на адијабатскиот индекс се искористени за оценување на стабилноста на траекторијата и нејзиното отстапување од BOMD еквивалентот. Бидејќи граничната вредност за првиот параметар (10^{-12}) не беше постигната и вредноста на адијабатскиот индекс остана далеку под прагот од 10^{-4} во текот на симулациите, можеме со сигурност да претпоставиме дека нашите траектории се наликуваат и се блиски BOMD еквивалентите (71–73).

За да можеме да ја пресметаме автокорелационата функција од диполниот момент, векторот на диполниот момент е пресметан во секој од чекорите на симулацијата.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

3.1 Статички пристап

Минимумите лоцирани со B3LYP/aug-cc-pVTZ на PES за слободен betaineH(+) и betaineH(+) – H₂ димерите се прикажани на Слика 4. соодветно од а-ц.

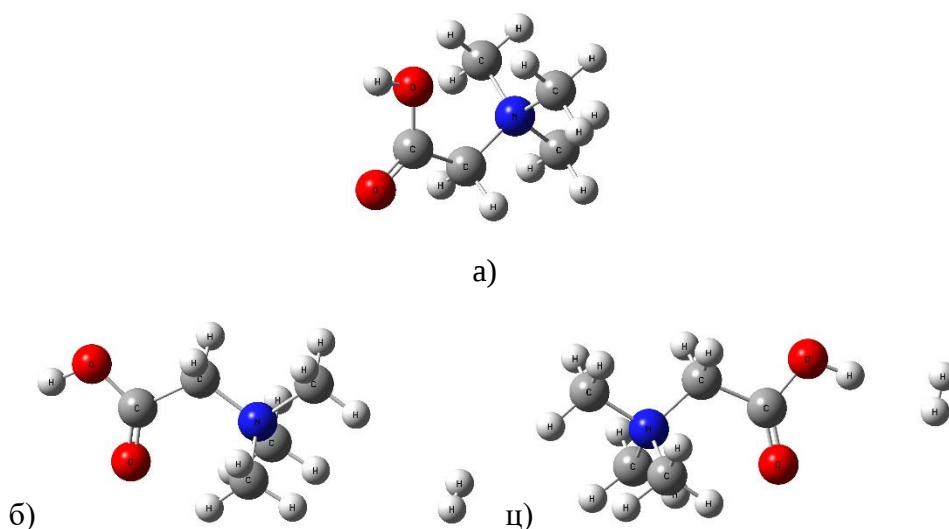
Лоцирани се два минимума со истражувањето на PES на betaineH(+) – H₂ нековалентно сврзаните гасно-фазни димери. Кај првиот димер (Слика 4. под б) означувањето е на метилираната страна од бетаинот, додека во случајот на вториот димер (Слика 4. под ц) означувањето е на страната од осцилаторот од интерес, хидроксилната група, при што ја имаме интеракцијата O – H ... H₂. Овој димер е оној кој ќе биде предмет на нашата работа, бидејќи од интерес ни се промените кои ги предизвикува врз вибрациските фреквенции на осцилаторот означувањето со водородната молекула. Дополнително овој димер е оној со структура со Т форма во кој карбоксилната O – H група директно е насочена кон центарот на врската помеѓу двата атома на водород во водородната молекула. Ваквиот распоред во Т структурата, земајќи ги предвид мултиполните моменти на двете молекули од димерот може да укажува на претпочитана дипол – квадрипол интеракција (aside from the charge – quadrupole term).

Слика 5. ја покажува насоката на векторот на диполен момент на нековалентно врзаниот димер на протонираниот betaineH(+) и молекуларниот водород како „месинџер“, ефективно се совпаѓа со векторот на диполниот момент на слободниот betaineH(+). Енергетската компонента на дипол – квадрипол интеракцијата за дипол μ_A и линеарен квадрипол Θ_B насочен по должината на z – оската на локален координатен систем може да се пресмета со (76):

$$U_{\mu\theta} = \frac{\mu^A \theta^B}{4\pi\epsilon_0 R^4} \cdot \frac{3}{2} [\cos\theta_A (3\cos^2\theta_B - 1) - \sin\theta_A \sin 2\theta_B \cos\varphi] \quad (93)$$

со $\varphi = \varphi_B - \varphi_A$. Во случај кога ориентацијата е како минимумот со Т форма на PES, шематски прикажан на Слика 6. ($\theta_A = \pi$, $\theta_B = \pi/2$), $U_{\mu\theta}$ се доведува до облик:

$$U_{\mu\theta} = \frac{\mu^A \theta^B}{4\pi\epsilon_0 R^4} \cdot \frac{3}{2} \quad (94)$$

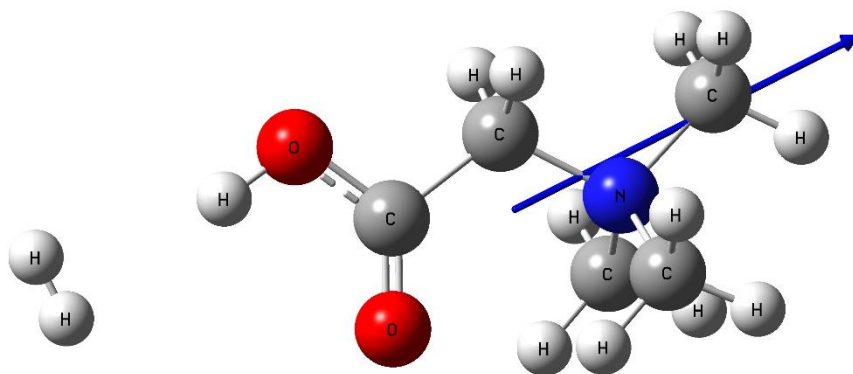


Слика 4. Лоцираните минимуми на PES со B3LYP/aug-cc-pVTZ PES за слободен betaineH(+) (a), betaineH(+) – H₂ означен од CH₃ страната (б) и од страната на O-H осцилаторот (ц)

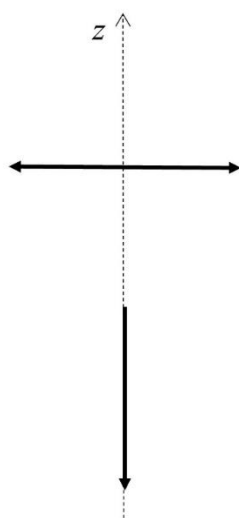
Со други зборови, дипол – квадриполот сам по себе ќе ја дестабилизира нековалентната интеракција во дадениот случај. Поради тоа, преносот на полнеж мора да има значајна улога во стабилизацијата на геометријата на димерот со Т форма.

Во Табела 3 и 4 се претставени енергиите на интеракција за двата лоцирани минимуми за димерот на неговата PES, добиени со сите нивоа на теорија кои се земено предвид. Како што може да се види во Табела 3, во случајот кога betaineH(+) е означен од OH страната, $\Delta E(\text{fCP})$ вредностите имаат опсег од 1,3 до приближно 2,0 kcal/mol. Изменско-корелационите функционали со коригирано поведение на големи растојанија имаат тенденција да ја зголемуваат енергијата на интеракција и истиот заклучок се однесува и за функционалите коригирани за дисперзија. Во однос на придонесот на деформационата енергија, како што може да се види од $\Delta E(\text{BSSE})$ вредностите, придонесот е најголем кај B3LYP, CAM-B3LYP и HCTH/407 нивоата на теорија. Додека пак за минимумот каде betaineH(+) е означен од метилираната страна, каде што се наоѓа полнежот (Табела 4), $\Delta E(\text{fCP})$ и $\Delta E'$ вредностите имаат тенденција да се системски пониски од оние кои одговараат на OH – означениот аналог. Со вклучувањето на деформационата енергија, сепак намалувањето на енергијата на интеракција има тенденција да биде најмало кај претходно споменатите B3LYP, CAM-B3LYP и HCTH/407 нивоа на теорија.

Во Табела 5 и 6 се сумирани резултатите од хармониските, како и анхармониските вибрациски анализи, фреквенциите (брановите броеви) на фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој се однесува на O – H вибрациските модови во случај на слободен betaineH(+) и betaineH(+) ... H₂, каде означувањето е од CH₃ и OH страната и соодветните поместувања на фреквенциите пресметани според погоре опишаниот метод заедно со достапните експериментални податоци од IRMPD (5).



Слика 5. Насоката на векторот на диполниот момент на нековалентно сврзаниот димер на протонираниот *betaineH(+)* и молекуларен водород како „месинџер“, кој ефективно се совпаѓа со диполниот момент на векторот на слободен *betaineH(+)*.



Слика 6. Заемна ориентација на диполот и квадриполот на молекулите од димерот во минимумот на структурата со Т форма кој одговара на означување со H_2 од страната на ОН групата на протониран *betaineH(+)* – за повеќе детали погледнете во текстот.

Табела 3. Енергиите на интеракција за минимумот кој соодветствува на означување со H_2 од страната на ОН групата на протониран *betaineH(+)*, лоциран на PES на димерот со сите земени предвид нивоа на теорија; сите вредности се во kcal/mol.

	$\Delta E(fCP)$	$\Delta E'$	BSSE	$\Delta E(BSSE)$
B3LYP	-1.34	-1.39	0.05	-5.57
CAM-B3LYP	-1.71	-1.75	0.05	-6.21
B3LYP-GD3BJ	-1.93	-1.98	0.05	-1.91
CAM-B3LYP-GD3BJ	-2.05	-2.10	0.05	-2.03
B2PLYP	-1.48	-1.59	0.10	-1.47
B2PLYPD	-2.00	-2.10	0.10	-1.99
B2PLYPD3	-1.77	-1.87	0.11	-1.75
MPW2PLYP	-1.83	-1.93	0.10	-1.82
MP2	-1.61	-1.85	0.24	-1.59
HCTH	-1.72	-1.76	0.03	-5.42

Табела 4. Енергиите на интеракција за минимумот кој соодветствува на означување со H_2 од метилираната страна на протониран betaineH(+), лоциран на PES на димерот со сите земени предвид нивоа на теорија; сите вредности се во kcal/mol.

	Минимум 1			Минимум 2	
	BetaineH(+)	BetaineH(+)-H ₂	$\Delta v / \text{cm}^{-1}$	BetaineH(+)-H ₂	$\Delta v / \text{cm}^{-1}$
B3LYP	3690,32	3623,15	-67,17	3705,85	15,53
CAM-B3LYP	3725,56	3654,26	-71,30	3741,87	16,31
B3LYP-GD3BJ	3707,20	3616,18	-91,02	3707,72	0,52
CAM-B3LYP-	3742,08	3651,94	-90,14	3742,65	0,57
B2PLYP	3715,75	3646,17	-69,58	3716,19	0,44
B2PLYPD	3716,21	3661,48	-54,73	3716,62	0,41
B2PLYPD3	3716,48	3643,59	-72,89	3716,98	0,50
MPW2PLYP	3743,24	3670,35	-72,89	3743,77	0,53
MP2	3712,30	3655,64	-56,66	3712,81	0,51
HCTH	3675,00	3645,46	-29,54	3690,64	15,64
EXP	3554,00	3514,00	-40,00	3558,00	4,00

Како што може да се увиди од пресметаните О – Н поместувања на вибрациските фреквенции со хармониска вибрациска анализа, сите нивоа на теорија се во добра согласност со експерименталните податоци за минимумот кој одговара на означување од ОН страната, со забележително поголемо поместување на апсолутните вредности за поместувањата на вибрациските фреквенции во однос на експериментално добиеното. Единствен исклучок од ова е HCTH нивото на теорија, кај кое поместувањето на вибрационата фреквенција е помало во однос на сите други нивоа на теорија и воедно пониско во однос на експериментално добиеното. Во исто време вредностите пресметани со изменско-корелационите функционали со коригирано поведение на големи растојанија имаат тенденција да бидат незначително малку повисоки (во апсолутна вредност) поместувања на вибрациските фреквенции, додека вклучувањето и на дисперзионите корекции доведува до значително зголемување на апсолутните вредности на поместувањата на вибрациските фреквенции и значително полоша усогласеност со експерименталните податоци. Молер-Плесетовата теорија на пертурбации од втор ред ги надминува сите други DFT базирани методи.

Табела 5. Пресметани хармониски вибрациски фреквенции за фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој соодветствува на О-Н вибрацискиот мод за слободен betaineH(+) и betaineH(+)...H₂, кога означувањето со H₂ е од страната на ОН, и соодветните поместувања на вибрациските фреквенции заедно со достапните експериментални податоци од IRMPD [7].

	$\Delta E(\text{fCP})$	$\Delta E'$	BSSE	$\Delta E(\text{BSSE})$
B3LYP	-1.34	-1.39	0.05	-5.57
CAM-B3LYP	-1.71	-1.75	0.05	-6.21
B3LYP-GD3BJ	-1.93	-1.98	0.05	-1.91
CAM-B3LYP-	-2.05	-2.10	0.05	-2.03
B2PLYP	-1.48	-1.59	0.10	-1.47
B2PLYPD	-2.00	-2.10	0.10	-1.99
B2PLYPD3	-1.77	-1.87	0.11	-1.75
MPW2PLYP	-1.83	-1.93	0.10	-1.82
MP2	-1.61	-1.85	0.24	-1.59
HCTH	-1.72	-1.76	0.03	-5.42

Во однос на минимумот кој одговара на означување од метилираната страна, каде што се наоѓа полнежот, сите нивоа на теорија освен B3LYP, CAM-B3LYP and HCTH предвидуваат мало поместување на вибрационата фреквенција „кон сино“, помалку од 1cm^{-1} . Земајќи ги предвид counterpoise коригираните PES, нема значителна промена во добиените резултати без разлика на нивото на теорија кое е употребено.

Хармониските вибрациски фреквенции и поместувањето на вибрациските фреквенциите може да се земе како прва претпоставка кон реален и физички значаен опис на вибрациските движења и динамика на X – H осцилатори кои во себе содржат атом со мала молекулска маса кој може да има движења со голема амплитуда. Поради тоа, резултатите добиени со претходно елаборираниот анхармониски компјутационен метод сметаме дека се многу порелевантни за споредување со експерименталните податоци. Познато е дека за разлика од хармониските фреквенции и соодветните поместувања на вибрациските фреквенции пресметани со DFT базирани методи, кој можат да бидат во случајна согласност со експерименталните податоци, анхармониските вообичаено даваат значително зголемени вредности во однос на увидените и експериментално добиени (16,17,22). Сепак, овој аспект на анхармонискиот пристап нема добиено соодветно внимание кое би требало да е фокус на работа. Споменатите зголемени вредности, преценување, на поместувањата на анхармониските вибрациски фреквенции најчесто се препишува на преценувањето на јачината на водородното сврзување кај DFT нивоата на теорија. Исто така, индиректно се подразбира дека занемарувањето на дисперзионите интеракции и несоодветното поведение на големи растојанија на многу од широко користените DFT функционали може да предизвикаат такво преценување. Според нашите сознанија, ова е прва студија која ги обработува сите овие аспекти на систематски начин. Пронаоѓање на оптимален DFT функционал кој ќе овозможи добра согласност со експерименталните податоци е и од практично и од фундаментално значење. Како таков функционалот треба да има балансирано поведение во сите овие аспекти и да ги воспостави основите за конструкција на уште подобри функционали соодветни за моделирање на нековалентни интермолекуларни интеракции.

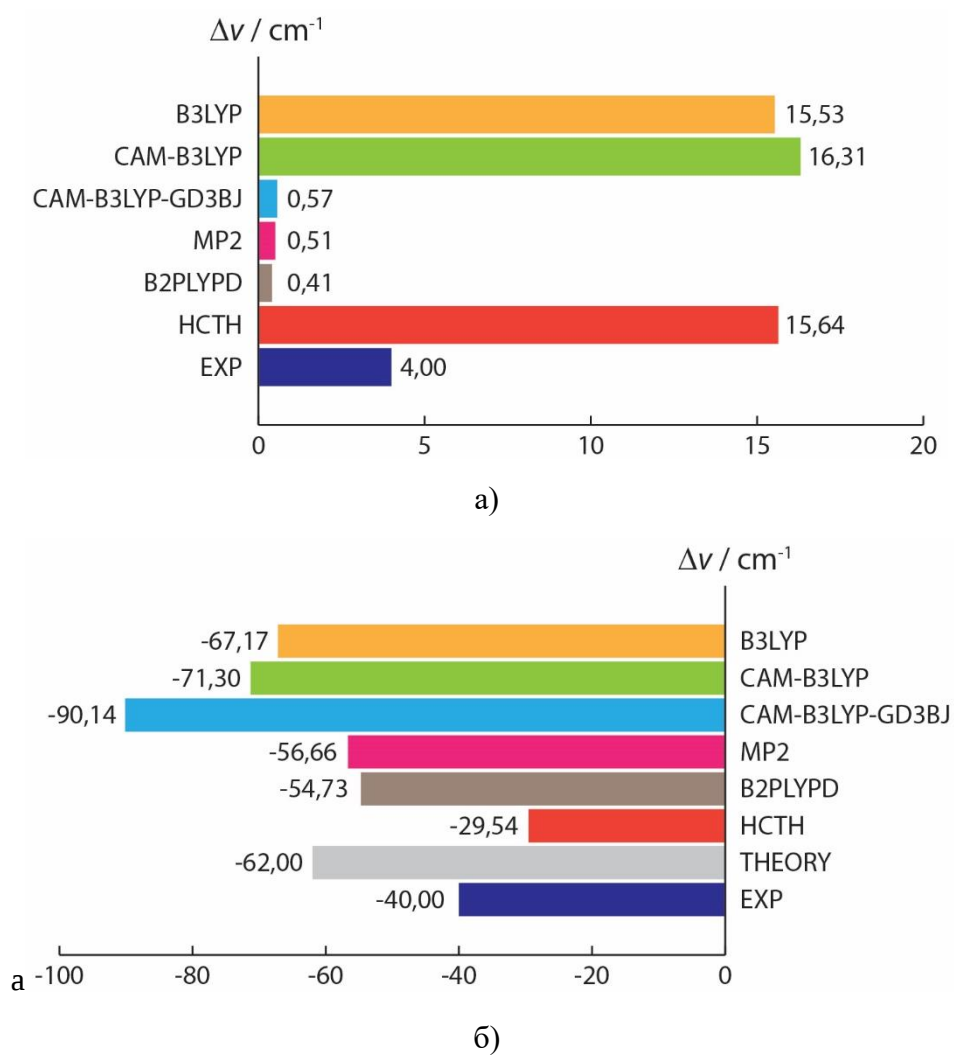
Како што може да се види од Табела 5. во случајот на минимумот кој одговара на протониран бетаин катјон означен од страна на ОН страната, анхармониските О – Н вибрациски фреквенции и поместувањата даваат значително поголемо поместување во однос на експерименталните податоци за разлика од хармониските, со еден значаен исклучок: функционалот HCTH/407. Ефектот станува уште повеќе очигледен и потенциран со употреба на изменско-корелационите функционали со коригирано поведение на големи растојанија, особено со вклучување и на дисперзионите корекции. Разумна рационализација на овие увидени ефекти може да биде поткрепена со следниве аргументи. При О – Н вибрацискиот мод, водородниот атом поради големата амплитуда на неговото движење се повеќе и повеќе поминува низ анхармониската област на делот од вибрационата PES, при што се доближува до водородната молекула. Зголемениот придонес на дисперзионата енергија за стабилизација на димерот при толку мали растојанија, последователно ги намалува вредностите на кривата на вибрациона потенцијална енергија во оваа област и неизбежно предизвикува многу големи поместувања на О – Н вибрационата фреквенција „кон црвено“. За анхармониските поместувања на О – Н вибрациските фреквенции во случај на минимум II (betaineH(+)) означен од метилираната страна), важат истите заклучоци како и во дискусијата за поместувањата на хармониските вибрациски фреквенции: мали поместувања „кон сино“, најчесто околу 1cm^{-1} , со четири исклучоци: B3LYP, CAM-B3LYP, HCTH и mPW2PLYP нивоата на теорија. Пресметаните поместувања на анхармониските

вibraциски фреквенции прикажани во Табела 6. го покажуваат придонесот на геометриското искривување на betaineH(+) делот од димерот, по интеракција со молекуларниот водород, во O – H вибрацискиот потенцијал. Како што може да се види, поместувањата предизвикани од деформацијата се сите „кон сино“ кога се разгледува betaineH(+) означен од страната на OH групата и во дадени случаи е доста забележително (пр. $\sim 17,7 \text{ cm}^{-1}$ со HCTH/407 ниво на теорија). Најиздржано објаснување и рационализација за овие пронајдоци (прикажани во Табела 5 и 6, како и на слика 7.) може да се даде со следниве аргументи. Дисторзијата на геометријата предизвикана од интеракцијата, односно нејзиното преценување на одредени нивоа на теорија во случајот кога означувањето е од метилираната страна на бетаинот – минимум 2 (кој се чини дека има силна зависност од корекцијата на дисперзијата), води до преценување и деформација на O-H вибрацискиот потенцијал дури и во случаи каде што немаме директен O-H $\cdots$ H₂ контакт. Оттука произлегува и преценувањето на поместувањето на вибрационата фреквенција. Покрај несоодветниот опис на компонентите на дисперзионата енергија, преценувањето на компонентите на преносот на полнеж можат да учествуваат во целокупниот ефект исто така.

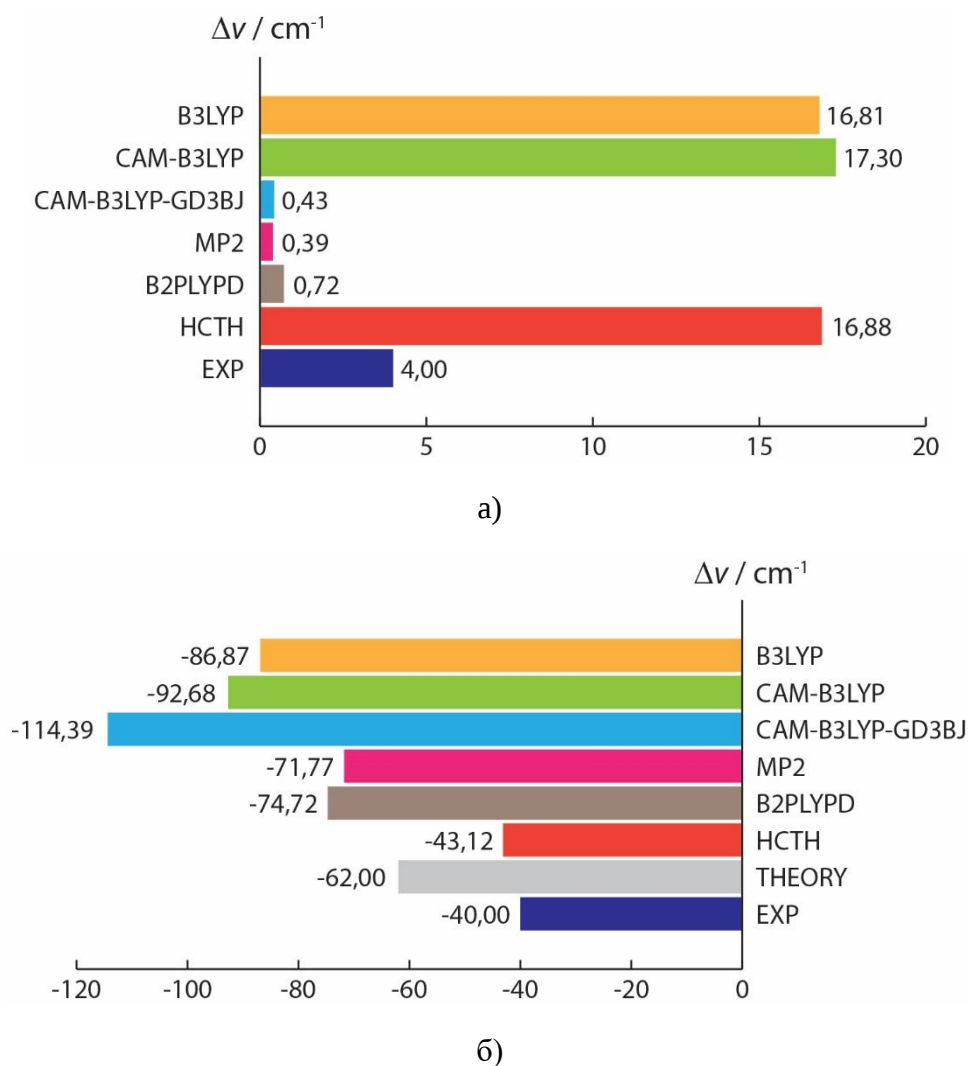
Табела 6. Пресметани анхармониски поместувања на вибрациските фреквенции за фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој соодветствува на O – H вибрациските модови во случајот каде betaineH(+)...H₂ при што H₂ означувањето е од OH страната и соодветните поместувања на фреквенциите пресметани кога „месинџерот“ е отсутен.

	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$ без H ₂
B3LYP	-86,87	18,08
CAM-B3LYP	-92,68	18,20
B3LYP-GD3BJ	-116,5	0,62
CAM-B3LYP-	-114,39	0,74
B2PLYP	-88,32	1,02
B2PLYPD	-74,72	0,82
B2PLYPD3	-93,25	0,24
MPW2PLYP	-92,52	1,94
MP2	-71,77	1,00
HCTH	-43,12	17,72
HCTH (CP)	-41,95	39,73

Севкупните резултати и перформанси на сите теоретски пристапи употребени во оваа студија се графички прикажани на Слика 7 и 8.



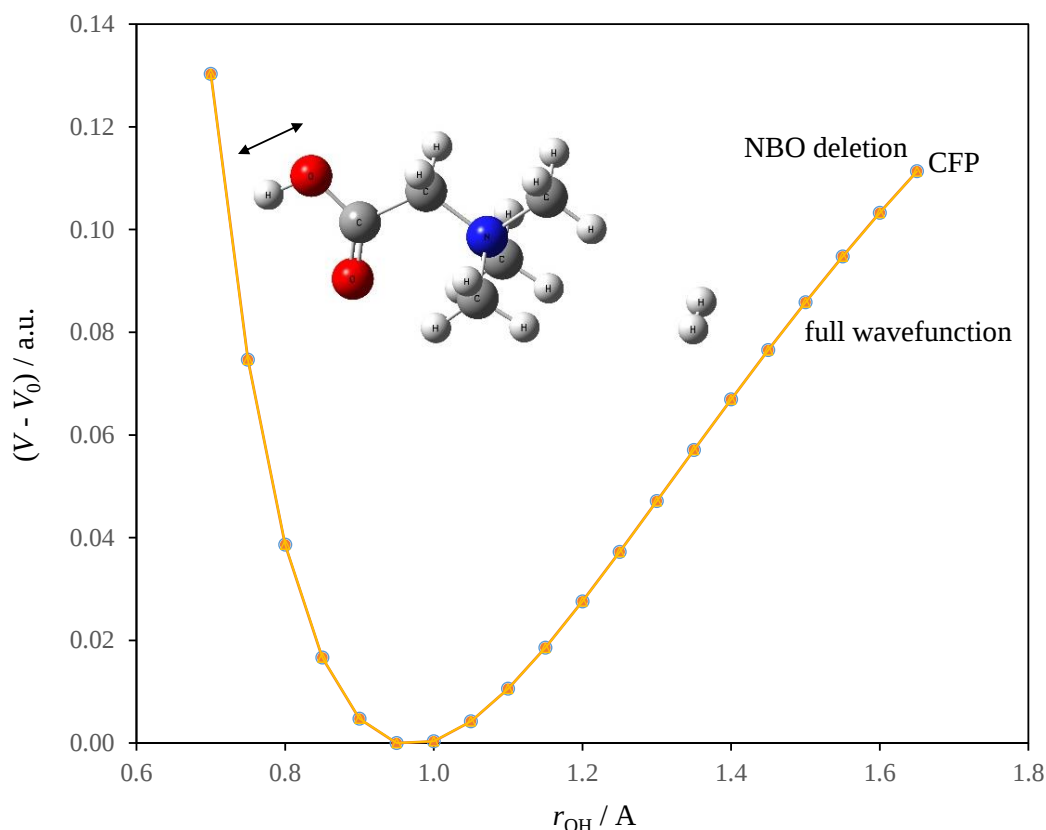
Слика 7. Хармониски поместувања на вибрациските фреквенции на фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој соодветствува на O – H вибрациските модови, пресметани на различни нивоа на теорија за двата минимума а) OH – означен и б) метилирана страна – означен димер.



Слика 8. Анхармониски поместувања на вибрациските фреквенции на фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој соодветствува на О – Н вибрациските модови, пресметани на различни нивоа на теорија за двата минимума а) ОН – означен и б) метилирана страна – означен димер.

Бидејќи HCTH/407 функционалот дизајниран од Хенди (Handy) и соработниците значајно е подобар и ги надмина сите останати нивоа на теорија искористени во оваа студија (вклучувајќи ги MP2 и двојно-хибридните методологии исто така), сите понатамошни анализи и согледувања се добиени со овој функционал.

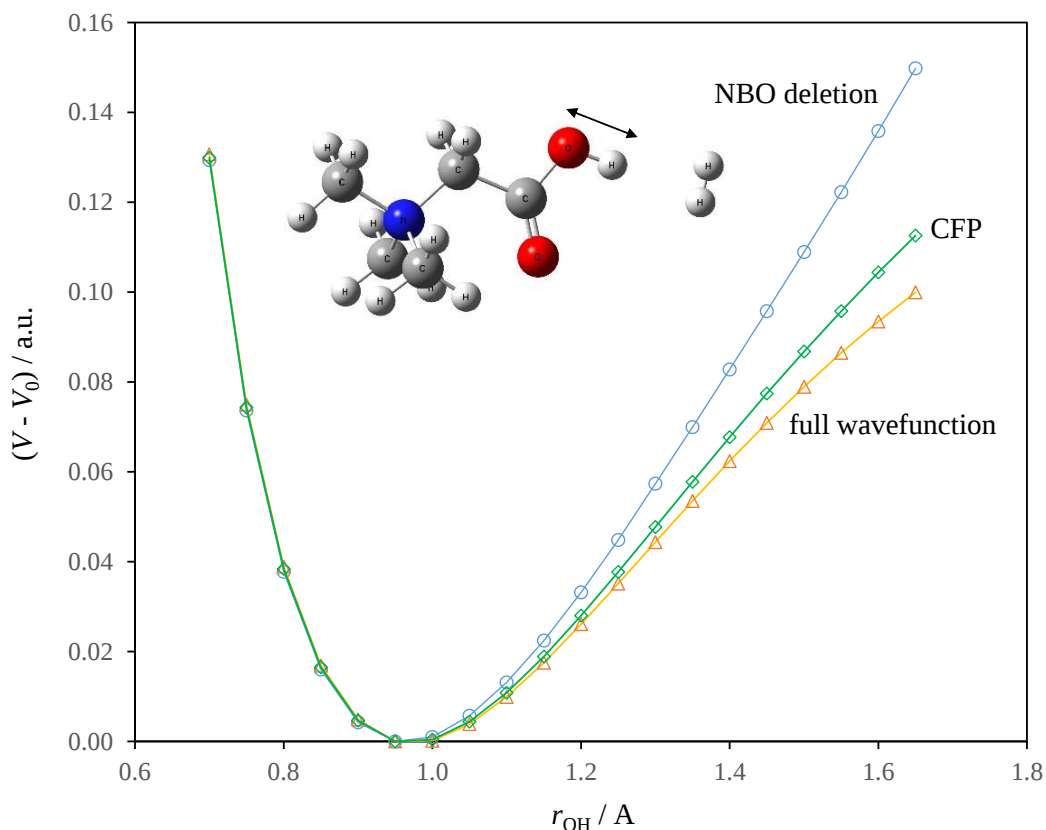
За добивање на дополнителен увид во она што се случува и кои фактори се задолжени за поместување на О – Н вибрационата фреквенција предизвикана од интеракцијата на betaineH(+) со молекула на водород ги земавме предвид CFP и NBO елиминација пристапите, како што беше претходно објаснето во делот материјали и методи за статички пристап. Слика 9 и 10 ги прикажуваат кривите на пресметаните О – Н вибрациски потенцијали со целосна бранова функција, како и со CFP и NBO елиминација методите за двата минимума лоцирани на HCTH/407/aug-cc-pVTZ PES. Во Табела 7. се сумирани вибрациските фреквенции и соодветните вибрациски поместувања.



Слика 9. О – Н вибрациските потенцијали за од метлираната страна означената структура пресметани со целосна бранова функција, како и со CFP и NBO елиминација методите со ниво на теорија HCTH/407/aug-cc-pVTZ.

Како што може да се види во случајот кој соодветствува на betaineH(+) означен со водородна молекула од метилираната страна, вредностите за вибрациските потенцијали пресметан со целосна бранова функција се идентични со вредностите добиени со CFP и NBO елиминација методите. Со тоа можеме да заклучиме дека интеракција со пренос на полнеж не влијае на поместувањата на О – Н вибрациските фреквенции во случајот на овој минимум и севкупниот ефект може да се препише на електростатското поле генерирано од водородот како молекуларен „месинџер“. Сепак ситуацијата е драстично различна во случајот на минимумот кој соодветствува на betaineH(+) означен од страна на ОН групата.

Евидентно е дека индуцираното од електростатска интеракција поместување на вибрациските фреквенции ќе биде значајно „кон сино“ поместување, што е спротивно на она што е експериментално увидено. Во исто време, елиминацијата на интермолекуларен трансфер на полнеж би предизвикало повторно значајно поместување „кон сино“. Со тоа можеме да заклучиме дека експериментално увиденото поместување на О – Н вибрационата фреквенција „кон црвено“ може да се препише на интермолекуларниот трансфер на полнеж помеѓу водородната молекула и О – Н групата од betaineH(+). Во однос на фреквенцијата, betaineH(+) ... H₂ димерот се однесува како карактеристичен систем со водородно врзување.



Слика 10. О – Н вибрациските потенцијали за од ОН страна означената структура пресметани со целосна бранова функција, како и со CFP и NBO елиминација методите со ниво на теорија HCTH/407/aug-cc-pVTZ.

Табела 7. Пресметаните анхармониски вибрациски фреквенции и поместувањата на вибрациските фреквенции на фундаменталниот $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ вибрационен премин кој соодветствува на О – Н вибрациските модови во случај кога betaineH(+)...H₂ димерот означувањето е од ОН и од метилираната страна соодветно, пресметани со целосна бранова функција, пертурбација со поле од точкести полнежи и NBO елиминација методот.

HCTH		ν / cm^{-1}	$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$
Минимум 1	Full wfn.	3465.99	-43.12
	CFP	3539.96	30.84
	NBO – DEL	3731.77	222.66
Минимум 2	Full wfn.	3525.99	16.88
	CFP	3525.26	16.15
	NBO – DEL	3525.69	16.58

За понатамошно испитување на природата и јачината на нековалентното сврзување во betaineH(+) ... H₂ димерот, спроведени се Бадерова (атоми во молекули – atoms in molecules (AIM)) анализа на топологијата на електронската густина (23), како и анализа на нековалентни интеракции (26).

Лоцирани се критичните точки во скаларните полиња на електронската густина и за двата минимума соодветно (кога означувањето е од ОН страната и метилираната страна соодветно), идентификуван е типот на критичните точки и последователно се пресметани густината на полнежот $\rho(\vec{r}_c)$ и соодветниот Лапласијан (Laplacians) на густината $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ во овие точки. Сите

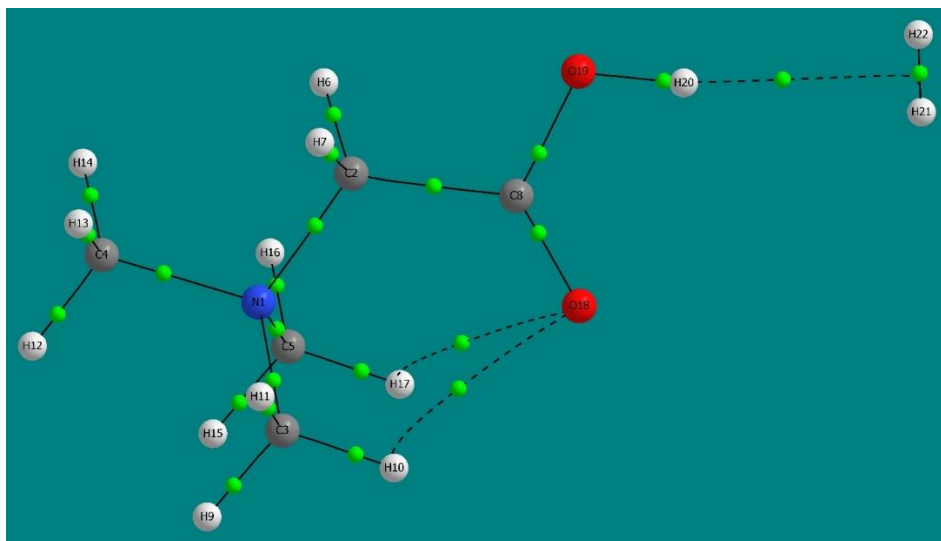
изведени пресметки за електронските густини на скаларните полиња за минимум 1 и минимум 2 се направени со HCTH/407/aug-cc-pVTZ ниво на теорија. Критичните точки опишани со условот:

$$\nabla\rho(\vec{r}_c) = 0 \quad (95)$$

За одредување на нивниот тип дополнително се пресметани сопствените вредности, изводите, на соодветниот Хесијан (Hessian) пресметан во $\vec{r}_c$:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}=\vec{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (96)$$

Лоцирани се неколку критични точки со ранк 3 и предзнак -1, понатаму означени како (3, -1) критични точки или критични точки на врска (bond critical points – BCPs). Молекуларниот приказ, заедно со (3, -1) BCPs и насоката на врските во случајот на betaineH(+) ... H₂ димерот означен од страна на ОН групата е прикажан на Слика 11.



Слика 11. Молекуларен приказ, заедно со (3, -1) BCPs и насоката на врските во случајот на betaineH(+)...H₂ димерот означен од страна на ОН групата добиен со Бадеровата анализа со HCTH/407/aug-cc-pVTZ ниво на теорија.

Лоцираната (3, -1) BCP на насоката на врската помеѓу H20 атомот од ОН групата и центарот на Н-Н σ врската е најважна во контекст на она што го испитуваме. Пресметаната $\rho(\vec{r}_c)$ вредност во оваа точка изнесува 0,008 а.у., додека вредноста за $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$, дефинирана како сума од елементите на основната дијагонала на матрицата (95), изнесува 0,02557 а.у. Вредностите за $\rho(\vec{r}_c)$ и $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ во критичната точка се наоѓаат во дефинираниот опсег кој укажува на постоење на водородна врска од Попелиер (Popelier) (77), сепак Лапласијанот од електронската густина е блиску до долниот лимит на овој опсег. Лоцираните (3, -1) BCPs помеѓу метилната група и протоните H10 и H17 и O18 атомот се од друга страна симетрично еквивалентни, двете карактеризирани со вредности за $\rho(\vec{r}_c) = 0.012$ а.у., и $\nabla^2\rho(\vec{r}_c) = 0.04877$ а.у.

Анализата на нековалентни интеракции се заснова на конструкција на график на таканаречениот редуциран градиент на густина (reduced density gradient – RDG) во однос на електронската густина ρ , или $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$, пресметани со HCTH/407/aug-cc-pVTZ KS бранова функција. Редуцираниот градиент на густината е дефиниран како:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (97)$$

Оваа величина е одличен показател за слаби интра-или интермолекуларни нековалентни интеракции. Во област на мала електронска густина и голем градиент, што одговара на NCIs, клучни промени кои се јавуваат во RDG и последователно се јавуваат низ сите критични точки поврзани со полето на градиентот на електронската густина. Предзнакот на Лапласијанот од електронската густина кој го дефинира карактерот на севкупниот флуks на градиентот, директно ни укажува на зголемувањето или намалувањето на електронската густина во критичните точки, во однос на нивната околина. Вториот извод λ_2 на Хесијанот пресметан за $\vec{r}_c$ ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) ја одредува варијацијата на електронската густина во површината нормална на векторот на изводот λ_3 додека знакот директно го одредува зголемувањето или намалувањето на густината на енергијата и со тоа типот на интеракцијата.

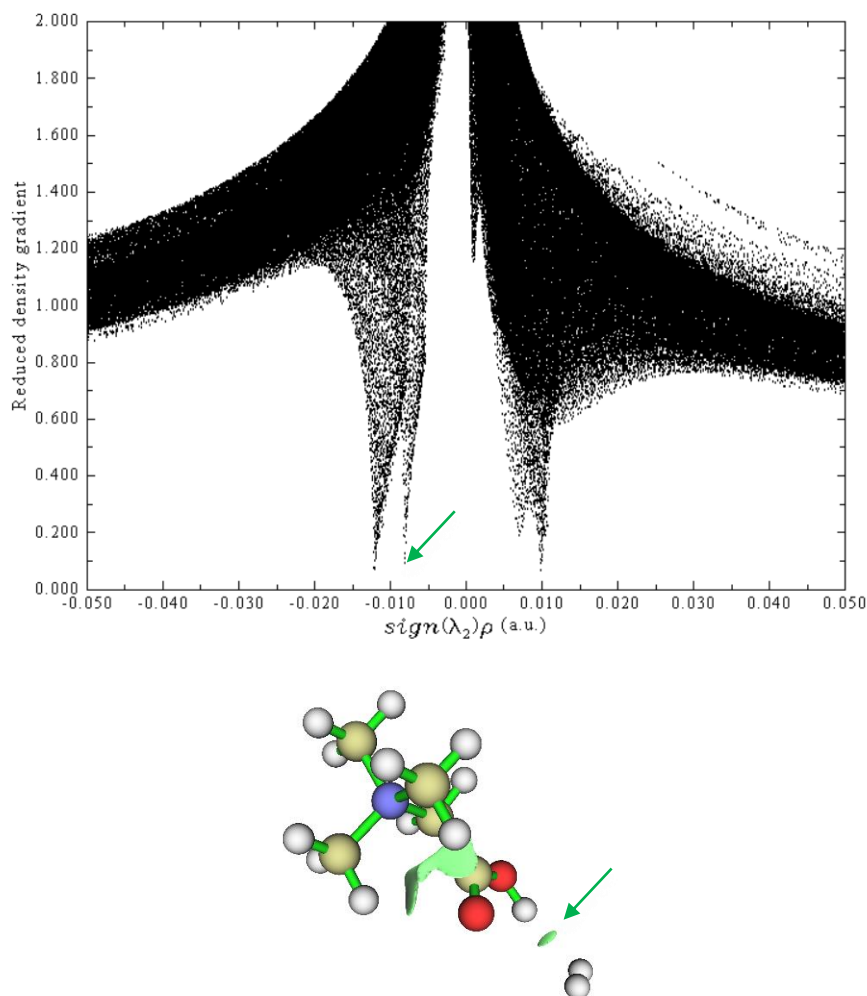
На Слика 12, 13 и 14 се претставени графиконите на s vs. $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ за двата минимума лоцирани на PES за betaineH(+)...H₂ димерот со HCTH/407/aug-cc-pVTZ, како и за betaineH(+) мономерот, заедно со NCI изоповршините.

Како што може да се види на слика 9, $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ вредноста за OH...H₂ интеракцијата е негативна, што укажува на привлечен карактер на оваа интеракција. Сепак оваа интеракција е послаба од интрамолекуларните привлечни СН...О интеракции, кои се карактеризираат со понегативна вредност за $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$. Минимумот каде означувањето е од метилираната страна, како што може да се види од Слика 10, се карактеризира со две интеракции: една со негативна $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ вредност и друга со позитивна вредност. Двете сепак се карактеризираат со многу мали апсолутни вредности.

Дополнително, исто така ја анализираме интеракцијата со пренос на полнеж во испитуваниот димер користејќи пертурбациона теорија од втор ред (second-order perturbation theory (SOPT)) за пресметување на донор-акцептор интеракциите на орбиталите со употреба на природните сврзувачки орбитали (NBO) како основа (24,25,78). Во овој пристап пресметката со SOPT за енергетскиот ефект на трансферот на полнеж помеѓу орбитали i и j е претставена со:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \cdot \frac{|\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (98)$$

Во (98), q_i е зафатеноста на орбиталата која е донор, $\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle$ е недијагоналниот елемент на матрицата на Фоковиот оператор во NBO, додека пак ε_i и ε_j се енергиите на орбиталите. Во Табела 8 се дадени резултатите од SOPT анализата за двата минимума на PES на betaineH(+)...H₂ димерот со ниво на теорија HCTH/407/aug-cc-pVTZ.



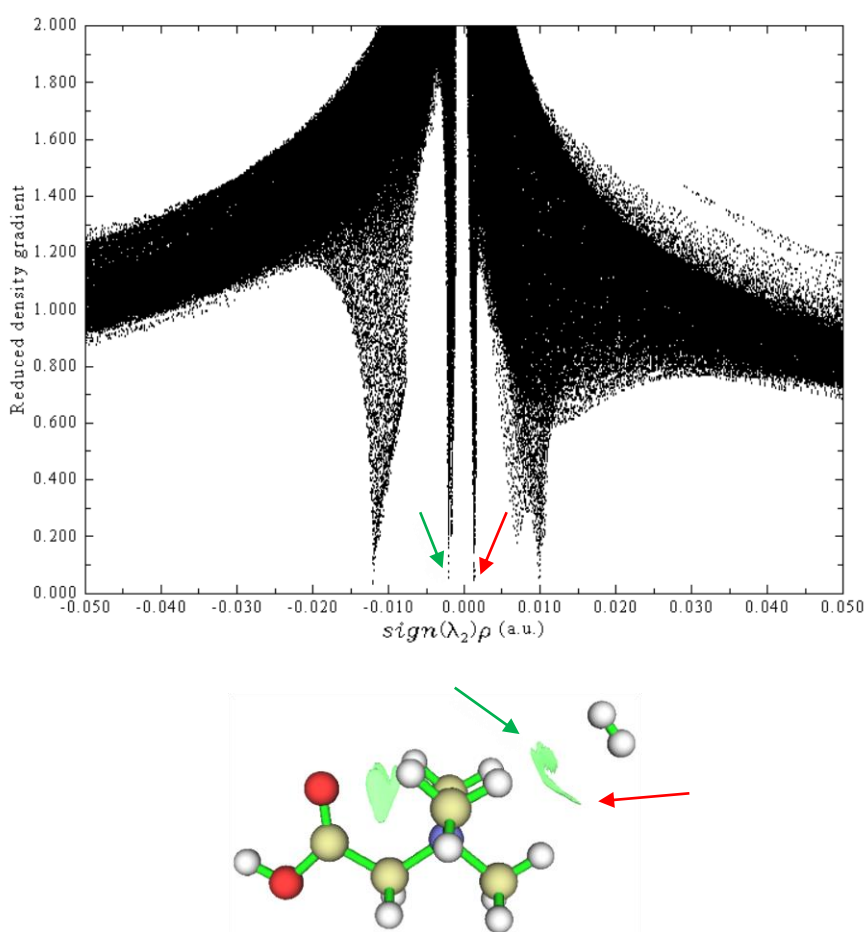
Слика 12. График на s vs. $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ за минимумот лоциран на PES за $\text{betaineH}(\dots)\text{H}_2$ димерот означен од ОН страната со HCTH/407/aug-cc-pVTZ ниво на теорија, заедно со NCI изоповршините.

Како што може да се види, интеракција со пренос на полнеж се јавува и кај двата минимума каде што σ_{H}^* орбиталата игра улога на електрон донор. Во случајот кога димерот е означен од ОН страната, анти-сврзувачката О – Н орбитала игра улога на електрон акцептор и целокупниот енергетски ефект на оваа делокализација на полнежот врз интеракцијата е доста значаен. Квантитетот на пренесен електричен полнеж иако е мал, на апсолутна скала е значаен од аспект на нековалентните интермолекуларни интеракции. Преносот на полнеж во еден правец од „месинџер“ молекулата на H_2 кон молекулата на протнираниот $\text{betaineH}(\dots)$ исто така го имаме и во минимумот кој одговара на означување од метилираната страна. Вклучува две $\sigma^*(\text{C-H})$ орбитали во кои водородните атоми Н9 и Н15 од CH_3 групите на $\text{betaineH}(\dots)$ ентитетот имаат удел.

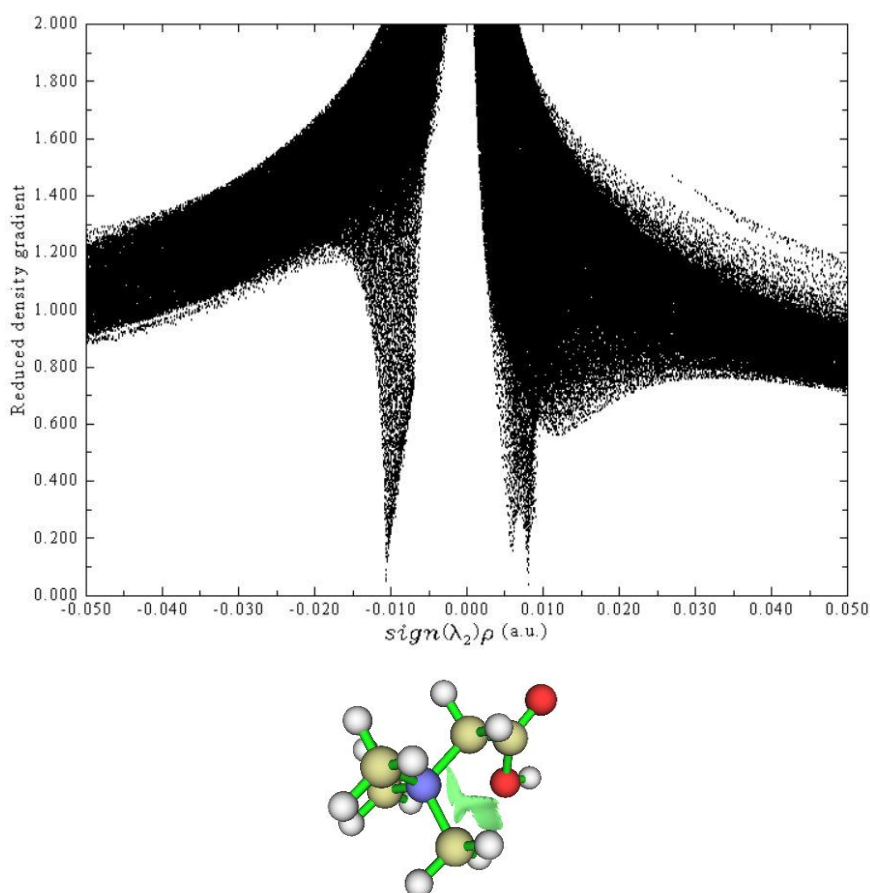
Табела 8. Резултати од пертурбациона теорија од втор ред (SOPT) за пресметување на донор-акцептор интеракциите на орбиталите со употреба на природните сврзувачки орбитали (NBO) како основа за двата минимума на НСТН/407/aug-cc-pVTZ PES на betaineH(+)...H₂ димерот.

	$\psi_{\text{донор}}$	$\psi_{\text{акцептор}}$	$E^{(2)} / (\text{kcal/mol})$	$(\varepsilon_i - \varepsilon_j) /$	$\langle \psi_i \hat{F} \psi_j \rangle / \text{a.u.}$
Минимум 1	$\sigma(\text{H-H})$	$\sigma^*(\text{O-H})$	1.16	0.69	0.025
Минимум 2	$\sigma(\text{H-H})$	$\sigma^*(\text{C-H})$	0.07	0.67	0.006
	$\sigma(\text{H-H})$	$\sigma^*(\text{C-H})$	0.07	0.67	0.006

Овие се истите они атоми за кои стабилизирачка нековалентна интеракција е увидена со NCI RDG анализата. Оваа интеракција е сепак многу помалку значајна од онаа во случајот на првиот минимум. Резултатите добиени со NBO се сосема конзистентни со заклучоците изведени врз основа на NCI RDG анализата.



Слика 13. График на s vs. $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ за минимумот лоциран на PES за betaineH(+)...H₂ димерот означен од метилираната страна со НСТН/407/aug-cc-pVTZ ниво на теорија, заедно со NCI изоповршините.



Слика 14. График на s vs. $\text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho$ за минимумот лоциран на PES за betaineH(+) мономерот со HCTH/407/aug-cc-pVTZ ниво на теорија, заедно со NCI изоповршините.

Зависностите на енергијата на интеракција, пресметани со втора генерација на ALMO-EDA 2 пристапот (дефиниран со изразот во (15)), од О – Н растојанието при возбудување на О – Н вибрацискиот мод и во двата случаја за двата минимума лоцирани на HCTH/407/aug-cc-pVTZ PES се прикажани на Слика 15 и 16. Како што може да се види во случајот за минимумот кога означувањето е од страната на ОН групата, кој е од примарен интерес за нас, уделите на постојаната електростатика (ΔE_{elec}), поларизацијата (ΔE_{pol}) и преносот на полнеж (ΔE_{ct}) придонесуваат значајно кон вкупната енергија на интермолекуларна интеракција ΔE_{int} за формирање на слабата водородна врска и поместувањето „кон црвено“ на основната О – Н вибрациона фреквенција. За сите овие удели важи:

$$\frac{d(\Delta E_i)}{dr_{\text{OH}}} < 0 \quad (99)$$

Од друга страна пак, изразот за Паулиевото (Pauli) одбивање очигледно го фаворизира поместувањето на О – Н вибрационата фреквенција „кон сино“:

$$\frac{d(\Delta E_{\text{Pauli}})}{dr_{\text{OH}}} > 0 \quad (100)$$

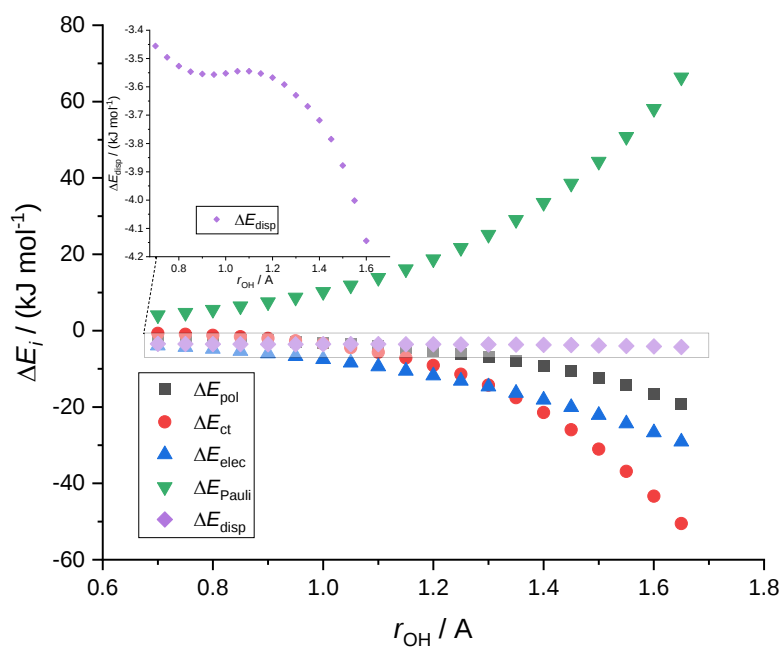
Дисперзионата енергија како компонента не придонесува значајно за поместувањето на О – Н вибрационата фреквенција, како и во случајот:

$$\left(\frac{d(\Delta E_{\text{disp}})}{dr_{\text{OH}}}\right)_{r_{\text{OH}} \rightarrow r_{\text{OH},e}} \rightarrow 0 \quad (101)$$

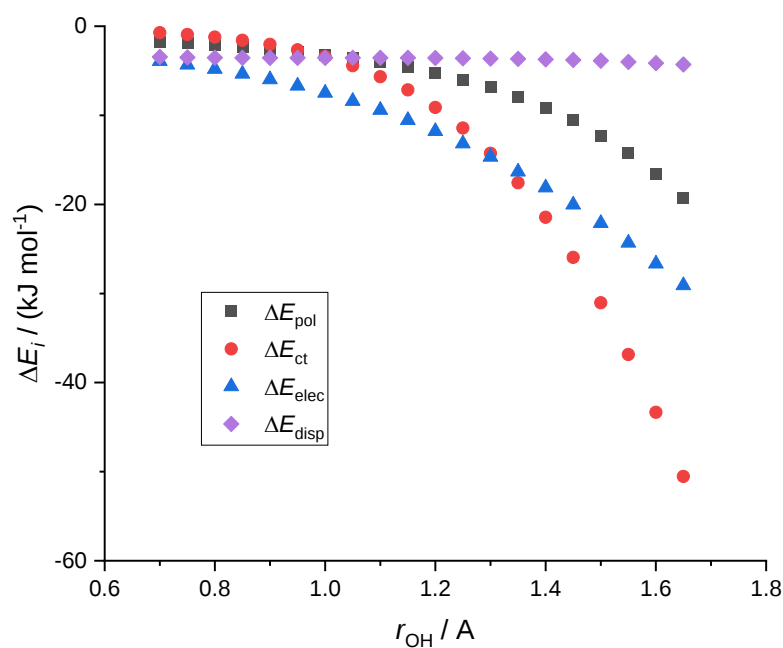
сепак, општиот тренд во целата испитувана r_{OH} област покажува дека дисперзијата го фаворизира поместувањето „кон црвено“. Како што може да се види на Слика 15 под б), каде графиконите за уделите на ΔE_{disp} , ΔE_{elec} , ΔE_{pol} и ΔE_{ct} компонентите на вкупната ΔE_{int} наспроти r_{OH} се прикажани, апсолутната вредност од изводот $(d(\Delta E_i)/dr_{\text{OH}})_{r_{\text{OH}}=r_{\text{OH},e}}$ е најголема за компонентата на пренос на полнеж. Овој извод од преносот на полнеж како компонента станува сè поголем во апсолутна вредност кога $r_{\text{OH}} > r_{\text{OH},e}$, спротивно на изводите од другите компоненти. Од анализата изведена со втората генерација на ALMO – EDA, можеме со сигурност да кажеме дека најголемиот удел во севкупното поместување „кон црвено“ на вибрационата фреквенција го има енергијата на интеракција од преносот на полнеж. Овие заклучоци се во согласност со претходно спроведената NBO анализа.

Придонесот за „кон сино“ поместување на изразот на Паули за одбивање, од друга страна, може да се препише на таканаречениот „вибрационен сид-ефект“ односно поради заробувањето на О – Н вибрацискиот осцилатор со „месинџер“ молекулата која претставува пречка за движењето со голема амплитуда. Анхармонискиот О – Н осцилатор има зголемување во Паулиевото одбивање како што се доближува до подалечните области од вибрационата PES (со тоа се доближува до σ -електронската густина на молекулата на водород) „чувствува“ зголемена вибрациона потенцијална енергија, односно вибрацискиот потенцијал станува пострмен во споредба со кога „месинџер“ H_2 молекулата ја нема.

Анализата на зависноста на различни удели на ΔE_i компоненти во ΔE_{int} врз r_{OH} за минимумот кога означувањето е од метилираната страна (Слика 16) не доведува до следните заклучоци. Сите компоненти, освен Паулиевото одбивање, се негативни. Во овој случај, сепак, придонесот кон вибрационото „кон сино“ наспроти „кон црвено“ поместување е многу покомплексен и сложен. Иако Паулиевото одбивање го фаворизира поместувањето „кон сино“ за О – Н вибрационата фреквенција се до приближно $r_{\text{OH}} \approx 1.4 \text{ \AA}$, над оваа вредност трендот се менува. Преносот на полнеж од друга страна пак покажува осцилаторно однесување кое може да се препише на флукуациите во електронската густина на betaineH(+) при возбудување на О – Н вибрацискиот мод и со тоа вредностите за функциите на фрагментот од одговорот на електричното поле (fragment electric-field response functions (FERFs)) кои се употребуваат при пресметување на ΔE_{ct} во ALMO – EDA 2 методот. Компонентата постојана електростатика (ΔE_{elec}) како и поларизација (ΔE_{pol}) во овој случај придонесуваат за поместување „кон сино“ на О – Н вибрационата фреквенција (вредноста на изводот $(d(\Delta E_i)/dr_{\text{OH}})$ е позитивна и во двата случаи). Само дисперзионата енергија како компонента придонесува константно за поместување „кон црвено“ на О – Н вибрационата фреквенција, $((d(\Delta E_{\text{disp}})/dr_{\text{OH}}))$ е негативен низ целосниот опсег за истражуваните r_{OH} вредности). Ваква застапеност на факторите кои придонесуваат за поместување „кон сино“ на О – Н вибрационата фреквенција, што е делумно придушено само од дисперзионата компонента, води кон експериментално увиденото поместување „кон сино“ кога означувањето е од метилираната страна на betaineH(+).

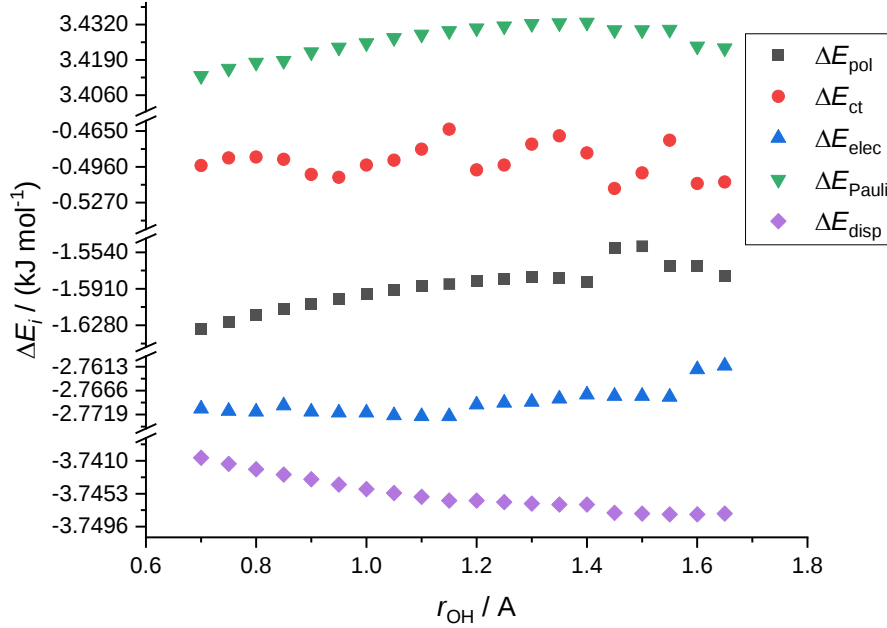


a)



б)

Слика 15. Зависностите на енергијата на интеракција од поединечните компоненти пресметани со втора генерација на ALMO – EDA пристапот за O – H растојанијата за минимумот кога означувањето е од OH страната за betaineH(+)...H₂ димерот пронајден на HCTH/407/aug-cc-pVTZ PES: а) сите компоненти на енергијата на интеракција – исечокот ја претставува r_{OH} зависноста од дисперзионата енергија како компонента – ΔE_{disp}; б) r_{OH} зависноста од негативните ΔE_i компоненти.



Слика 16. Зависностите на енергијата на интеракција од поединечните компоненти пресметани со втора генерација на ALMO – EDA пристапот за O – H растојанијата за минимумот кога означувањето е од метилираната страна – минимум пронајден за betaineH(+)...H₂ димерот на HCTH/407/aug-cc-pVTZ PES.

3.2 Динамички пристап – молекуларна динамика

За извлекување на спектроскопските информации од податоците добиени со молекуларната динамика се потпревме на теоријата на линеарен одговор (65,79,80). Одредувањето на позициите на сите вибрациски енергетски нивоа (растојанието помеѓу нив, изразено во енергија или како бранов број), без разлика на нивната активност или неактивност во контекст на кои било од вибрациските спектроскопски техники е возможно со пресметување на автокорелационата функција на брзината (65,79,80):

$$\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \int_0^\infty v_{i,j}(t') \cdot v_{i,j}(t' + t) dt' \quad (102)$$

(каде аглестите загради означуваат просек од ансамблот) и последователно спроведување на Фуриеова трансформација:

$$I_{vv}(\omega) \propto \int_0^\infty \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (103)$$

која по употреба на конволуционата теорема се поедноставува до:

$$I_{vv}(\omega) \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left| \int_0^\infty v_{i,j}(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (104)$$

На овој начин, спектрите на вибрациона густина на состојбите (VDOS) се пресметани за секоја од температурите и потоа за секој од добиените спектри е направена дводимензионална корелациона анализа од два спектри (2T2D) (81,82). VDOS спектрите се директно пропорционални со спектрите на кинетичката енергија.

Спектарот на кинетичката енергија во себе содржи суштински информации за разликите помеѓу енергетските нивоа во молекуларниот систем и директно може да се спореди со спектарот на нееластично неутронско расејување (INS). За предвидување и

споредба со инфрацрвен апсорпциски спектар, треба да се пресмета автокорелационата функција на диполниот момент (65,79,80):

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \int_0^{\infty} \mu_{i,j}(t') \cdot \mu_{i,j}(t' + t) dt' \quad (105)$$

која со Фуриева трансформација станува пропорционална на IR апсорпциониот интензитет:

$$I_{\mu\mu}(\omega) \propto \int_0^{\infty} \langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (106)$$

односно:

$$I_{\mu\mu}(\omega) \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \left| \int_0^{\infty} \mu_{i,j}(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt \right|^2. \quad (107)$$

Покрај двете претходно објаснети автокорелациони функции, исто така конструиравме и анализираме така наречени парцијални автокорелациони функции (PACF (83–86)) засновани на брзината на вибрациската координата од интерес (автокорелациони функции на парцијална брзина ACFs – pVACFs) како и заснована само на вибрациската координата од интерес (односно О-Н растојанието во случајов). pVACF во овој случај се пресметува со:

$$\langle \dot{q}(0) \cdot \dot{q}(t) \rangle = \int_0^{\infty} \dot{q}(t') \cdot \dot{q}(t' + t) dt' \quad (108)$$

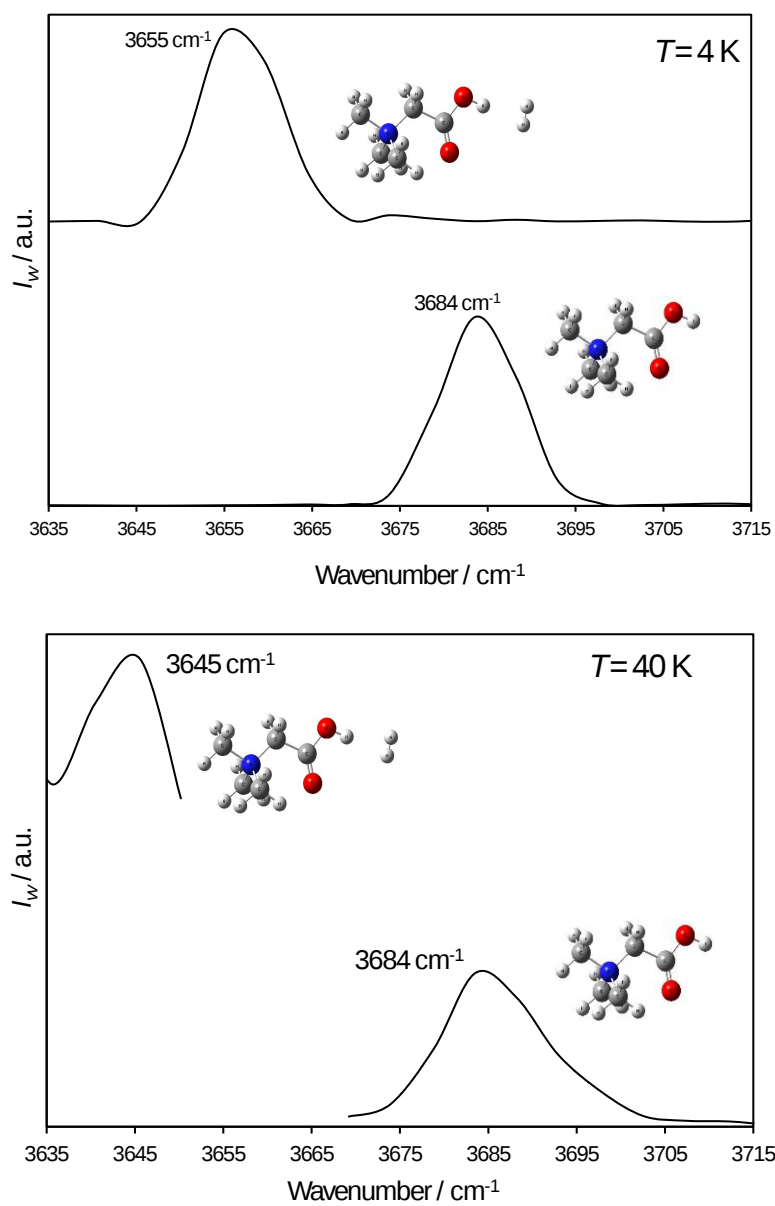
додека соодветната rACF заснована на вибрационата координата е дадена со:

$$\langle q(0) \cdot q(t) \rangle = \int_0^{\infty} q(t') \cdot q(t' + t) dt' \quad (109)$$

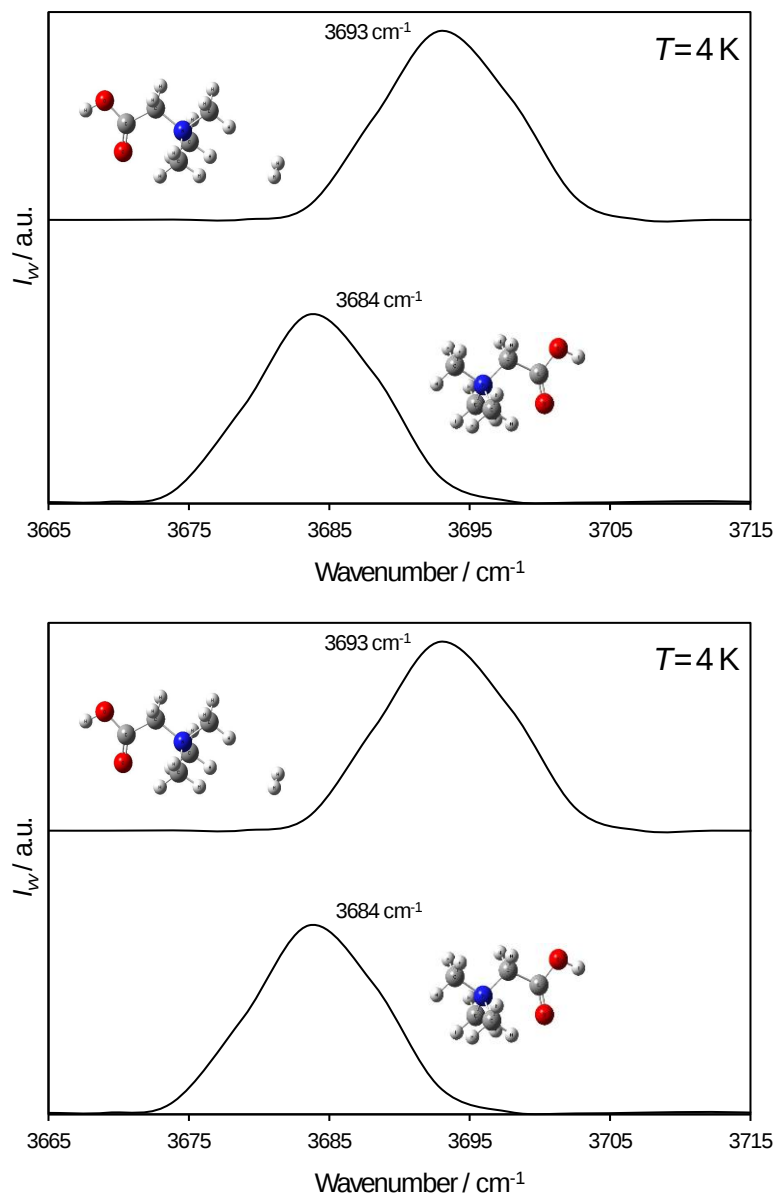
Соодветните спектри на моќност во двата случаи се пресметани Фуриева трансформација на соодветните ACFs. Овие спектри се исто така искористени за недвосмислена асигнација на лентите во спектрите на кинетичка енергија и IR спектрите добиени со автокорелационата функција на диполниот момент.

Со сите методи кои ги употребивме добивме резултати кои се конзистентни едни со други и поради тоа најголемиот дел од дискусијата презентирана во продолжението на оваа теза ќе биде базирана на автокорелационата функција од брзината, бидејќи примарно ќе се фокусираме на поместувањето на вибрационата фреквенција при нековалентното водородно врзување, а не на IR интензитетите и промената на интензитетот на лентите.

На слика 17. е претставен VDOS спектарот во регионот на О-Н вибрацискиот премин пресметан со Фуриева трансформација од автокорелационата функција на брзината добиена од ADMP траекториите од слободен betaineH(+), како и betaineH(+) означен со молекула на водород од страна на О-Н осцилаторот. VDOS спектарот на Слика 17. под а) добиен со анализа на податоците од ADMP на 4 K, додека под б) се од симулациите на 40 K. Слика 18. пак се претставени VDOS спектрите добиени на ист начин, но во овој случај betaineH(+) е означен од молекула со водород од хидрофобната страна, односно метилираната страна на протонираниот бетаин. Под а) ADMP на 4 K и под б) на 40 K.

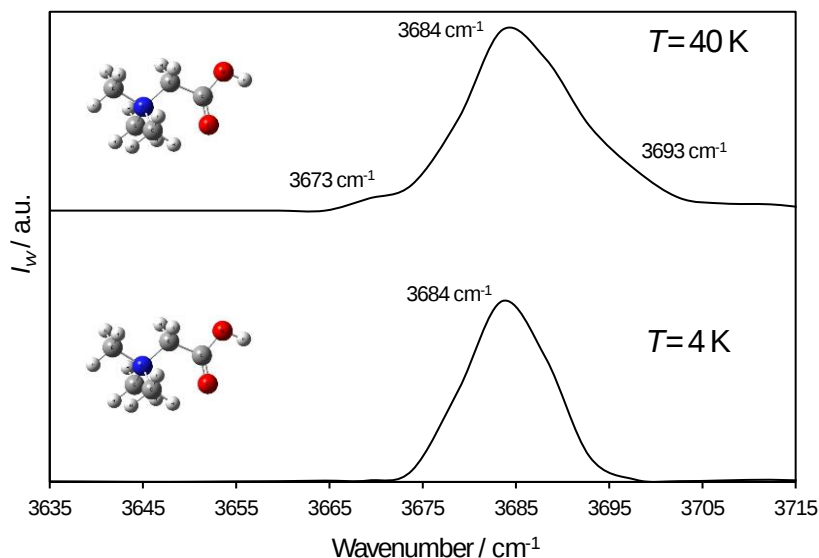


Слика 17. VDOS спектри во регионот на $O-H$ вибрацискиот премин добиен од ADMP траекториите на слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со молекула на водород од страната на $O-H$ осцилаторот пресметани од ADMP траекториите на а) 4 K, б) 40 K



Слика 18. VDOS спектри во регионот на О-Н вибрацискиот премин добиен од ADMP траекториите на слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со молекула на водород од CH₃ страната пресметани од ADMP траекториите на а) 4 K, б) 40 K

Слика 19. ги споредува VDOS спектрите во регионот на О-Н вибрацискиот премин на betaineH(+) добиени од ADMP симулациите на 4 K и 40 K. Позициите на максимумите на лентите во VDOS, кои одговараат на центроидните фреквенции (односно брановите броеви) на соодветните О-Н вибрациски фреквенции се претставени во табела 9 и 10. Во овие табели се дадени и експерименталните резултати добиени со IRMPD, како и податоците добиени со статичкиот анхармониски пристап.



Слика 19. VDOS спектар во регионот на О-Н вибрацискиот премин добиен од ADMP траекториите на слободен betaineH(+) пресметани од ADMP траекториите на а) 4 K, б) 40 K

Табела 9. Вибрациските фреквенции на соодветните О-Н вибрациски модови на слободен betaineH(+) и на betaineH(+) означен со молекула на водород од страната на О-Н осцилаторот пресметани од HCTH О-Н вибрациските потенцијали, како и од ADMP траекториите на 4 K и 40K, заедно со соодветните поместувања на вибрациските фреквенции.

Method	ν / cm^{-1}		$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$
	BetaineH(+)	BetaineH(+)-H ₂	
HCTH – anharmonic	3509	3466	-43
HCTH – harmonic	3675	3645	-30
ADMP – 4 K	3684	3655	-29
ADMP – 40 K	3684	3645	-39
EXP.	3554	3514	-40

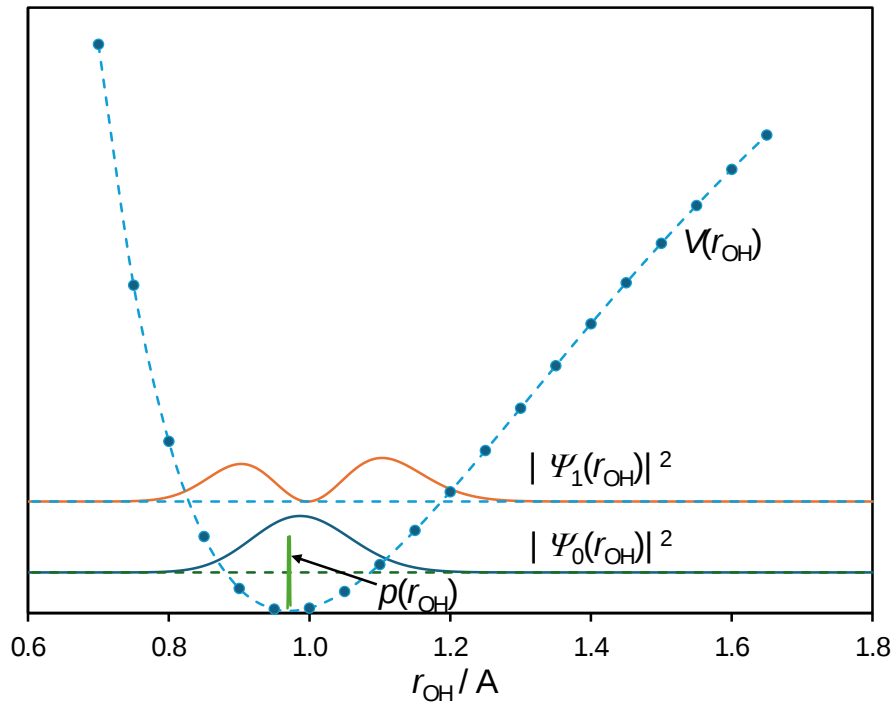
Табела 10. Вибрациските фреквенции на соодветните О-Н вибрациски модови на слободен betaineH(+) и на betaineH(+) означен со молекула на водород од метилираната, CH₃ страната, пресметани од HCTH О-Н вибрациските потенцијали, како и од ADMP траекториите на 4 K и 40K, заедно со соодветните поместувања на вибрациските фреквенции.

Method	ν / cm^{-1}		$\Delta \nu / \text{cm}^{-1}$
	BetaineH(+)	BetaineH(+)-H ₂	
HCTH – anharmonic	3509	3526	17
HCTH – harmonic	3675	3691	16
ADMP – 4 K	3684	3693	9
ADMP – 40 K	3684	3698	14
EXP.	3554	3558	4

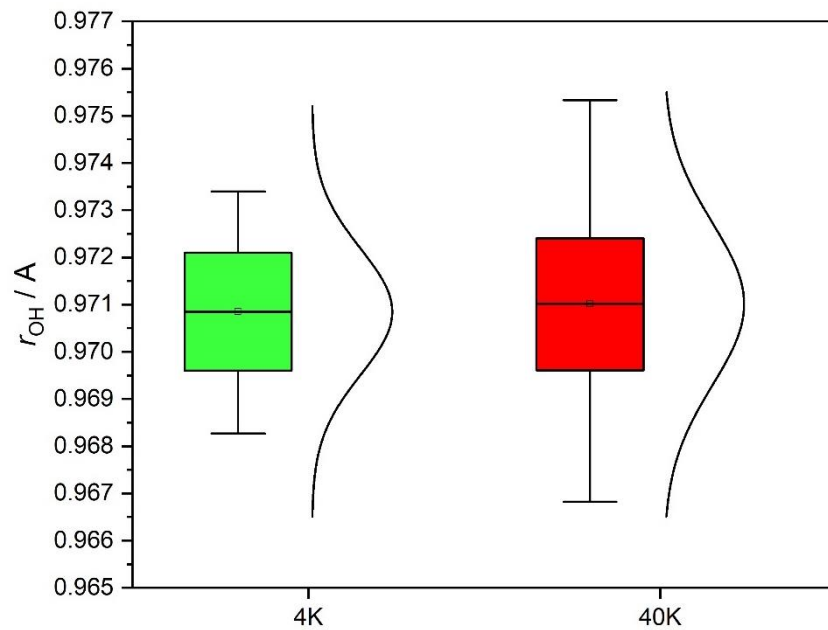
Како што може да се види од слика 17 и 18, како и од табела 9 и 10, во случајот кога betaineH(+) катјон е означен со H₂ од страната на О-Н осцилаторот, ADMP симулациите на 4 K всушност го даваат хармониски пресметаното поместување на О-Н вибрациониот мод, додека пак од резултатите добиени од траекторијата пресметана на 40 K се во многу подобра согласност со анхармониски пресметаното вибрационо поместување од

статичките пресметки и е во одлична согласност со експерименталните податоци (5). Анализата на резултатите од ADMP траекториите добиени од симулациите со почеток во минимумот кој соодветствува на конфигурацијата кога betaineH(+) означен со H₂ од метилираната, CH₃ страна доведе до следните заклучоци. Статичките пресметки во овој случај предвидуваат незначително мал придонес на анхармониското поведение кон поместувањето на вибрационата фреквенција на О-Н осцилаторот. Овој резултат не е изненадувачки бидејќи не постои директна интеракција помеѓу О-Н осцилаторот и H₂ молекулата со која е означена молекулата. Додека поместувањето на вибрационата фреквенција добиено со динамичките симулации на 40 K е во одлична согласност со статичките, поместувањето на вибрационата фреквенција добиено од траекторијата на 4 K е нешто помало, сепак е во многу подобра согласност со експерименталните податоци (5). Така, динамичките ефекти се чини дека се од суштинско значење за случајот кога означувањето е од хидрофобната, метилирана страна на молекулата.

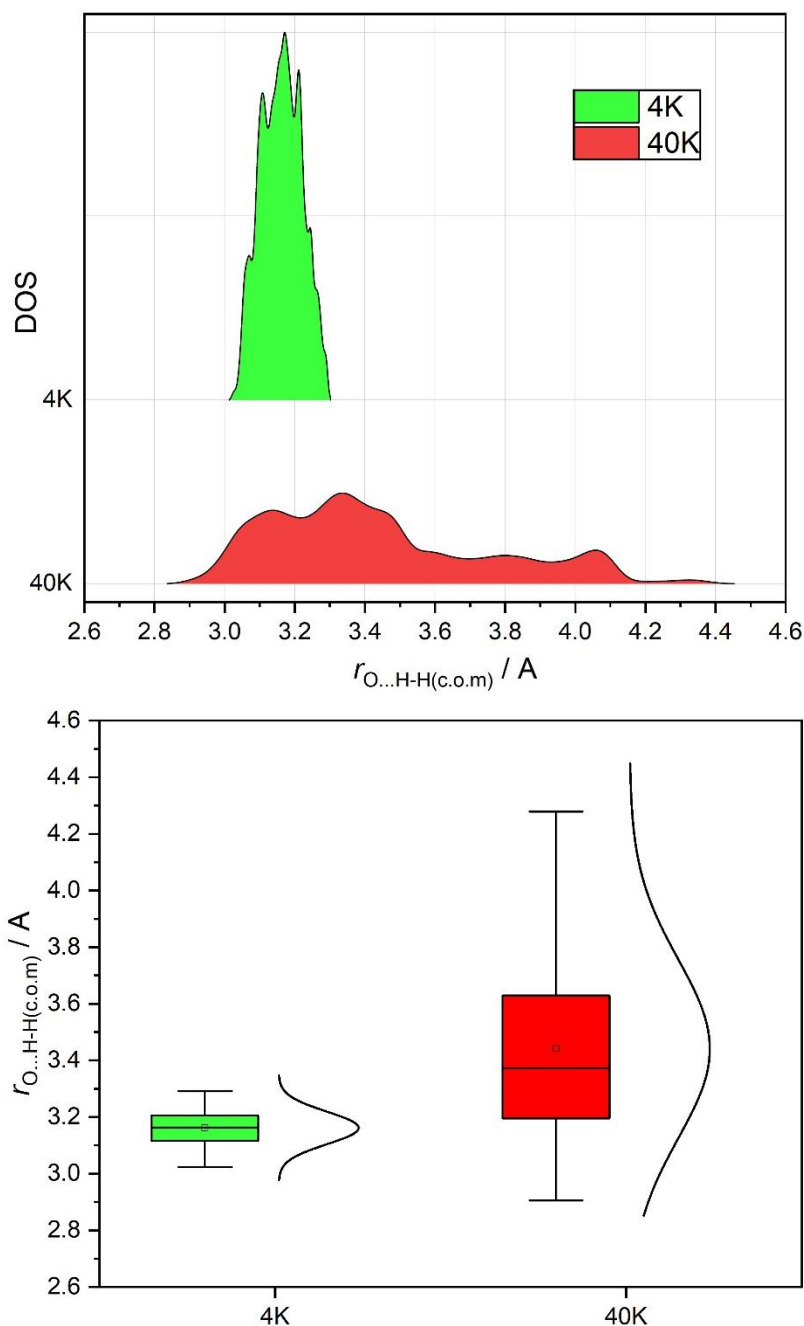
За продлабочена анализа на температурните ефекти врз вибрационата фреквенција на О-Н осцилаторот, ги анализираме промените на лентата на О-Н модот во случајот на слободен протониран бетаин катјон. Заедно со слика 19, која ги споредува О-Н вибрациските ленти во VDOS на слободен betaineH(+) пресметани од ADMP симулациите на 4 K и 40K, на Слика 20 е претставена споредбата на О-Н вибрациските потенцијали (пресметани со исто ниво на теорија кое е употребено и при ADMP симулациите), густината на квантната веројатност за основното и првото побудено вибрациско енергетско ниво (пресметани со решавање на вибрациската Шредингерова равенка), како и распределбата на веројатноста на О-Н растојанијата добиени од ADMP симулациите на 4 K. Додека на Слика 21 е претставена споредба на распределбата на веројатноста на О-Н растојанијата добиени од ADMP симулациите на 4 K и 40 K. Зголемувањето на температурата од 4 K до 40 K, како што може да биде квантитативно увидено од слика 21, го зголемува опсегот на О-Н растојанијата кои ги достигнува ОН осцилаторот во слободен betaineH(+). Овие ефекти ги изменуваат ОН вибрациските фреквенции и резултираат со проширување на ОН вибрационата лента во VDOS спектарот. На 40 K, поголемата амплитуда на ОН вибрацискиот мод предизвикува осцилаторот да има поголем опсег на О-Н вибрациски потенцијали кои ги достигнува, кои вклучуваат делови кои отстапуваат многу повеќе од соодветната крива на хармониска потенцијална енергија, што доведува до проширување на лентата и појава на одредени дополнителни елементи во лентата (односно „фина структура“ на вибрационата лента).



Слика 20. О-Н вибрацискиот потенцијал на слободен betaineH(+) пресметан со исто ниво на теорија како и ADMP симулациите, густината на квантна веројатност за основното и првото побудено вибрационно енергетско ниво, пресметана со решавање на вибрациската Шредингерава равенка, како и распределбата на веројатноста за О-Н растојанијата добиени со ADMP симулации на 4 K.



Слика 21. Распределба на веројатноста за О-Н растојанијата добиени со ADMP симулации на слободен betaineH(+) на 4 K и 40 K.

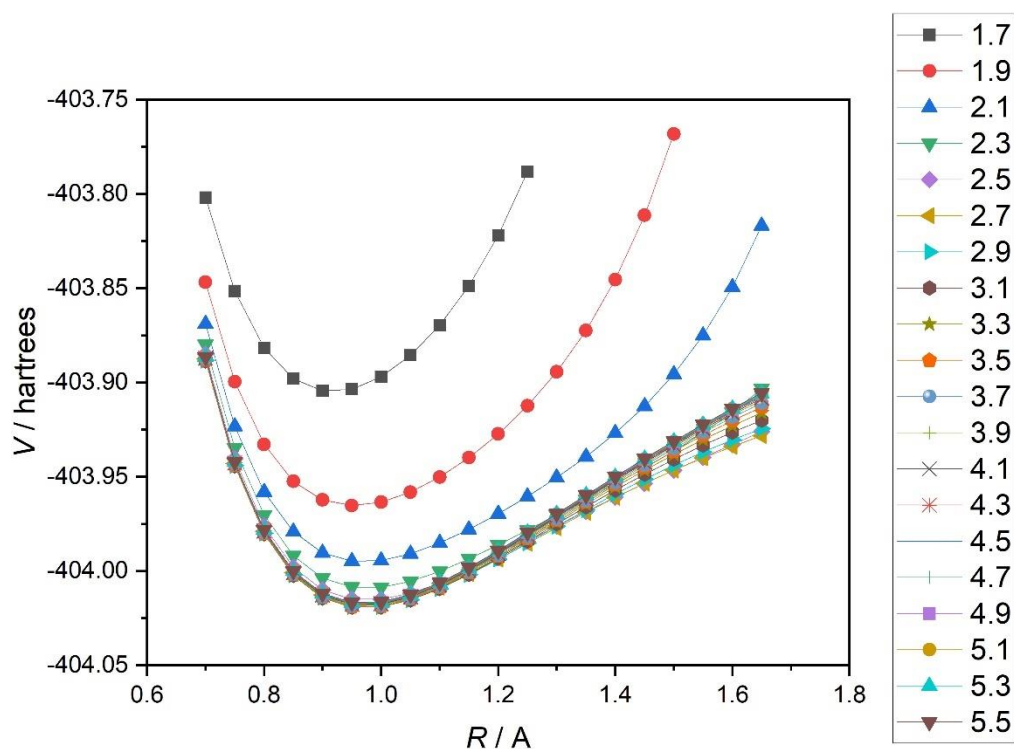


Слика 22. Распределба на веројатноста на растојанијата помеѓу O од betaineH(+) и центарот на масата на водородната молекула со која е означен од страна на OH осцилаторот на 4 K и 40 K: a) ridgeline plot со kernel-smoothed распределба; б) whiskers plot со Гаусова распределба

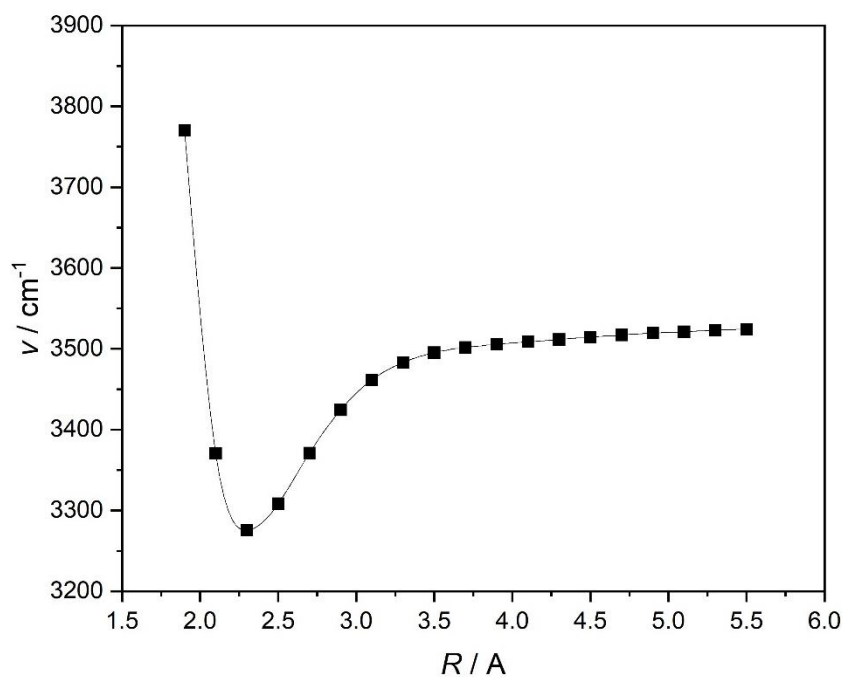
Слика 22 ги споредува распределбите на веројатноста за растојанијата помеѓу кислородниот атом од betaineH(+) и центарот на масата на водородната молекула со која е означен од страна на OH осцилаторот. На Слика 22 под а) даден е таканаречен „ridgeline plot“, каде распределбите се моделирани со употреба на методот за процена на густина базиран на функции со јадро (kernel-smoothed), додека под б) е прикажан таканаречен „whiskers plot“ со соодветните Гаусови распределби. Како што може да се види, на 4 K варијациите во O...H-H растојанијата се незначителни и водородната молекула со која е означен betaineH(+) останува сосема блиску до OH осцилаторот во betaineH(+). Поради тоа движењето на OH осцилаторот е просторно ограничено во релативно мал регион на кривата на потенцијална енергија, бидејќи движењата со

голема амплитуда се спречени од зголеменото Паулиево одбивање поради блиску поставената молекула на водород. На 40 K ситуацијата овозможува помалку лимитирано движење и просторно ограничување, O...H-H растојанијата варираат во многу поширок опсег. Движењето на OH осцилаторот е помалку лимитирано и може да достигне подалечен регион од кривата на потенцијална енергија. Пристапот до овој анхармониски дел на вибрацискиот потенцијал на 40 K во случајот кога OH осцилаторот во betaineH(+) е во комбинација со присуството на електронска густина која се должи на блиску поставената σ врска од соседната H₂ молекула со која е означен, доведува до многу поголемо поместување на вибрациската фреквенција „кон црвено“, што е во квантитативна согласност со експерименталните IRMPD податоци (5). Просторното ограничување на OH движењето на 4 K се спротивставува на намалувањето на поместувањето предизвикано од слабата водородна врска помеѓу betaineH(+) и молекулата на водород кога означувањето е од страната на OH осцилаторот и го редуцира до хармониските вредности.

За подетален квантитативен увид во претходно дискутираните аспекти, ги пресметавме кривите на вибрациска потенцијална енергија на O-H осцилаторот пресметани со ниво на теорија HCTH407/aug-cc-PVTZ, како функција од растојанието R помеѓу атомот на кислород од O-H осцилаторот и центарот на масата на H₂ молекулата (Слика 23). Од друга страна, Слика 24 ја прикажува зависноста на анхармониската вибрациска фреквенција на O-H осцилаторот, пресметана преку решавање на вибрациската Шредингерова равенка со методот на Нумеров, како функција од R . Како што може да се забележи, флуктуациите на R кон поголеми вредности овозможуваат ослободување на просторното ограничување на O-H осцилаторот, овозможувајќи му да ги достигне повеќе анхармониските делови на кривата на вибрациска потенцијална енергија. Од друга страна, флуктуациите кон помали вредности на R , кои, како што се забележува од Слика 22, се ограничени на вредности над 2.8 Å, би предизвикале намалување на фреквенцијата на O-H вибрацискиот мод.



Слика 23. Криви на вибрациска потенцијална енергија пресметани со ниво на теорија HCTH407/aug-ss-PVTZ како функција од растојанието $r_{O...H(c.o.m.)}$ помеѓу кислородниот атом од OH осцилаторот и центарот на масата на H_2 молекулата со која е означен.



Слика 24. Зависноста на анхармониската вибрациска фреквенција на O-H осцилаторот, пресметана преку решавање на вибрациската Шредингерова равенка со методот на Нумеров, како функција од R

За добивање на продлабочен увид во температурно предизвиканите промени во движењето на O-H осцилаторот, кога означувањето со молекула на водород е отсутно или присутно на различен дел од молекулата на бетаинот, ја користиме техниката на дводимензионална корелациона анализа базирана на два сета податоци (два спектрални

вектори) (2T2D COS) (81,82). Оваа техника за анализа на податоци е заснована на генерализираната 2D корелациона анализа, приспособена за случај кога имаме два спектрални одговори при два различни услови (како спектри на две различни температури во нашиот случај).

Во случајот на два спектрални одговори (означени како $s(v)$ и $r(v)$ понатака во текстот, каде означувањето потекнува од кратенките за „примерок“ (“sample”) и „референтен“ (“reference”) спектар – кои во контекст на оваа студија се предмет на конвенција), употребуваме дефиниција за синхрониот 2D спектар на аналоген начин како во генерализираниот 2DCOS пристап, така што:

$$\Phi(v_1, v_2) = \frac{1}{2}[s(v_1) \cdot s(v_2) + r(v_1) \cdot r(v_2)] \quad (110)$$

при што асинхрониот спектар е:

$$\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{2}[s(v_1) \cdot r(v_2) - r(v_1) \cdot s(v_2)] \quad (111)$$

За да се овозможи фазно просторна претстава на добиените 2T2D спектри, ја користиме следната дефиниција за комплексен динамички спектар:

$$a(v) = r(v) + i \cdot s(v) \quad (112)$$

(каде $i = \sqrt{-1}$). Така 2T2D корелациониот спектар може да биде изразен како векторски производ:

$$a(v) \cdot a^*(v) = \Phi(v_1, v_2) + i \cdot \Psi(v_1, v_2) \quad (113)$$

Во однос на комплексниот динамички спектар (112) како вектор во комплексната Гаусова рамнина, чијашто реална компонента е $r(v)$, додека имагинарната е $s(v)$, фазниот агол $\theta(v_1, v_2)$ е даден со:

$$\theta(v_1, v_2) = \arctan \left[\frac{\Psi(v_1, v_2)}{\Phi(v_1, v_2)} \right] \quad (114)$$

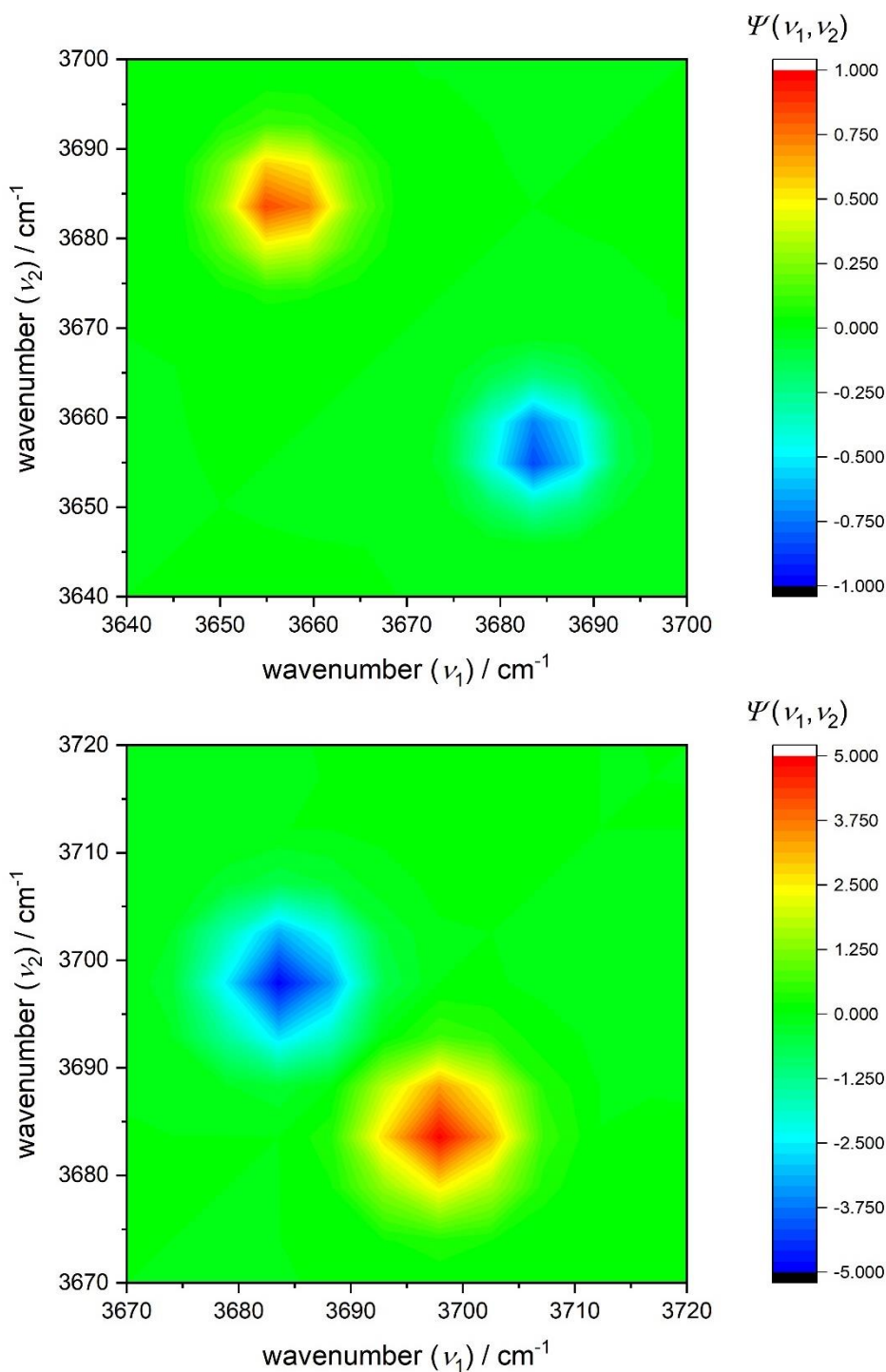
Со употреба на наведениот формализам, 2T2D анализата е практично сведена на споредба на фазните агли од два вектора во комплексната Гаусова рамнина, соодветно на истражуваниот пар на спектри.

Бидејќи информациите кои ни се од корист за целта на овој дел од дисертацијата се содржани во асинхрониот 2T2D спектар, дискусијата понатака ќе биде фокусирана на овој тип на спектар. На Слика 25 се прикажани асинхрониот 2T2D спектар кој е добиен со споредба на VDOS спектарот пресметан од изведените ADMP симулации на 4 K за слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со H₂ од страна на O-H осцилаторот (Слика 25, под а), како и слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со H₂ од CH₃, метилираната, страна (Слика 25, под б). Од друга страна, на слика 24 е прикажан асинхрониот 2T2D спектар добиен од VDOS спектарот на слободен betaineH(+) катјон пресметан од изведените ADMP симулации на 4 K и 40 K. Бидејќи фокусот е насочен кон регионот на O-H вибрациските модови, Сликите 25 и 26 ги прикажуваат само овие релевантни региони во соодветниот асинхрон 2T2D спектар.

Може да се покаже дека постоењето на пик на позиција (v_1, v_2) во асинхрониот 2T2D спектар имплицира различно потекло на спектралните ленти кои се појавуваат на брановите броеви v_1 и v_2 . Особено погодна карактеристика на 2T2D спектрите е тоа што

претходната изјава останува валидна без разлика колку добро се разделени лентите во линеарните IR спектри.

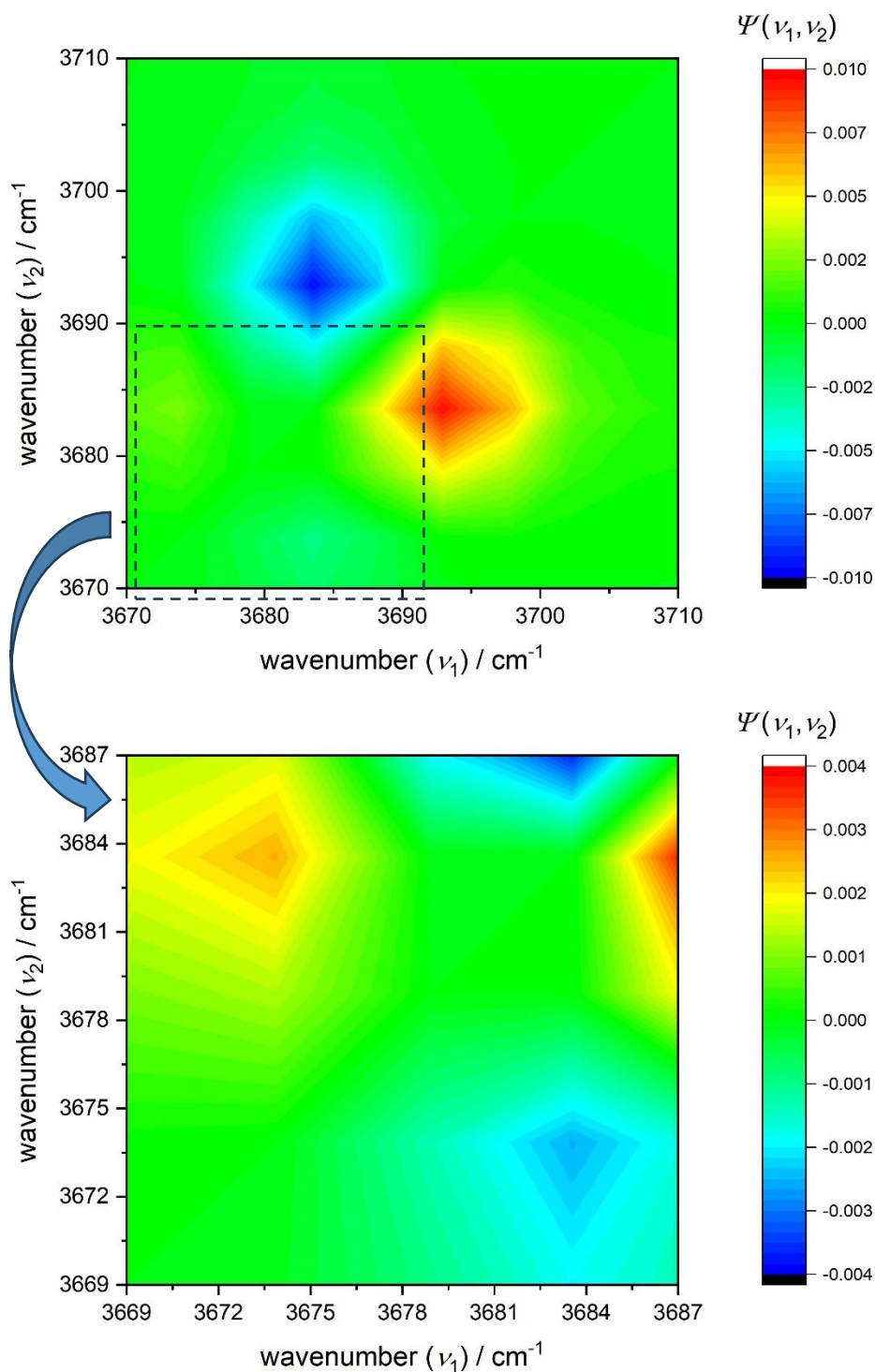
2T2D спектрите на Слика 25 а) и б) на тој начин овозможуваат јасно разграничување на потеклото на О-Н вибрациските ленти во двата испитувани случаи. Конкретно, тие ја разликуваат лентата која потекнува од О-Н осцилаторот во слободниот betaineH(+) од онаа која потекнува од О-Н осцилаторот во означениот со H₂ протониран бетаин. Лентите во асинхрониот 2T2D спектар на Слика 25 под а) се појавува на (3684 cm⁻¹, 3655 cm⁻¹), што точно одговара на позициите на двата гореспоменати осцилатори (вториот одговара на случајот кога означувањето е од страната на О-Н осцилаторот). Бидејќи 2T2D спектарот е антисиметрична мапа, ќе го дискутираме само долниот-триаголен дел. 2T2D спектарот на Слика 25 под б) прикажува нагласен пик на (3693 cm⁻¹, 3684 cm⁻¹), што е во согласност со позициите на лентите на два различни О-Н осцилатори (во слободен betaineH(+) и во betaineH(+) означен од CH₃ страната).



Слика 25. Асинхронниот 2T2D спектар добиен со споредба на VDOS пресметани спектри од ADMP симулациите на 4 K на слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со H₂ од страна на O-H осцилаторот (а) како и за слободен betaineH(+) и betaineH(+) означен со H₂ од CH₃ страната (б).

Многу посуштински заклучоци можат да се изведат од анализата на 2T2D спектарот прикажан на Слика 26, кој го разграничува потеклото на подлентите (subbands) во комплексната O-H вибрациска лента во VDOS на слободен betaineH(+) добиен од ADMP симулациите на 40 K. Во овој спектар се идентификуваат два значајни пика: првиот на (3693 cm⁻¹, 3684 cm⁻¹) и вториот, значително послаб (нагласен во вметнатиот приказ), на (3684 cm⁻¹, 3673 cm⁻¹). Овие ленти укажуваат на постоење на две дополнителни популации на O-H осцилатори со различно потекло од оној на 3684 cm⁻¹.

Нивното потекло се поврзува со достигнувањето и истражувањето на подалечните делови од квантно-механичката крива на вибрациска потенцијална енергија од страна на класичниот анхармониски осцилатор, што резултира со проширување на опсегот на VDOS спектарот.



Слика 26. Асинхрон 2T2D спектар добиен со споредба на VDOS пресметаните спектри од ADMP симулациите на 4 K и 40 K на слободен betaineH(+).

4. ЗАКЛУЧОК

Нековалентните интеракции се присутни насекаде во природата. Тие играат клучна улога во голем број на процеси и феномени, опфаќајќи области како што се природните науки, биохемијата, атмосферската хемија и науката за материјали. Додека во одредени случаи овие интеракции можат да ја определат структурата на органските молекуларни кристали, тие исто така можат да бидат одговорни за многу суптилни детали на структурата, сложено дефинирајќи ја, при што структурниот интегритет е тесно поврзан со нивната функционалност, која е од суштинско значење за нивните биолошки улоги.

Оваа дисертација претставува детална анализа на интермолекуларната интеракција помеѓу протонираниот бетаин и молекуларниот водород во парна фаза под спектроскопски услови на IRMPD, користејќи напредни квантохемиски методи. Нашите резултати обезбедуваат нови перспективи за основните прашања поврзани со широкиот опсег на меѓумолекуларни водородни врски и природата на протон акцепторите. Оваа студија ја испитува ефикасноста и применливоста на различни DFT функционали во пресметувањето на анхармониските вибрациски поместувања на фреквенцијата за системот што се истражува, кои се клучни за прецизно толкување на експерименталните податоци од IRMPD. Дополнително за да обезбедиме темелен и продлабочен увид во структурата и динамиката на една од најслабите познати водородни врски во литературата, како и за да постигнеме понатамошно разбирање на достапните IRMPD спектроскопски податоци, во оваа студија користиме молекуларна динамика и тоа ADMP симулации на слободниот протониран бетаински катјон, како и на протонираниот бетаински катјон означен со H_2 на две различни можни места. Симулациите се изведени на внимателно одбрано ниво на теорија по спроведените статички пресметки.

Целта на статичките пресметки е да се испита ефикасноста на различни DFT функционали за пресметување на анхармониските вибрациски поместувања на релевантните модови кај испитуваниот систем, односно поместувањето на вибрациската лента на ОН осцилаторот кон црвено, со цел да се воспостави метод кој ќе овозможи соодветен увид во она што се случува кај ваков тип на системи при слаби нековалентни интермолекуларни интеракции. Овој осцилатор и соодветното поместување на неговата фреквенција не може да се третира како хармониски осцилатор бидејќи во себе содржи водород, т.е. претставува X-H осцилатор, кој врши движења со голема амплитуда кои достигнуваат до анхармонискиот дел на кривата на вибрациски потенцијал на осцилаторот. Поради тоа за да се добие соодветна усогласеност помеѓу теоријата и експериментот потребно е ригорозно да се третира овој осцилатор како анхармониски. По спроведеното испитување на десет различни функционали утврдено е дека DFT функционалот HCTH/407 развиен од групата на Handy е соодветен за оваа намена, кога означувањето од страна на ОН осцилаторот од интерес. Ова е потврдено со добиените резултати од статичките анхармониски пресметки со квантитативна усогласеност на теоријата ($\Delta\nu = 41,95 \text{ cm}^{-1}$) и експериментот ($\Delta\nu = 42 \text{ cm}^{-1}$) за поместувањето „кон црвено“ на вибрациската лента на ОН осцилаторот од протонираниот бетаин означен со една молекула на водород, од страната на осцилаторот од интерес (ОН групата). Останатите DFT функционали, кога станува збор за овој случај на означување, го преценуваат многу повеќе поместувањето на вибрационата фреквенција на ОН осцилаторот кај анхармониските пресметки отколку кај хармониските. Овој ефект станува уште понагласен со користење на коригираните за поведение на големи растојанија

функционали, особено со вклучување на корекциите поради постоење на дисперзионите сили.

Откако го пронајдовме најсоодветниот функционал преминавме на дополнителни испитувања за добивање на продлабочен увид во факторите кои имаат удел во поместувањето на вибрационата фреквенција на ОН осцилаторот, по означување на betaineH(+) со една водородна молекула од страна на осцилаторот од интерес, ОН групата. Сите понатамошни пресметки се направени со функционалот NSTH/407. Почетната претпоставка дека структурата со Т форма којашто ја има димерот, каде што карбоксилната ОН група е насочена директно кон центарот на врската во водородната молекула, се должи на мултиполните моменти на двете молекули кои укажуваат најверојатно на дипол – квадрипол фаворизирана интеракција која ја стабилизира оваа структура по изведените пресметки се покажа погрешна. Спротивно на очекуваното, дипол – квадрупол интеракцијата сама по себе би ја дестабилизирала нековалентната интеракција во овој случај. Поради тоа преносот на полнеж мора да игра улога во стабилизирањето на геометријата на овој димер. Дополнително спроведените испитувања со CFP, NBO, Бадеровата анализа AIM, NCI и ALMO-EDA 2 резултираа со потврдување на претпоставката дека преносот на полнеж игра улога во стабилизирањето на геометријата на овој димер, при што водородната молекула игра улога на протон акцептор. Конкретно σ врската од водородната молекула игра улога на протон акцептор во оваа водородна врска, која пак ја карактеризиравме со AIM како една од најслабите карактеризирани водородни врски во литературата познати до сега.

Во вториот дел од оваа дисертација отидовме чекор понатака во обид да добиеме дополнителен увид во реалната слика, што се случува со структурата на овој димер и неговата динамика во текот на времето за подобро објаснување и интерпретација на една од најслабите познати во литературата водородни врски преку достапните експериментални IRMPD податоци. За таа цел е употребена симулација со ADMP молекуларна динамика на betaineH(+) и betaineH(+) означен со водородна молекула од страната на осцилаторот од интерес, ОН групата и од метилираната, CH₃, страна при температура од 4 K и 40 K. Спроведените симулации, кога означувањето е од страната на осцилаторот од интерес, на 4 K се во согласност со поместувањето на вибрациската фреквенција добиено со хармониските статички пресметки. Од друга страна на 40 K добиените резултати за поместувањето на вибрациската фреквенција се во согласност со експерименталните податоци, односно се во согласност со резултатите добиени од анхармониските статички пресметки. Направена е споредба на дистрибуцијата на веројатностите за О-Н растојанијата добиени од ADMP симулациите на 4 K и 40 K за betaineH(+) при што може да се заклучи дека зголемувањето на температурата го зголемува опсегот на О-Н растојанија во рамките на ОН осцилаторот што резултира со изменување на ОН вибрационата фреквенција и проширување на ОН вибрациската лента во VDOS спектарот. Ваква споредба е направена и за растојанијата помеѓу кислородот од betaineH(+) и центарот на масата на водородната молекула со која е означен од страна на ОН осцилаторот. На 4 K варијациите во О...Н-Н растојанијата се релативно мали и водородната молекула останува прилично блиску до ОН осцилаторот. Во вакви услови ОН осцилаторот е ограничен на тесен опсег од вибрациската крива на потенцијална енергија, додека движењата со голема амплитуда се оневозможени поради зголеменото Паулиево одбивање. Ограничувањето на движењето на ОН осцилаторот при 4 K се спротивставува и го намалува поместувањето предизвикано од слабата водородна врска кога означувањето од страната на ОН осцилаторот и го сведува на хармониски вредности. Од друга страна на 40 K сликата е сосема поинаква, О...Н-Н растојанијата варираат во многу поширок опсег, движењето на ОН осцилаторот е многу

помалку ограничено и поради тоа може да достигне до подалечните делови на вибрацискиот потенцијал. Ваквата голема амплитуда и анхармониско поведење на ОН осцилаторот, во присуство на електронската густина поради непосредно блиската σ врска од водородната молекула доведува до многу поголемо поместување на вибрациската фреквенција „кон црвено“, што е во квантитативна согласност со експерименталните IRMPD податоци. Дополнително 2T2D корелационата анализа на теоретските спектри овозможува да се извлечат значајни заклучоци за вибрациската динамика на проучуваниот систем, како и разграничување на потеклото на различните делови од комплексната структура на О-Н вибрационата лента во VDOS спектарот на betaine(H)⁺ добиен од ADMP симулацијата при 40 K. Двете значајни ленти кои се присутни во асинхронниот 2T2D спектар, многу поинтензивната на (3693 cm^{-1} , 3684 cm^{-1}) и послабата на (3684 cm^{-1} , 3673 cm^{-1}), укажуваат на постоење на две дополнителни популации на О-Н осцилатори со различно потекло од онаа на 3684 cm^{-1} . Потеклото на овие ленти е поврзано со достигнувањето до многу подалечните делови од кривата на вибрацискиот потенцијал од страна на класичниот анхармониски осцилатор.

Добиените резултати и сознанија од оваа дисертација овозможуваат да се постави напреден метод за егзактна интерпретација на IRMPD спектри, со акцент на нековалентни врски и кога означувањето е со водородна молекула. Анхармонискиот третман на ваков тип на осцилатори е од клучна важност за добивање на соодветна интерпретација и квантитативна усогласеност со експериментот. Целта за воспоставување на метод и пронаоѓање на соодветен функционал за ваков тип на системи кои се испитуваат во оваа дисертација е успешно постигната. Истражувањата за продлабочен увид во она што се случува со системот и неговата динамика ни овозможува да се идентификува најслабата до сега позната во литературата водородна врска, чијашто динамика во димерот ни овозможи значајни информации за зависноста на однесувањето на осцилаторот од интерес во зависност од температурата на којашто истиот се наоѓа. Сите овие сознанија и резултати овозможуваат воспоставување на понатамошни цели:

- Докажување на перформансите на овој пристап на неколку системи кои се од сличен карактер
- Употреба на овој метод за покомплексни и посложени системи
- Испитување на зависноста на однесувањето на даден осцилатор (од сличен карактер) од температурата при која се изведуваат симулациите.
- Воспоставување на робустен сеопфатен квантномеханички метод за ваков тип на системи и нековалентни реакции.

5. ЛИТЕРАТУРА

1. Polfer NC. Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped ions. *Chem Soc Rev.* 2011;40(5):2211–21.
2. Jašíková L, Roithová J. Infrared Multiphoton Dissociation Spectroscopy with Free-Electron Lasers: On the Road from Small Molecules to Biomolecules. *Chemistry – A European Journal.* 2018 Mar 7;24(14):3374–90.
3. Prell JS, O'Brien JT, Williams ER. IRPD spectroscopy and ensemble measurements: Effects of different data acquisition and analysis methods. *J Am Soc Mass Spectrom.* 2010 May 1;21(5):800–9.
4. Nagornova Natalia S., Rizzo Thomas R., Boyarkin Oleg V. Interplay of Intra- and Intermolecular H-Bonding in a Progressively Solvated Macrocyclic Peptide. *Science.* 2012 Apr 20;336(6079):320–3.
5. Masson A, Williams ER, Rizzo TR. Molecular hydrogen messengers can lead to structural infidelity: A cautionary tale of protonated glycine. *J Chem Phys.* 2015 Sep 14;143(10):104313.
6. Jašík J, Žabka J, Roithová J, Gerlich D. Infrared spectroscopy of trapped molecular dications below 4K. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2013 Nov 15;354–355:204–10.
7. Okumura M, Yeh LI, Myers JD, Lee YT. Infrared spectra of the cluster ions $H_7O+3\cdot H_2$ and $H_9O+4\cdot H_2$. *J Chem Phys.* 1986 Aug 15;85(4):2328–9.
8. Okumura M, Yeh LI, Myers JD, Lee YT. Infrared spectra of the solvated hydronium ion: Vibrational predissociation spectroscopy of mass-selected $H_3O^+\cdot n(H_2O)\cdot m(H_2)$. *J Phys Chem.* 1990 May 1;94(9):3416–27.
9. Kamrath MZ, Relph RA, Guasco TL, Leavitt CM, Johnson MA. Vibrational predissociation spectroscopy of the H_2 -tagged mono- and dicarboxylate anions of dodecanedioic acid. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2011 Mar 1;300(2):91–8.
10. Jiang L, Wende T, Bergmann R, Meijer G, Asmis KR. Gas-Phase Vibrational Spectroscopy of Microhydrated Magnesium Nitrate Ions $[MgNO_3(H_2O)_{1-4}]^+$. *J Am Chem Soc.* 2010 Jun 2;132(21):7398–404.
11. Kamrath MZ, Garand E, Jordan PA, Leavitt CM, Wolk AB, Van Stipdonk MJ, et al. Vibrational Characterization of Simple Peptides Using Cryogenic Infrared Photodissociation of H_2 -Tagged, Mass-Selected Ions. *J Am Chem Soc.* 2011 Apr 27;133(16):6440–8.
12. Maitre P, Scuderi D, Corinti D, Chiavarino B, Crestoni ME, Fornarini S. Applications of Infrared Multiple Photon Dissociation (IRMPD) to the Detection of Posttranslational Modifications. *Chem Rev.* 2020 Apr 8;120(7):3261–95.
13. Batoon P, Oomens J, Berden G, Ren J. Conformations of Protonated AlaDap and DapAla Characterized by IRMPD Spectroscopy and Molecular Modeling. *J Phys Chem B.* 2018 Mar 1;122(8):2191–202.

14. Alahmadi YJ, Gholami A, Fridgen TD. The protonated and sodiated dimers of proline studied by IRMPD spectroscopy in the N–H and O–H stretching region and computational methods. *Phys Chem Chem Phys*. 2014 Nov 19;16(48):26855–63.
15. Spieler S, Duong CH, Kaiser A, Duensing F, Geistlinger K, Fischer M, et al. Vibrational Predissociation Spectroscopy of Cold Protonated Tryptophan with Different Messenger Tags. *J Phys Chem A*. 2018 Oct 11;122(40):8037–46.
16. Kocevski V, Pejov L. On the Assessment of Some New Meta-Hybrid and Generalized Gradient Approximation Functionals for Calculations of Anharmonic Vibrational Frequency Shifts in Hydrogen-Bonded Dimers. *J Phys Chem A*. 2010 Apr 1;114(12):4354–63.
17. Kocevski V, Pejov L. Anharmonic Vibrational Frequency Shifts upon Interaction of Phenol(+) with the Open Shell Ligand O2. The Performance of DFT Methods versus MP2. *J Phys Chem A*. 2012 Mar 1;116(8):1939–49.
18. Barone V. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *J Chem Phys*. 2005 Jan 1;122(1):014108.
19. Conte R, Houston PL, Qu C, Li J, Bowman JM. Full-dimensional, ab initio potential energy surface for glycine with characterization of stationary points and zero-point energy calculations by means of diffusion Monte Carlo and semiclassical dynamics. *J Chem Phys*. 2020 Dec 28;153(24):244301.
20. Yatsyna V, Mallat R, Gorn T, Schmitt M, Feifel R, Rijs AM, et al. Conformational Preferences of Isolated Glycylglycine (Gly-Gly) Investigated with IRMPD-VUV Action Spectroscopy and Advanced Computational Approaches. *J Phys Chem A*. 2019 Jan 31;123(4):862–72.
21. Fischer KC, Voss JM, Zhou J, Garand E. Probing Solvation-Induced Structural Changes in Conformationally Flexible Peptides: IR Spectroscopy of Gly3H⁺·(H2O). *J Phys Chem A*. 2018 Oct 18;122(41):8213–21.
22. Silvi B, Wiczorek R, Latajka Z, Alikhani ME, Dkhissi A, Bouteiller Y. Critical analysis of the calculated frequency shifts of hydrogen-bonded complexes. *The Journal of Chemical Physics*. 1999 Oct 15;111(15):6671–8.
23. Bader RFW, Bader RFW. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford, New York: Oxford University Press; 1994. 456 p. (International Series of Monographs on Chemistry).
24. Foster JP, Weinhold F. ACS Publications. American Chemical Society; 2002 [cited 2024 May 16]. Natural hybrid orbitals. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00544a007>
25. Reed AE, Weinhold F, Curtiss LA, Pochatko DJ. Natural bond orbital analysis of molecular interactions: Theoretical studies of binary complexes of HF, H2O, NH3, N2, O2, F2, CO, and CO2 with HF, H2O, and NH3. *The Journal of Chemical Physics*. 1986 May 15;84(10):5687–705.

26. Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S, Chaudret R, Piquemal JP, Beratan DN, et al. NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput.* 2011 Mar 8;7(3):625–32.
27. Pejov L. A gradient-corrected density functional study of indole self-association through $\text{N-H}\cdots\pi$ hydrogen bonding. *Chemical Physics Letters.* 2001 May 11;339(3):269–78.
28. Horn PR, Mao Y, Head-Gordon M. Probing non-covalent interactions with a second generation energy decomposition analysis using absolutely localized molecular orbitals. *Phys Chem Chem Phys.* 2016 Aug 17;18(33):23067–79.
29. Horn PR, Mao Y, Head-Gordon M. Defining the contributions of permanent electrostatics, Pauli repulsion, and dispersion in density functional theory calculations of intermolecular interaction energies. *The Journal of Chemical Physics.* 2016 Mar 18;144(11):114107.
30. Schlegel HB. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *Journal of Computational Chemistry.* 1982;3(2):214–8.
31. Boys SF, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics.* 1970 Oct 1;19(4):553–66.
32. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys.* 1993 Apr 1;98(7):5648–52.
33. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B.* 1988 Jan 15;37(2):785–9.
34. Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry.* 2011;32(7):1456–65.
35. Henderson TM, Izmaylov AF, Scalmani G, Scuseria GE. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *The Journal of Chemical Physics.* 2009 Jul 23;131(4):044108.
36. Vydrov OA, Scuseria GE. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics.* 2006 Dec 21;125(23):234109.
37. Hamprecht FA, Cohen AJ, Tozer DJ, Handy NC. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of Chemical Physics.* 1998 Oct 15;109(15):6264–71.
38. Boese AD, Doltsinis NL, Handy NC, Sprik M. New generalized gradient approximation functionals. *The Journal of Chemical Physics.* 2000 Jan 22;112(4):1670–8.
39. Schwabe T, Grimme S. Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects. *Phys Chem Chem Phys.* 2006 Sep 25;8(38):4398–401.
40. Møller Chr, Plesset MS. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys Rev.* 1934 Oct 1;46(7):618–22.

41. Zheng G, Witek HA, Bobadova-Parvanova P, Irle S, Musaev DG, Prabhakar R, et al. Parameter Calibration of Transition-Metal Elements for the Spin-Polarized Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (DFTB) Method: Sc, Ti, Fe, Co, and Ni. *J Chem Theory Comput.* 2007 Jul 1;3(4):1349–67.
42. Xantheas SS. On the importance of the fragment relaxation energy terms in the estimation of the basis set superposition error correction to the intermolecular interaction energy. *The Journal of Chemical Physics.* 1996 Jun 1;104(21):8821–4.
43. Schrödinger E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys Rev.* 1926 Dec 1;28(6):1049–70.
44. Born M, Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik.* 1927 Jan 1;389(20):457–84.
45. Verlet L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys Rev.* 1967 Jul 5;159(1):98–103.
46. Swope WC, Andersen HC, Berens PH, Wilson KR. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics.* 1982 Jan 1;76(1):637–49.
47. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics.* 1984 Jul 1;81(1):511–9.
48. Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics.* 1984 Jun 10;52(2):255–68.
49. Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A.* 1985 Mar 1;31(3):1695–7.
50. Martyna GJ, Klein ML, Tuckerman M. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics.* 1992 Aug 15;97(4):2635–43.
51. Mathias G, Baer MD. Generalized Normal Coordinates for the Vibrational Analysis of Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Theory Comput.* 2011 Jul 12;7(7):2028–39.
52. Neugebauer J, Reiher M, Kind C, Hess BA. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene. *Journal of Computational Chemistry.* 2002;23(9):895–910.
53. Dirac PAM, Bohr NHD. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 1997 Jan;114(767):243–65.
54. Fermi E. *Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago* [Internet]. edition R, editor. Chicago, IL: University of Chicago Press; 1974 [cited 2024 Oct 10]. 258 p. Available from: <https://press.uchicago.edu/ucp/books/book/chicago/N/bo3631242.html>

55. DICKEY JM, PASKIN A. Computer Simulation of the Lattice Dynamics of Solids. *Phys Rev.* 1969 Dec 15;188(3):1407–18.
56. Futrelle RP, McGinty DJ. Calculation of spectra and correlation functions from molecular dynamics data using the fast Fourier transform. *Chemical Physics Letters.* 1971 Dec 15;12(2):285–7.
57. Kestemont E, Van Craen J. On the computation of correlation functions in molecular dynamics experiments. *Journal of Computational Physics.* 1976 Dec 1;22(4):451–8.
58. Noid DW, Koszykowski ML, Marcus RA. A spectral analysis method of obtaining molecular spectra from classical trajectories. *The Journal of Chemical Physics.* 1977 Jul 15;67(2):404–8.
59. Frigo M, Johnson SG. The Design and Implementation of FFTW3. *Proceedings of the IEEE.* 2005 Feb;93(2):216–31.
60. Gordon RG. Molecular Motion in Infrared and Raman Spectra. *The Journal of Chemical Physics.* 1965 Aug 15;43(4):1307–12.
61. Marx D, Hutter J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* [Internet]. Cambridge: Cambridge University Press; 2009 [cited 2024 Oct 10]. Available from: <https://www.cambridge.org/core/books/ab-initio-molecular-dynamics/BB49DE216EB17550E1FA02131C662DEB>
62. *Statistical Mechanics* [Internet]. University Science Books. [cited 2024 Oct 10]. Available from: <https://uscibooks.aip.org/books/statistical-mechanics/>
63. Borysow J, Moraldi M, Frommhold L. The collision induced spectroscopies: Concerning the desymmetrization of classical line shape. *Molecular Physics.* 1985 Nov 1;56(4):913–22.
64. Silvestrelli PL, Bernasconi M, Parrinello M. Ab initio infrared spectrum of liquid water. *Chemical Physics Letters.* 1997 Oct 17;277(5):478–82.
65. Gaigeot MP, Sprik M. Ab Initio Molecular Dynamics Computation of the Infrared Spectrum of Aqueous Uracil. *J Phys Chem B.* 2003 Sep 1;107(38):10344–58.
66. Iftimie R, Tuckerman ME. Decomposing total IR spectra of aqueous systems into solute and solvent contributions: A computational approach using maximally localized Wannier orbitals. *The Journal of Chemical Physics.* 2005 Jun 6;122(21):214508.
67. Schmitz M, Tavan P. Vibrational spectra from atomic fluctuations in dynamics simulations. I. Theory, limitations, and a sample application. *The Journal of Chemical Physics.* 2004 Dec 22;121(24):12233–46.
68. Schmitz M, Tavan P. Vibrational spectra from atomic fluctuations in dynamics simulations. II. Solvent-induced frequency fluctuations at femtosecond time resolution. *The Journal of Chemical Physics.* 2004 Dec 22;121(24):12247–58.

69. Ramírez R, López-Ciudad T, Kumar P P, Marx D. Quantum corrections to classical time-correlation functions: Hydrogen bonding and anharmonic floppy modes. *The Journal of Chemical Physics*. 2004 Sep 1;121(9):3973–83.
70. Lawrence CP, Nakayama A, Makri N, Skinner JL. Quantum dynamics in simple fluids. *The Journal of Chemical Physics*. 2004 Apr 8;120(14):6621–4.
71. Schlegel HB, Millam JM, Iyengar SS, Voth GA, Daniels AD, Scuseria GE, et al. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. *The Journal of Chemical Physics*. 2001 Jun 8;114(22):9758–63.
72. Iyengar SS, Schlegel HB, Millam JM, A. Voth G, Scuseria GE, Frisch MJ. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. II. Generalizations based on mass-weighting, idempotency, energy conservation and choice of initial conditions. *The Journal of Chemical Physics*. 2001 Dec 8;115(22):10291–302.
73. Schlegel HB, Iyengar SS, Li X, Millam JM, Voth GA, Scuseria GE, et al. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. III. Comparison with Born–Oppenheimer dynamics. *The Journal of Chemical Physics*. 2002 Nov 15;117(19):8694–704.
74. Helgaker T, Uggerud E, Jensen HJAa. Integration of the classical equations of motion on ab initio molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation. *Chemical Physics Letters*. 1990 Oct 5;173(2):145–50.
75. Uggerud E, Helgaker T. Dynamics of the reaction $\text{CH}_2\text{OH}^+ \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_2$. Translational energy release from ab initio trajectory calculations. *J Am Chem Soc*. 1992 May 1;114(11):4265–8.
76. Stone A, Stone A. *The Theory of Intermolecular Forces*. Second Edition, Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press; 2013. 352 p.
77. Popelier PLA. *Atoms in Molecules: An Introduction*. Prentice Hall; 2000. 164 p.
78. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*. 1988 Sep 1;88(6):899–926.
79. Understanding Molecular Simulation [Internet]. 2023 [cited 2024 Dec 5]. Available from: <https://shop.elsevier.com/books/understanding-molecular-simulation/frenkel/978-0-323-90292-2>
80. Thomas M, Brehm M, Fligg R, Vöhringer P, Kirchner B. Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics. *Phys Chem Chem Phys*. 2013 Apr 18;15(18):6608–22.
81. Noda I. Two-trace two-dimensional (2T2D) correlation spectroscopy – A method for extracting useful information from a pair of spectra. *Journal of Molecular Structure*. 2018 May 15;1160:471–8.
82. Noda I. Closer examination of two-trace two-dimensional (2T2D) correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. 2020 Aug 5;1213:128194.

83. Kulig W, Agmon N. Both Zundel and Eigen Isomers Contribute to the IR Spectrum of the Gas-Phase H_9O_4^+ Cluster. *J Phys Chem B*. 2014 Jan 9;118(1):278–86.
84. Kulig W, Agmon N. Deciphering the infrared spectrum of the protonated water pentamer and the hybrid Eigen–Zundel cation. *Phys Chem Chem Phys*. 2014 Feb 12;16(10):4933–41.
85. Wang H, Agmon N. Reinvestigation of the Infrared Spectrum of the Gas-Phase Protonated Water Tetramer. *J Phys Chem A*. 2017 Apr 27;121(16):3056–70.
86. Wang H, Agmon N. Complete Assignment of the Infrared Spectrum of the Gas-Phase Protonated Ammonia Dimer. *J Phys Chem A*. 2016 May 19;120(19):3117–35.

ДОДАТОК

ОБЈАВЕНИ ПУБЛИКАЦИИ:

Achevski B., and Pejov Lj. Molecular Hydrogen Acts as a Hydrogen Bond Proton Acceptor: From Protonated Betaine Tagging to the Weakest Hydrogen Bond. The Journal of Physical Chemistry A 2024 128 (20), 3968-3981. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c01331

Achevski, B. and Pejov, Lj. Understanding the Infrared Multiple Photon Dissociation Spectra of Hydrogen-Tagged Protonated Betaine: Vibrational Confinement Counteracts the Hydrogen Bonding Induced O-H Stretching Frequency Downshift. ChemPhysChem 2401089 (2025). <https://doi.org/10.1002/cphc.202401089>