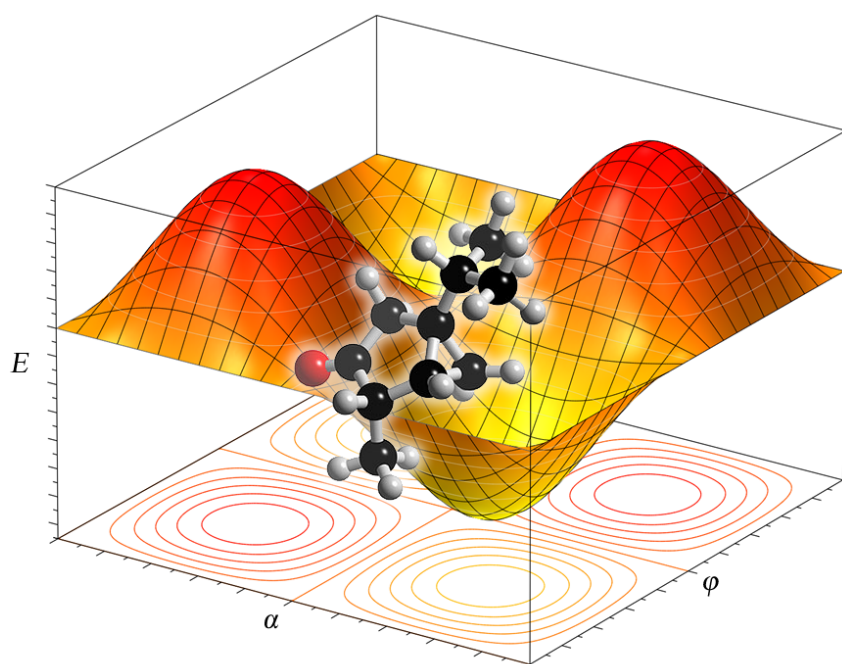


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



Σημειώσεις παραδόσεων

Μιχάλης Π. Σιγάλας

Θεσσαλονίκη 2014

Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές αποτελούν μια σύνοψη της θεωρίας και των σημαντικότερων μεθόδων της Υπολογιστικής Χημείας και γράφθηκαν ως ένα βοήθημα για τους φοιτητές του 6^{ου} εξαμήνου του Τμήματος Χημείας που επιλέγουν το μάθημα «Υπολογιστική Χημεία».

Στο 1ο κεφάλαιο περιγράφεται το αντικείμενο της Υπολογιστικής Χημείας.

Στο 2ο αναφέρεται στην περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας, εισάγεται η έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας των μορίων και περιγράφονται τα χαρακτηριστικά της.

Στο 3ο κεφάλαιο αναπτύσσεται η θεωρία και το υπολογιστικό μοντέλο της μοριακής μηχανικής.

Στο 4ο κεφάλαιο αναπτύσσεται η θεωρία και το υπολογιστικό μοντέλο της Κβαντικής Χημείας.

Στο 5ο κεφάλαιο αναπτύσσονται η θεωρία και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας, δηλαδή της εύρεσης της διαμόρφωσης του μορίου που αντιστοιχεί στην ελάχιστη δυνατή ενέργεια, που αποτελεί τη βάση οποιασδήποτε κβαντοχημικής μελέτης.

Στο 6ο παρουσιάζονται η θεωρία και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης και των κανονικών τρόπων δόνησης των μορίων που αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα κάθε μελέτης της μοριακής γεωμετρίας.

Στο 7ο κεφάλαιο δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού της ενέργειας των μορίων σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία με τη χρήση του προγράμματος *Gaussian 09W* με βάση τόσο το μοντέλο της μοριακής μηχανικής όσο και το κβαντοχημικό μοντέλο.

Στο 8ο κεφάλαιο δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα βελτιστοποίησης και μελέτης της μοριακής γεωμετρίας με τη χρήση του προγράμματος *Gaussian 09W* με βάση τόσο το μοντέλο της μοριακής μηχανικής όσο και το κβαντοχημικό μοντέλο.

Τέλος, στο 9ο κεφάλαιο δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα υπολογισμού συχνοτήτων, οπτικοποίησης και χρήσης των κανονικών τρόπων δόνησης και υπολογισμού των θερμοχημικών μοριακών δεδομένων.

Μιχάλης Π. Σγάλας

Θεσσαλονίκη

Μάρτιος, 2014

Περιεχόμενα

1. ΤΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	1
1.1 Από τη Θεωρία, στα Μοντέλα και στην Υπολογιστική Χημεία	1
1.2 Οι προς υπολογισμό μοριακές ιδιότητες	1
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ	3
2.1 Εισαγωγή	3
2.2 Περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας (συστήματα συντεταγμένων)	3
2.2.1 Καρτεσιανές συντεταγμένες	3
2.2.2 Εσωτερικές συντεταγμένες	4
2.2.2.1 Ο πίνακας εσωτερικών συντεταγμένων (Z-matrix)	4
2.2.2.2 Χρήση επίπεδων αντί διεδρων γωνιών	5
2.2.2.3 Χρήση μεταβλητών στη Z-matrix	5
2.2.2.4 Χρήση ψευδοατόμων	5
2.2.2.5 Μείωση παραμέτρων λόγω συμμετρίας	6
2.2.3 Πλεονάζουσες συντεταγμένες	7
2.3 Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας των μορίων (PES)	8
2.3.1 Η εξάρτηση της ολικής ενέργειας των μορίων από τη γεωμετρία	8
2.3.2 Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES)	8
2.3.3 Χαρακτηριστικά σημεία της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας των μορίων	9
2.3.4 Η μελέτη της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας των μορίων	11
3. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ	13
3.1 Η εφαρμογή της κλασικής μηχανικής στα μόρια	13
3.2 Μηχανικό πρότυπο για τη συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου A-B	13
3.3 Οι συναρτησιακές μορφές των επιμέρους όρων της δυναμικής ενέργειας στα πεδία δυνάμεων	15
3.3.1 Ατομικοί τύποι και ιδανικές τιμές γεωμετρικών παραμέτρων	15
3.3.2 Ενέργεια τάσης	15
3.3.2.1 Ενέργεια τάσης δεσμού	15
3.3.2.2 Ενέργεια κάμψης δεσμών	16
3.3.2.3 Ενέργεια στρέψης	17
3.3.2.4 Ενέργειες μη κανονικής στρέψης και κάμψης εκτός επιπέδου	19
3.3.2.5 Διασταυρούμενοι όροι	19
3.3.3 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	20
3.3.3.1 Ενέργεια van der Waals	20
3.3.3.2 Ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων	22
3.3.3.3 Ενέργεια δεσμών υδρογόνου	22
3.4 Η παραμετροποίηση των πεδίων δυνάμεων και δεδομένα εισόδου	23
3.4.1 Ατομικοί τύποι	23
3.4.2 Προσδιορισμός παραμέτρων	23
3.4.3 Δεδομένα εισόδου υπολογισμών μοριακής μηχανικής	24
3.5 Οι ενεργειακοί όροι της μοριακής μηχανικής και θερμοδυναμικές ποσότητες	24
3.6 Τα σημαντικότερα πεδία δυνάμεων	26
3.6.1 Ταξινόμηση των πεδίων δυνάμεων	26
3.6.2 Περιγραφή των σημαντικότερων πεδίων δυνάμεων	26
3.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων μοριακής μηχανικής	26
4. ΤΟ ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	29
4.1 Η εξίσωση Schrödinger στο άτομο και το μόριο	29
4.1.1 Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger στα μονο- και πολυηλεκτρονιακά άτομα	29
4.1.2 Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger στα μόρια	31
4.2 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer	31

4.3 Οι ab initio κβαντοχημικοί υπολογισμοί	32
4.3.1 Η προσέγγιση Hartree-Fock (HF)	32
4.3.2 Η προσέγγιση LCAO	35
4.3.3 Οι εξισώσεις Roothaan-Hall	36
4.3.4 Σύνολα βάσης	38
4.3.4.1 Τροχιακά Slater και Gauss	38
4.3.4.2 Συμπύκνωση τροχιακών Gauss	40
4.3.4.3 Ταξινόμηση συνόλων βάσης	41
4.3.4.4 Σύνολα βάσης του Pople	42
4.3.4.5 Σύνολα βάσης των Dunning και Huzinaga	43
4.3.4.6 Σύνολα βάσης MINI, MIDI και MAXI	44
4.3.4.7 Σύνολα βάσης συνεπώς συσχετίσης	44
4.3.4.8 Συναρτήσεις πόλωσης	44
4.3.4.9 Διάχυτες συναρτήσεις	45
4.3.4.10 Αποτελεσματικά δυναμικά εσωτερικών στιβάδων	45
4.3.5 Το μέγεθος του συνόλου βάσης και το όριο HF	45
4.3.6 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα, πληθυσμιακή ανάλυση και μοριακή διπολική ροπή	46
4.3.7 Η ενέργεια συσχέτισης, οι μέθοδοι ηλεκτρονιακής συσχέτισης και η ακρίβεια των ab initio υπολογισμών	47
5. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ	51
5.1 Εισαγωγή	51
5.2 Ελαχιστοποίηση της ενέργειας	51
5.3 Αλγόριθμοι ελαχιστοποίησης. Χρήση και υπολογισμός πρώτων και δεύτερων παραγώγων	52
5.3.1 Η μέθοδος Newton-Raphson	53
5.3.2 Παραλλαγές της μεθόδου Newton-Raphson	58
5.4 Κριτήρια σύγκλισης	58
5.5 Χαρακτηρισμός βελτιστοποιημένης γεωμετρίας ως ελάχιστου, μέγιστου ή σημείου καμπής ανώτερης τάξης.	59
5.6 Βελτιστοποίηση προς εντοπισμό μεταβατικών καταστάσεων	60
5.7 Μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας (πάγωμα συντεταγμένων)	60
5.8 Σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας	61
5.9 Βελτιστοποίηση γεωμετρίας και συμμετρία	62
6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ	65
6.1 Ο υπολογισμός των συχνοτήτων και κανονικών τρόπων δόνησης	65
6.2 Η ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου	67
6.3 Υπολογισμός θερμοχημικών δεδομένων	67
7. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΑΠΛΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ	69
7.1 Εισαγωγή στη χρήση του προγράμματος Gaussian	69
7.2 Η δομή του αρχείου εισόδου	69
7.3 Υπολογισμοί απλού σημείου μοριακής δυναμικής	70
7.3.1 Η στερική ενέργεια του μορίου της μεθανάλης,	70
7.3.2 Η στερική ενέργεια διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης	71
7.4 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί απλού σημείου	72
7.4.1 Μελέτη του μορίου του νερού	75
8. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ	75
8.1.Βελτιστοποίηση γεωμετρίας με βάση υπολογισμούς μοριακής μηχανικής	75
8.1.1 Εισαγωγή	75
8.1.2 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του αιθανίου	75
8.1.3 Η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου	76
8.1.4 Η γεωμετρία του του διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης	76
8.2. Βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας με βάση κβαντοχημικούς υπολογισμούς	77
8.2.1 Πλήρης βελτιστοποίηση με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες	77
8.2.1.1 Εισαγωγή	77

8.2.1.2 Το μόριο του νερού	78
8.2.1.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας (ελάχιστο)	80
8.2.1.4 Η επίπεδη γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας (μεταβατική κατάσταση)	82
8.2.1.5 Το μόριο της μεθανάλης	83
8.2.1.6 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του αιθανίου (ελάχιστο)	85
8.2.1.7 Η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου (μεταβατική κατάσταση)	88
8.2.2 Πλήρης βελτιστοποίηση με βάση εσωτερικές συντεταγμένες (Z-matrix)	90
8.2.2.1 Εισαγωγή	90
8.2.2.2 Το μόριο του νερού	91
8.2.2.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας	92
8.2.2.4 Το μόριο της μεθανάλης	93
8.2.2.5 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου του αιθανίου	95
8.2.3 Μερική βελτιστοποίηση με βάση εσωτερικές συντεταγμένες (Z-matrix)	96
8.2.3.1 Εισαγωγή	96
8.2.3.2 Το μόριο του νερού	75
8.2.3.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας	98
8.2.3.4 Το μόριο της μεθανάλης	99
8.2.3.5 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου του αιθανίου	100
8.2.4 Σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (PES scan)	101
8.2.4.1 Εισαγωγή	101
8.2.4.2 Το μόριο του νερού	102
8.2.4.3 Το μόριο της αμμωνίας	104
8.2.4.4 Το μόριο της μεθανάλης	106
8.2.4.5 Το μόριο του αιθανίου	108

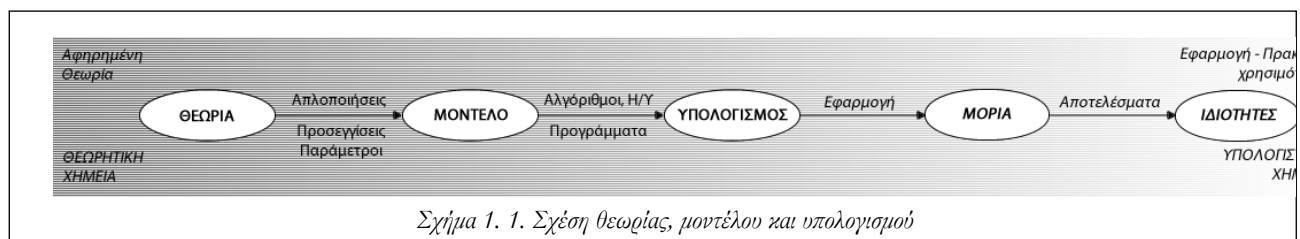
9. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ, ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΤΡΟΠΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	111
9.1 Ο υπολογισμός των συχνοτήτων	111
9.1.1 Εισαγωγή	111
9.1.2 Το μόριο του νερού	111
9.1.3 Το μόριο της αμμωνίας (πυραμιδική γεωμετρία)	112
9.1.4 Το μόριο της μεθανάλης	113
9.1.5 Το μόριο του αιθανίου (διαβαθμισμένη διαμόρφωση)	113
9.2 Η οπτικοποίηση των κανονικών τρόπων δόνησης	114
9.2.1 Εισαγωγή	114
9.2.2 Το μόριο του νερού	115
9.2.3 Το μόριο της αμμωνίας (πυραμιδική γεωμετρία)	115
9.2.4 Το μόριο της μεθανάλης	115
9.2.5 Το μόριο του αιθανίου (διαβαθμισμένη διαμόρφωση)	116
9.3. Εύρεση ελαχίστων με βάση μια μεταβατική κατάσταση	117
9.3.1 Εισαγωγή	117
9.3.2 Το μόριο της αμμωνίας	117
9.3.3 Το μόριο του αιθανίου	118
9.4 Παραδείγματα υπολογισμού θερμοχημικών δεδομένων	119
9.4.1 Εισαγωγή	119
9.4.2 Το μόριο του νερού	120
9.4.3 Το μόριο της αμμωνίας (πυραμιδική γεωμετρία)	120
9.4.4 Το μόριο της μεθανάλης	121
9.4.5 Το μόριο του αιθανίου (διαβαθμισμένη διαμόρφωση)	121
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	123

1. ΤΟ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

1.1 Από τη Θεωρία, στα Μοντέλα και στην Υπολογιστική Χημεία

Μια Θεωρία στις φυσικές επιστήμες μπορεί να οριστεί από μια σειρά από νόμους που διέπουν τη συμπεριφορά ενός φυσικού συστήματος, όπως το άτομο, το μόριο ή το σύμπαν. Οι νόμοι αυτοί εκφράζονται από μαθηματικές εξισώσεις και με τις οποίες μπορούν να προβλεφθούν οι ιδιότητες του φυσικού συστήματος. Οι προβλέψεις αυτές συγκρίνονται πάντα με τις πειραματικά μετρούμενες ιδιότητες και ο βαθμός επαλήθευσης προσφέρει στη θεωρία την όποια γενική αποδοχή της. Οι θεωρίες ερμηνείας και περιγραφής της μοριακής που θα μας απασχολήσουν σε αυτό το βοήθημα είναι η *Κλασική Μηχανική* και η *Κβαντομηχανική* και συναποτελούν τη *Θεωρητική Χημεία*.

Η δυνατότητα αυτή μιας θεωρίας να προβλέπει τις ιδιότητες ενός φυσικού συστήματος αποτελεί ουσιαστικά την πρακτική χρησιμότητά της. Η ανάγκη εύρεσης μιας μεθόδου εφαρμογής μιας θεωρίας σε ένα ούτως ή άλλως πολύπλοκο φυσικό σύστημα οδηγεί τους επιστήμονες να αναζητήσουν κάποιες απλοποιήσεις και προσεγγίσεις στα πλαίσια της συγκεκριμένης θεωρίας, ώστε να καταστεί δυνατός ο υπολογισμός των ιδιοτήτων και τελικά η πρακτική χρησιμότητα της θεωρίας. Πολλές φορές μάλιστα γίνεται χρήση και κάποιων εμπειρικών παραμέτρων που προκύπτουν κυρίως από πειραματικά δεδομένα. Μια συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμογής μιας θεωρίας με το σύνολο των απλοποιήσεων, προσεγγίσεων και των παραμέτρων που εφαρμόζει καλείται *Θεωρητικό Μοντέλο*, *Υπολογιστικό μοντέλο* ή απλώς *Μοντέλο*. Τα μοντέλα υπολογισμού - πρόβλεψης της μοριακής δομής που αναπτύσσονται σε αυτό το βοήθημα είναι τα *Μοντέλα Μοριακής Μηχανικής* και τα *Κβαντοχημικά Μοντέλα*.



Το αντικείμενο της *Υπολογιστικής Χημείας* είναι ο υπολογισμός των ιδιοτήτων της μοριακής δομής και συγκεκριμένα, η χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών (υλικό -hardware) και κατάλληλων αλγορίθμων (algorithms) και προγραμμάτων (λογισμικού - software) για επίλυση - εφαρμογή των μαθηματικών εξισώσεων των θεωριών περιγραφής της μοριακής δομής με βάση διάφορα μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά εφαρμόζονται τελικά στα μόρια με στόχο τον υπολογισμό συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους. Η πορεία αυτή από τη θεωρία, στο μοντέλο και τον υπολογισμό και από τη Θεωρητική Χημεία στην Υπολογιστική Χημείας δίνεται παραστατικά στο σχήμα 1.1.

1.2 Οι προς υπολογισμό μοριακές ιδιότητες

Η ελάχιστη πληροφορία για ένα μόριο, εκτός βέβαια από το μοριακό του τύπο (π.χ. CH_2O), είναι οι σχετικές θέσεις των ατόμων του στον τρισδιάστατο χώρο, που αντιστοιχούν στη γεωμετρία ισορροπίας του μορίου. Κάθε υπολογιστικό μοντέλο προσφέρει μια σειρά από μεθόδους - εργαλεία με τα οποία υπολογίζεται η ενέργεια ενός μορίου με μια συγκεκριμένη διαμόρφωση των ατόμων του στο χώρο, δηλαδή σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία. Αυτό όμως που αναζητείται κατ' αρχήν ο θεωρητικός χημικός δεν είναι η ενέργεια οποιασδήποτε γεωμετρίας του μορίου, αλλά η *γεωμετρία ισορροπίας* του, καθώς κάθε άλλη προς υπολογισμό ιδιότητα εξαρτάται από αυτήν. Έτσι, κάθε υπολογιστική μέθοδος ξεκινά από τον υπολογισμό της καλύτερης δυνατής (βέλτιστης) μοριακής γεωμετρίας, δηλαδή της γεωμετρίας για την οποίαν υπολογίζεται η μικρότερη δυνατή ενέργεια. Η υπολογιστική διαδικασία αυτή καλείται

βελτιστοποίηση της γεωμετρίας. Η περαιτέρω εφαρμογή του υπολογιστικού μοντέλου στην βέλτιστη γεωμετρία του μορίου οδηγεί στον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων.

Σε οποιονδήποτε υπολογισμό της μοριακής δομής κεντρικά αποτελέσματα αποτελούν τα ενεργειακά δεδομένα του μορίου όπως η ολική ηλεκτρονιακή ενέργεια και οι προκύπτουσες θερμοδυναμικές ποσότητες όπως η ενθαλπία και η ελεύθερη ενέργεια που μπορούν να επαληθευθούν με πειραματικές μετρήσεις. Από την ελεύθερη ενέργεια αντιδρώντων, μεταβατικής κατάστασης και προϊόντων υπολογίζονται οι σταθερές ταχύτητας, οι θερμοότητες σχηματισμού και η ενέργειες ενεργοποίησης. Σημαντικές επίσης ιδιότητες που μπορούν να μετρηθούν και πειραματικά είναι το δυναμικό ιονισμού, η ηλεκτρονιακή συγγένεια, η διπολική ροπή, η πολωσιμότητες, οι χημικές μετατοπίσεις στα φάσματα NMR, οι σταθερές σύζευξης στα φάσματα EPR και οι απορροφήσεις στην περιστροφική, δονητική και ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία.

Τέλος, μια άλλη ομάδα ιδιοτήτων αφορά υπολογιστικά μεγέθη που δεν αντιστοιχούν σε πειραματικά μετρούμενα φυσικά μεγέθη αλλά βοηθούν στην κατανόηση της μοριακής και ηλεκτρονιακής δομής των μορίων, όπως η τάξη δεσμού, τα μοριακά τροχιακά, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η αρωματικότητα, κ.α.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ

2.1 Εισαγωγή

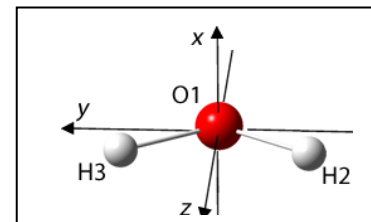
Η δομή (γεωμετρία) ενός μορίου καθορίζεται από τις θέσεις των ατόμων του στο χώρο και μπορεί να περιγραφεί με διάφορους τρόπους. Για μια συγκεκριμένη μοριακή γεωμετρία η εφαρμογή ενός υπολογιστικού μοντέλου δίνει την ενέργεια του μορίου με βάση το μοντέλο αυτό. Είναι προφανές ότι αν ο υπολογισμός επαναληφθεί για μια άλλη γεωμετρία του μορίου, η ενέργεια που θα προκύψει θα είναι διαφορετική. Βασικός στόχος κάθε υπολογιστικής μελέτης ενός μορίου είναι η εύρεση της γεωμετρίας ισορροπίας του μορίου, δηλαδή της γεωμετρίας για την οποία η υπολογιζόμενη ενέργεια είναι η ελάχιστη δυνατή. Αν γνωρίζουμε ή υπολογίσουμε τη συνάρτηση μεταβολής της ενέργειας του μορίου με τη μεταβολή της μοριακής γεωμετρίας μπορούμε εύκολα να εντοπίσουμε την εύρεση της μια βέλτιστης γεωμετρίας του ως αυτής που αντιστοιχεί στο ελάχιστο της συνάρτησης. Η συνάρτηση αυτή καλείται *επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου (Potential Energy Surface, PES)*, και η αναλυτική μορφή της στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι γνωστή. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα διάφορα συστήματα συντεταγμένων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας, καθώς και η έννοια και οι ιδιότητες της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας του μορίου, PES.

2.2 Περιγραφή της μοριακής γεωμετρίας (συστήματα συντεταγμένων)

Τα N άτομα ενός μορίου μπορούν να κινηθούν ανεξάρτητα ως προς κάθε κατεύθυνση του τρισδιάστατου χώρου, που καθορίζεται από τις τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες. Έτσι, το πλήθος των βαθμών ελευθερίας αυτού του συστήματος (μορίου) N σωματιδίων (ατόμων), που είναι ο ελάχιστος αριθμός παραμέτρων που απαιτούνται για να καθορισθεί η θέση του συστήματος στο χώρο και η σχετική θέση των σωματιδίων του, ισούται με $3N$. Από αυτούς, τρεις αντιστοιχούν στη μεταφορά στον τρισδιάστατο χώρο του μορίου (συγκεκριμένα του κέντρου μάζας του) χωρίς μεταβολή της σχετικής θέσης των ατόμων του. Επίσης, τρεις αντιστοιχούν στην περιστροφή του μορίου περί τους τρεις καρτεσιανούς άξονες, πάντα χωρίς μεταβολή της σχετικής θέσης των ατόμων. Έτσι, το πλήθος των βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν στη σχετική θέση στο χώρο των ατόμων χωρίς μετακίνηση του κέντρου μάζας του μορίου, δηλαδή της γεωμετρίας του, είναι $3N-6$. Σημειώνεται ότι για τα συστήματα με γραμμική διάταξη των σωματιδίων (π.χ. τα διατομικά μόρια) οι βαθμοί ελευθερίας που αντιστοιχούν στην περιστροφή είναι δύο, γιατί η περιστροφή περί τον άξονα επί του οποίου κείνται τα σωματίδια δεν αποτελεί περιστροφή. Έτσι, για τα γραμμικά μόρια οι βαθμοί ελευθερίας που αντιστοιχούν στην σχετική θέση στο χώρο των ατόμων του και τελικά τη μοριακή γεωμετρία είναι $3N-5$.

2.2.1 Καρτεσιανές συντεταγμένες

Οι σχετικές θέσεις των N ατόμων ενός μορίου που ορίζουν και τη γεωμετρία του, αλλά και η θέση στο χώρο του μορίου (όπως ορίζεται από τη θέση του κέντρου μάζας του) καθορίζεται πλήρως από τις καρτεσιανές συντεταγμένες (x , y , z) όλων των ατόμων, δηλαδή από ένα σύνολο καρτεσιανών συντεταγμένων πλήθους $3N$. Οι $3N$ αυτές συντεταγμένες ισούνται με τους $3N$ βαθμούς ελευθερίας που έχει το μόριο. Για παράδειγμα, αν το μόριο του νερού τοποθετηθεί στο επίπεδο yz , οι



καρτεσιανές συντεταγμένες σε Å μια γεωμετρίας του μορίου μπορεί να είναι οι παρακάτω:

Άτομ	x	y	z
O	0.000	0.000	0.000
H	0.000	-0.784	0.543

H	0.000	0.784	0.543
---	-------	-------	-------

Οι συντεταγμένες αυτές ορίζουν πλήρως τόσο τη γεωμετρία (σχετικές θέσεις ατόμων) όσο και τη θέση του μορίου στο χώρο.

2.2.2 Εσωτερικές συντεταγμένες

Τρεις από τις παραπάνω $3N$ καρτεσιανές συντεταγμένες (βαθμοί ελευθερίας) αντιστοιχούν στη μεταφορά στον τρισδιάστατο χώρο του μορίου (συγκεκριμένα του κέντρου μάζας του) χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του. Έτσι, αν υποθέσουμε ότι το μόριο μετατοπιστεί κατά 1\AA κατά τον άξονα x , y ή z , η γεωμετρία του μορίου δε μεταβάλλεται και οι καρτεσιανές συντεταγμένες θα είναι οι παρακάτω:

Μετατόπιση κατά τον άξονα x				Μετατόπιση κατά τον άξονα y				Μετατόπιση κατά τον άξονα z			
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O	1.000	0.000	0.000	O	0.000	1.000	0.000	O	0.000	0.000	1.000
H	1.000	-0.784	0.543	H	0.000	0.216	0.543	H	0.000	-0.784	1.543
H	1.000	0.784	0.543	H	0.000	1.784	0.543	H	0.000	0.784	1.543

Είναι προφανές ότι σε κάθε μετακίνηση μεταβάλλονται 3 μόνο συντεταγμένες (που σημειώνονται με πλάγιους χαρακτήρες). Σημειώνεται ότι και μια τυχαία μεταφορά εκτός των καρτεσιανών αξόνων αναλύεται σε τρεις συνιστώσες μεταφοράς κατά τους τρεις άξονες.

Άλλες τρεις από τις $3N$ συντεταγμένες (βαθμοί ελευθερίας) αντιστοιχούν στην περιστροφή στον τρισδιάστατο χώρο του μορίου χωρίς μεταβολή της γεωμετρίας του. Συνεπώς, μόνο $3N-6$ συντεταγμένες ($3N-5$ για τα γραμμικά μόρια) απαιτούνται για την περιγραφή της σχετικής θέσης των ατόμων, δηλαδή γεωμετρίας του μορίου.

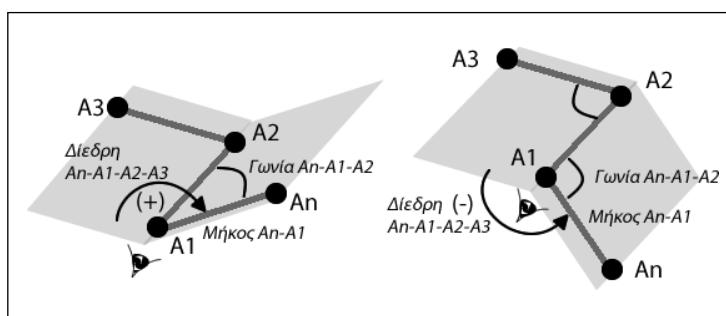
Οι $3N-6$ συντεταγμένες ($3N-5$ για τα γραμμικά μόρια) που ορίζουν τη σχετική θέση των ατόμων στο μόριο, δηλαδή τη γεωμετρία του μορίου, καλούνται εσωτερικές συντεταγμένες του μορίου. Αυτές μπορούν να έχουν διάφορες μορφές. Για παράδειγμα οι $3 \times 3 - 6 = 3$ εσωτερικές συντεταγμένες του μορίου του νερού, H_1-O-H_2 , θα μπορούσαν να είναι τα τρία μήκη H_1-O , H_2-O και H_1-H_2 , αλλά και τα δύο μήκη H_1-O , H_2-O και η γωνία H_1-O-H_2 . Η επικρατούσα μορφή των εσωτερικών συντεταγμένων είναι ο πίνακας εσωτερικών συντεταγμένων ή η Z -matrix, που αποτελείται από μήκη, γωνίες και διεδρες γωνίες μεταξύ των ατόμων του μορίου. Η μορφή, η μεθοδολογία και οι κανόνες για τη δόμησή της αναλύονται στη συνέχεια.

2.2.2.1 Ο πίνακας εσωτερικών συντεταγμένων (Z -matrix)

Κατά την κατάστρωση της Z -matrix ενός μορίου κάθε άτομο, A_n , ορίζεται με βάση τρία άλλα άτομα A_1 , A_2 , A_3 , η θέση των οποίων έχει οριστεί, με βάση το μήκος A_n-A_1 , τη γωνία $A_n-A_1-A_2$ και τη διεδρη γωνία $A_n-A_1-A_2-A_3$, που είναι η γωνία των επιπέδων $A_n-A_1-A_2$ και $A_1-A_2-A_3$. Έτσι, η γραμμή της Z -matrix στην οποία ορίζεται το άτομο A_n έχει τη μορφή:

Σύμβ: N , αριθμ: A_1 , μήκος: A_n-A_1 , αριθμ: A_2 , γωνία: $A_n-A_1-A_2$, αριθμ: A_3 , διεδρη: $A_n-A_1-A_2-A_3$
--

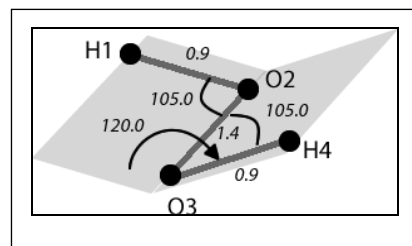
Σημειώνεται ότι η επίπεδη γωνία $A_n-A_1-A_2$ πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0° και μικρότερη από 180° (γραμμική διάταξη των ατόμων A_n , A_1 και A_2). Επίσης, η διεδρη γωνία $A_n-A_1-A_2-A_3$ έχει θετικό πρόσημο αν η κίνηση του επιπέδου $A_1-A_2-A_3$ προς το επίπεδο $A_n-A_1-A_2$ κοιτώντας την κατά μήκος του άξονα A_1-A_2 είναι



δεξιόστροφη και αρνητικό αν η κίνηση είναι αριστερόστροφη.

Για το πρώτο άτομο που ορίζεται δεν απαιτείται κανένα άλλο άτομο. Το δεύτερο άτομο ορίζεται από την απόστασή του από το πρώτο, ενώ το τρίτο άτομο ορίζεται από την απόστασή του από ένα από τα πρώτα δύο και μια επίπεδη γωνία.

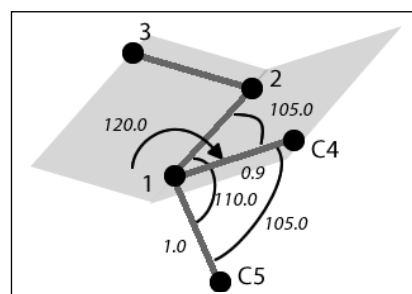
Με βάση τα παραπάνω η Z-matrix για το μόριο του υπεροξειδίου του οξυγόνου αποτελείται από $3 \times 4 - 6 = 6$ εσωτερικές συντεταγμένες και θα μπορούσε να είναι η ακόλουθη (μήκη σε Å και γωνίες σε °).



Σύμβ: N,	αριθμ: A1,	μήκος: An-A1,	αριθμ: A2,	γωνία: An-A1-A2,	αριθμ: A3,	δίεδρη: An-A1-A2-A3
H						
O	1	0.9				
O	2	1.4	1	105.0		
H	3	0.9	2	105.0	1	120.0

2.2.2.2 Χρήση επίπεδων αντί διεδρων γωνιών

Κατά την κατάστρωση της Z-matrix ενός μορίου κάθε άτομο An μπορεί να οριστεί με βάση τα τρία άλλα άτομα A1, A2, A3 με βάση το μήκος An-A1, την γωνία An-A1-A2 και την επίπεδη γωνία An-A1-A2-A3 αντί της διεδρης An-A1-A2-A3. Η χρήση επίπεδης αντί διεδρης γωνίας δηλώνεται σε πολλά προγράμματα της υπολογιστικής χημείας με το χαρακτήρα 1 μετά την τιμή της γωνίας (ο χαρακτήρας 0 δηλώνει χρήση διεδρης γωνίας και συνήθως παραλείπεται). Έτσι για παράδειγμα σε μια Z-matrix ο τέταρτος, C4, και ο πέμπτος, C5, άνθρακας θα μπορούσαν να ορίζονται όπως παρακάτω.



C	1	0.9	2	105.0	3	120.0	0
C	1	1.0	2	110.0	4	105.0	1

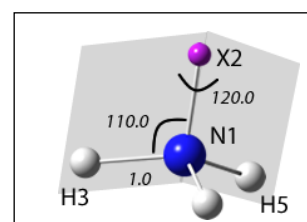
2.2.2.3 Χρήση μεταβλητών στη Z-matrix

Πολλές φορές είναι χρήσιμο τα μήκη και οι γωνίες στη Z-matrix να δίνονται με ονόματα μεταβλητών και οι τιμές των μεταβλητών να δίνονται στη συνέχεια αφού παρεμβληθεί μια κενή σειρά. Τα ονόματα των μεταβλητών μπορούν να είναι οποιαδήποτε. Έτσι η Z-matrix για το υπεροξείδιο του υδρογόνου θα μπορούσε να δοθεί όπως παρακάτω.

H						
O	1	R1				
O	2	R2	1	A1		
H	3	R3	2	A2	1	D1
R1	0.9					
R2	1.4					
R3	0.9					
A1	105.0					
A2	105.0					
D1	120.0					

2.2.2.4 Χρήση ψευδοατόμων

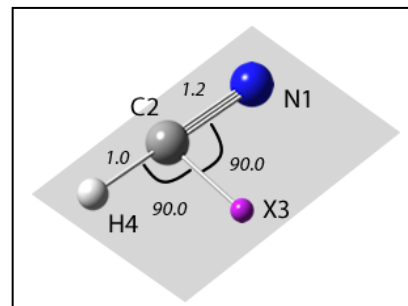
Η κατάστρωση της Z-matrix ενός μορίου διευκολύνεται πολλές φορές αν ορισθούν κάποια ψευδοάτομα με βάση τα οποία ορίζονται στη συνέχεια τα επόμενα άτομα. Για τα ψευδοάτομα αυτά χρησιμοποιείται το σύμβολο X. Στη συνέχεια δίνεται η Z-matrix



του μορίου της αμμωνίας στην οποία χρησιμοποιείται ένα ψευδοάτομο X, ώστε όλα τα άτομα να ορισθούν με βάση τη γωνία H-N-X. Η θέση του ψευδοατόμου μπορεί να είναι οποιαδήποτε. Έτσι η απόσταση N-X μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή.

N						
X	1	1.0				
H	1	1.0	2	110.0		
H	1	1.0	2	110.0	3	120.0
H	1	1.0	2	110.0	3	-120.0

Η χρήση ψευδοατόμων είναι απαραίτητη στις περιπτώσεις γραμμικής διάταξης τριών ατόμων. Έτσι στην περίπτωση του μορίου H-C≡N, ο ορισμός του H4 από τον C2 και το N1 απαιτεί εισαγωγή στη Z-matrix της μη επιτρεπτής γωνίας H4-C2-N1=180°. Η Z-matrix του μορίου H-C≡N με τη χρήση ψευδοατόμου είναι η παρακάτω. Σε αυτήν, η χρήση του X3 επιτρέπει τον ορισμό του H4 στη γραμμική διάταξη H4-C2-N1 επιτυγχάνεται με τη εισαγωγή διεδρης γωνίας H4-C2-X3-N1 ίσης με 180°.



N						
C	1	1.2				
X	2	1.0	1	90.0		
H	2	1.0	3	90.0	1	180.0

2.2.2.5 Μείωση παραμέτρων λόγω συμμετρίας

Η ύπαρξη συμμετρίας σε ένα μόριο έχει σαν αποτέλεσμα κάποια μήκη δεσμών, γωνίες ή διεδρες να είναι ίσες. Έτσι, στο μόριο του νερού, H-O-H, η ομάδα σημείου του μορίου (ομάδα σημείου C_{2v}) επιβάλλει τα δύο μήκη δεσμών H-O είναι ίσα και η Z-matrix θα είναι η παρακάτω.

O					
H	1	0.96			
H	1	0.96	2	109.5	

Αν καταστρώσουμε την Z-matrix αυτή με τη χρήση μεταβλητών πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την ίδια μεταβλητή για τα μήκη H-O, ώστε να εξασφαλίσουμε την ισότητα των δύο μηκών δεσμού σε κάθε περίπτωση. Έτσι, οι 3x3-6=3 παράμετροι που απαιτούνται για τον ορισμό της γεωμετρίας του νερού μειώνονται σε 2.

O				
H	1	OH		
H	1	OH	2	HOH
OH	0.96			
HOH	109.5			

Στη Z-matrix για το μόριο του υπεροξειδίου του υδρογόνου (ομάδα σημείου C₂) με τη χρήση μεταβλητών πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια μεταβλητή για τα δύο μήκη H-O και μία για τις γωνίες H-O-O. Έτσι, οι 3x4-6=6 παράμετροι που απαιτούνται για τον ορισμό της γεωμετρίας του υπεροξειδίου του υδρογόνου μειώνονται σε 4.

H					
O	1	OH			
O	2	OO	1	HOO	
H	3	OH	2	HOO	1
OH	0.9				
OO	1.4				
HOO	105.0				
HOOH	120.0				

Στη Z-matrix για το μόριο της αμμωνίας (ομάδα σημείου C_{3v}) με τη χρήση μεταβλητών πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια μεταβλητή για τα μήκη N-H, μία για τις γωνίες H-N-X και μία για τις διεδρες H-N-X-H. Σημειώστε ότι για το τρίτο άτομο H ορίζεται ως διεδρη η μεταβλητή $-HNXH$ (-120.0°). Έτσι, οι $3 \times 4 - 6 = 6$ παράμετροι που απαιτούνται για τον ορισμό της γεωμετρίας της αμμωνίας μειώνονται σε 3.

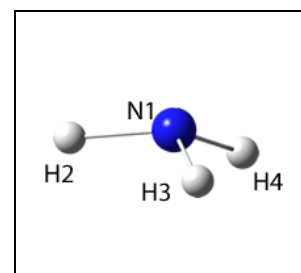
N						
X	1	1.0				
H	1	NH	2	HNX		
H	1	NH	2	HNX	3	HNXH
H	1	NH	2	HNX	3	-HNXH
NH	1.0					
HNX	110.0					
HNXH	120.0					

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι η συμμετρία του μορίου μειώνει τους βαθμούς ελευθερίας που αφορούν στη σχετική διάταξη των ατόμων του. Μάλιστα, όσο υψηλότερη είναι η συμμετρία του μορίου τόσο μεγαλύτερη είναι και η μείωση των βαθμών ελευθερίας. Αυτό, όπως θα δούμε στη συνέχεια, έχει σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα της εφαρμογής οποιουδήποτε υπολογιστικού μοντέλου, καθώς όλα τα προγράμματα υπολογισμών χρησιμοποιούν ευρύτατα τη συμμετρία που εμπεριέχεται στην αρχική περιγραφή της γεωμετρίας του μορίου.

2.2.3 Πλεονάζουσες συντεταγμένες

Το σύνολο των μηκών δεσμού, των γωνιών μεταξύ δεσμών και των διεδρων γωνιών σε ένα μόριο, ή ένα υποσύνολό του, μπορεί να περιγράψει πλήρως τη γεωμετρία του μορίου. Παρόλα αυτά το πλήθος αυτών των παραμέτρων μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το κατ' ελάχιστο πλήθος των $3N-6$ ($3N-5$ για τα γραμμικά μόρια) παραμέτρων που απαιτούνται για την περιγραφή της γεωμετρίας του μορίου. Έτσι, ένα σύνολο επτά (7) εσωτερικών συντεταγμένων, που ορίζει πλήρως τη γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας και είναι περισσότερες από τις κατ' ελάχιστον απαιτούμενες $3 \times 4 - 6 = 6$, θα μπορούσε να είναι το παρακάτω, όπου R, A και D σημαίνουν μήκος, επίπεδη γωνία και διεδρη γωνία αντιστοίχως.

R1	R(1,2)	1.0396
R2	R(1,3)	1.0396
R3	R(1,4)	1.0396
A1	A(2,1,3)	113.5481
A2	A(2,1,4)	113.5481
A3	A(3,1,4)	113.5481
D1	D(2,1,4,3)	131.7078



Η γωνία D(2,1,4,3) περιγράφει την πυραμιδοποίηση των δεσμών N-H, καθώς αν ήταν 180° το μόριο θα ήταν επίπεδο. Είναι προφανές όμως ότι η πυραμιδοποίηση των δεσμών N-H ορίζεται ήδη από τις γωνίες A(2,1,3), A(2,1,4 και A(3,1,4) των οποίων το άθροισμα είναι μικρότερο από 360° που θα ήταν αν το μόριο ήταν επίπεδο.

Οι συντεταγμένες αυτού του τύπου καλούνται *πλεονάζουσες συντεταγμένες* και χρησιμοποιούνται από πολλά προγράμματα της υπολογιστικής χημείας (όπως το Gaussian), καθώς έχει αποδειχθεί, όπως θα δούμε στη συνέχεια, ότι βοηθούν στην ταχύτερη εύρεση της βέλτιστης γεωμετρίας.

2.3 Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας των μορίων (PES)

2.3.1 Η εξάρτηση της ολικής ενέργειας των μορίων από τη γεωμετρία

Σύμφωνα με την προσέγγιση Born-Oppenheimer η ενέργεια ενός μορίου, που υπολογίζεται με βάση οποιοδήποτε υπολογιστικό μοντέλο, εξαρτάται μόνον από τη γεωμετρία του. Έτσι, αν για μια γεωμετρία (R_1) υπολογίζεται η ενέργεια E_{R_1} για μια άλλη γεωμετρία (R_2) υπολογίζεται μια διαφορετική ενέργεια $E_{R_2} \neq E_{R_1}$. Συνεπώς η ενέργεια του μορίου αποτελεί μια συνάρτηση της γεωμετρίας,

$$E = f(R) \quad (2.1)$$

και επειδή η γεωμετρία του μορίου καθορίζεται από τις εσωτερικές συντεταγμένες των ατόμων του, η ολική ενέργεια του μορίου αποτελεί μια συνάρτηση των $3N-6(5)$ εσωτερικών συντεταγμένων του μορίου r_i .

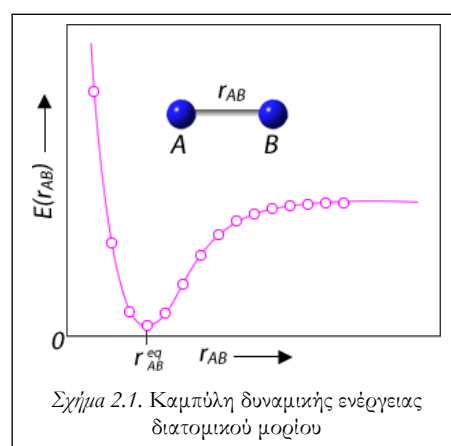
$$E = f(r_1, r_2, \dots, r_{3N-6(5)}) \quad (2.2)$$

2.3.2 Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES)

Η γεωμετρία των διατομικών μορίων A-B ορίζεται από μία παράμετρο ($3 \times 2 - 5 = 1$) και συγκεκριμένα την διατομική απόσταση A-B, r_{AB} . Έτσι, η ολική ενέργεια αποτελεί συνάρτηση μιας μεταβλητής

$$E(R) = E(r_{AB}) = f(r_{AB}) \quad (2.3)$$

Η συνάρτηση αυτή μπορεί να παρασταθεί γραφικά σε δύο διαστάσεις. Έτσι, αν εκτελέσουμε υπολογισμούς με βάση κάποιο υπολογιστικό μοντέλο για μια σειρά τιμών της διατομικής απόστασης, r_{AB} , η γραφική παράσταση της συνάρτησης της ενέργειας ως προς το μήκος δεσμού που προκύπτει έχει τη μορφή μιας *καμπύλης δυναμικής ενέργειας* τύπου Morse (σχήμα 2.1). Σε αυτήν, η ενέργεια τείνει ασυμπτωτικά στο άπειρο σε μικρές τιμές του r_{AB} , παρουσιάζει ελάχιστο στο μήκος δεσμού ισορροπίας (r_{AB}^{eq}) και σε μεγάλες τιμές του r_{AB} τείνει ασυμπτωτικά στο άθροισμα των ενεργειών των δύο μεμονωμένων ατόμων.



Σχήμα 2.1. Καμπύλη δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου

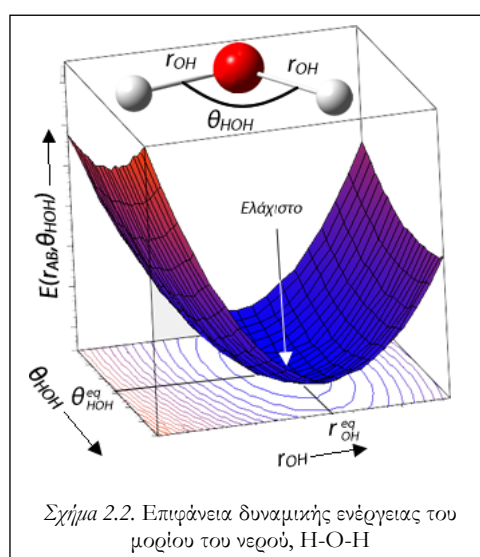
Η γεωμετρία του νερού, H-O-H, ορίζεται από τρεις παραμέτρους καθότι $3 \times 3 - 6 = 3$, που θα μπορούσαν να είναι οι δύο διατομικές αποστάσεις O-H₁ και O-H₂ και η γωνία H₁-O-H₂. Παρόλα αυτά, λόγω της συμμετρίας του μορίου (ομάδα σημείου C_{2v}) οι δύο διατομικές αποστάσεις είναι ίσες και έτσι η γεωμετρία ορίζεται μόνο από δύο παραμέτρους και συγκεκριμένα την διατομική απόσταση O-H, r_{OH} , και τη γωνία H-O-H, θ_{HOH} . Έτσι, η ολική ενέργεια αποτελεί συνάρτηση δύο μεταβλητών.

Η γεωμετρία του νερού, H-O-H, ορίζεται από τρεις παραμέτρους καθότι $3 \times 3 - 6 = 3$, που θα μπορούσαν να είναι οι δύο διατομικές αποστάσεις O-H₁ και O-H₂ και η γωνία H₁-O-H₂. Παρόλα αυτά, λόγω της συμμετρίας του μορίου (ομάδα σημείου C_{2v}) οι δύο διατομικές αποστάσεις είναι ίσες και έτσι η γεωμετρία ορίζεται μόνο από δύο παραμέτρους και συγκεκριμένα την διατομική απόσταση O-H, r_{OH} , και τη γωνία H-O-H, θ_{HOH} . Έτσι, η ολική ενέργεια αποτελεί συνάρτηση δύο μεταβλητών.

$$E(R) = E(r_{OH}, \theta_{HOH}) = f(r_{OH}, \theta_{HOH}) \quad (2.4)$$

Η συνάρτηση αυτή μπορεί να παρασταθεί γραφικά σε τρεις διαστάσεις. Έτσι, αν εκτελέσουμε υπολογισμούς με βάση ένα υπολογιστικό μοντέλο για μια σειρά τιμών της διατομικής απόστασης,

r_{OH} , και τις γωνίες, θ_{HOH} , η γραφική παράσταση της συνάρτησης της ενέργειας ως προς το μήκος δεσμού και τη γωνία που προκύπτει έχει τη μορφή μιας *επιφάνειας δυναμικής ενέργειας*. Σε αυτήν, η ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο στο μήκος δεσμού (r_{OH}^{eq}) και τη γωνία (θ_{HOH}^{eq}) που αντιστοιχούν στη γεωμετρία ισορροπίας του μορίου.



Σχήμα 2.2. Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου του νερού, H-O-H

Σε μόρια για τα οποία η γεωμετρία ορίζεται από περισσότερες από δύο παραμέτρους η συνάρτηση της ενέργειας δεν μπορεί να παρασταθεί γραφικά, καθώς απαιτούνται πάνω από τρεις διαστάσεις, και καλείται *υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας*. Συνήθως όμως, η εξάρτηση της ενέργειας του μορίου από τις γεωμετρικές παραμέτρους του καλείται *επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES)*. Τέλος, σημειώνεται ότι στη συνέχεια της συζήτησης της PES κάθε αναφορά στον όρο *ενέργεια* θα σημαίνει *δυναμική ενέργεια*.

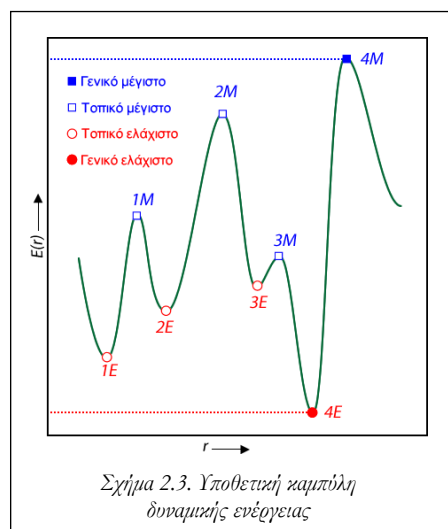
2.3.3 Χαρακτηριστικά σημεία της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας των μορίων

Σε μια υποθετική καμπύλη δυναμικής ενέργειας, που παριστά την εξάρτηση της ενέργειας από μια γεωμετρική παράμετρο, r , τα σημεία ενδιαφέροντος είναι τα καλούμενα *στάσιμα σημεία* στα οποία η πρώτη παράγωγος της ενέργειας ως προς την γεωμετρική παράμετρο r είναι ίση με μηδέν. Ένα στάσιμο σημείο μπορεί να είναι *ελάχιστο* ή *μέγιστο*. Η τιμή της δεύτερης παραγώγου στα ελάχιστα είναι θετική ενώ στα μέγιστα αρνητική.

$$E(r) \rightarrow \text{ελάχιστο} \Leftrightarrow \frac{dE(r)}{dr} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{d^2E(r)}{dr^2} > 0 \quad (2.5)$$

$$E(r) \rightarrow \text{μέγιστο} \Leftrightarrow \frac{dE(r)}{dr} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{d^2E(r)}{dr^2} < 0 \quad (2.6)$$

Στην υποθετική καμπύλη δυναμικής ενέργειας που δίνεται παραπλευρώς υπάρχουν μια σειρά από ελάχιστα. Αυτό με τη μικρότερη ενέργεια καλείται *γενικό ελάχιστο (global minimum)* και αντιστοιχεί στη γεωμετρία που είναι πιθανότερο να βρεθεί το μόριο σε κανονικές συνθήκες (σταθερότερη διαμόρφωση). Τα υπόλοιπα ελάχιστα καλούνται *τοπικά ελάχιστα (local minima)* και αντιστοιχούν σε γεωμετρίες τις οποίες μπορεί να υιοθετήσει το μόριο αν προσφερθεί σε αυτό ενέργεια (διαμορφώσεις υψηλότερης ενέργειας).



Σχήμα 2.3. Υποθετική καμπύλη δυναμικής ενέργειας

Το μέγιστο με τη μεγαλύτερη ενέργεια καλείται *γενικό μέγιστο (global maximum)*, ενώ τα υπόλοιπα μέγιστα καλούνται *τοπικά μέγιστα (local maxima)*. Τα μέγιστα αυτά αντιστοιχούν σε γεωμετρίες *μεταβατικών καταστάσεων* που συνδέουν δύο ελάχιστα. Για παράδειγμα η μεταβατική κατάσταση $2M$ συνδέει τα ελάχιστα $2E$ και $3E$.

Σε μια υποθετική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, που παριστά την εξάρτηση της ενέργειας του μορίου από n γεωμετρικές παραμέτρους, r_1, r_2, \dots, r_n , τα *στάσιμα σημεία* είναι αυτά όπου οι πρώτες μερικές παράγωγοι της ενέργειας ως προς όλες τις γεωμετρικές παραμέτρους είναι ίσες με μηδέν και μπορεί να είναι *ελάχιστα* ή *μέγιστα*.

$$E(r_1, r_2, \dots, r_n) \rightarrow \text{ελάχιστο} \Leftrightarrow \frac{dE(r_1)}{dr_1} = \frac{dE(r_2)}{dr_2} = \dots = \frac{dE(r_n)}{dr_n} = 0 \quad (2.7)$$

$$E(r_1, r_2, \dots, r_n) \rightarrow \text{στάσιμο σημείο} \Leftrightarrow \frac{\partial E(r_1)}{\partial r_1} = \frac{\partial E(r_2)}{\partial r_2} = \dots = \frac{\partial E(r_n)}{\partial r_n} = 0 \quad (2.8)$$

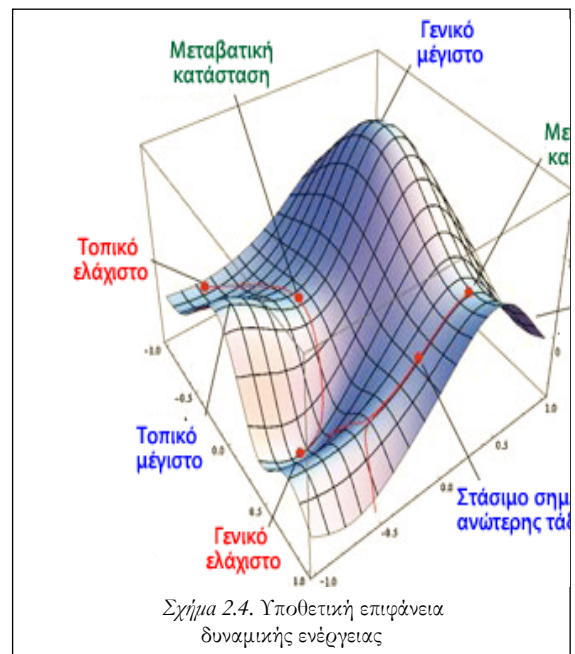
Για το χαρακτηρισμό ενός στάσιμου σημείου ως ελάχιστου ή μέγιστου πρέπει να εξετασθούν οι μερικές δεύτερες παράγωγοι της ενέργειας ως προς τις γεωμετρικές παραμέτρους, οι οποίες αποτελούν τα στοιχεία του τετραγωνικού πίνακα ή μήτρας *Hessian*, \mathbf{H} .

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial r_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial r_1 \partial r_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial r_1 \partial r_n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial r_2 \partial r_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial r_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial r_2 \partial r_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial r_n \partial r_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial r_n^2} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Το κριτήριο χαρακτηρισμού ενός στάσιμου σημείου είναι το πρόσημο των ιδιοτιμών που προκύπτουν από τη διαγωνοποίηση* της μήτρας *Hessian*, **H**. Συγκεκριμένα ένα στάσιμο σημείο χαρακτηρίζεται,

- ✓ ως ελάχιστο αν όλες οι ιδιοτιμές της *Hessian* είναι θετικές.
- ✓ ως μέγιστο αν όλες οι ιδιοτιμές της *Hessian* είναι αρνητικές.
- ✓ ως σημείο καμπής πρώτης τάξης αν μία ιδιοτιμή είναι αρνητική και οι υπόλοιπες θετικές.
- ✓ ως σημείο καμπής ανώτερης τάξης (*m* τάξης) αν περισσότερες από μία ιδιοτιμές της *Hessian*, *m*, είναι αρνητικές.

Στην υποθετική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας που δίνεται παραπλεύρως υπάρχουν μια σειρά από κοιλάδες, κορυφές και πλαγιές ή ράχες. Οι κοιλάδες αντιστοιχούν σε ελάχιστα, δηλαδή σε διαφορετικές διαμορφώσεις του μορίου. Αυτό με τη μικρότερη ενέργεια καλείται γενικό ελάχιστο (global minimum) και αντιστοιχεί στη γεωμετρία που είναι πιθανότερο να βρεθεί το μόριο σε κανονικές συνθήκες (σταθερότερη διαμόρφωση). Τα υπόλοιπα ελάχιστα καλούνται τοπικά ελάχιστα (local minima) και αντιστοιχούν σε γεωμετρίες τις οποίες μπορεί να υιοθετήσει το μόριο αν προσφερθεί σε αυτό ενέργεια (διαμορφώσεις υψηλότερης ενέργειας). Δύο ελάχιστα συνδέονται με ένα μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας, το υψηλότερο σημείο του οποίου αποτελεί ένα σημείο καμπής πρώτης τάξης ή μια μεταβατική κατάσταση. Το σημείο αυτό είναι μέγιστο ως



Σχήμα 2.4. Υποθετική επιφάνεια δυναμικής ενέργειας

προς μία μόνο κατεύθυνση που συνδέει δύο ελάχιστα και ελάχιστο ως προς όλες τις άλλες κατευθύνσεις. Οι διαφορές ενέργειας της μεταβατικής κατάστασης και των δύο ελαχίστων αποτελεί το φράγμα δυναμικής ενέργειας που πρέπει να υπερκερασθεί για την αλληλομετατροπή των δύο ελαχίστων διαμορφώσεων. Ένα σημείο καμπής δεύτερης ή μεγαλύτερης τάξης *m* είναι μέγιστο ως προς δύο (ή *m*) μόνο κατευθύνσεις και ελάχιστο ως προς όλες τις άλλες κατευθύνσεις. Τα τοπικά ή γενικά μέγιστα είναι μέγιστα ως προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα μέγιστα και τα στάσιμα

* Στη γραμμική άλγεβρα η διαγωνοποίηση μιας τετραγωνικής μήτρας **A** καλείται ο μετασχηματισμός της σε μια διαγώνια μήτρα **D**, η οποία έχει όλα τα στοιχεία της μηδέν εκτός από αυτά της διαγωνίου που φέρει τις ίδιες βασικές ιδιότητες της **A**. Η διαγωνοποίηση συνίσταται στην εύρεση μιας μήτρας **P**, τέτοιας ώστε $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}=\mathbf{D}$. Η μήτρα **P** καλείται *μήτρα ιδιοδιανυσμάτων* της **A**, ενώ, η μήτρα **D** καλείται *μήτρα ιδιοτιμών* της **A**. Τα διαγώνια στοιχεία της **D** καλούνται *ιδιοτιμές* και κάθε στήλη της **P** καλείται *ιδιοδιάνυσμα*, ενώ υπάρχει μια αμφιμονοσήμαντη αντιστοιχία μεταξύ μιας ιδιοτιμής **D**(*i*,*i*) και του ιδιοδιανύσματος *i* της **P**, δηλαδή της στήλης *i*. Για παράδειγμα:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 6 & -1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{D} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6 & -1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{P}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{D} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

σημεία μεγαλύτερης από πρώτης τάξης δεν έχουν φυσική σημασία, αφού το μόριο δε μπορεί να υπάρξει σε μια διαμόρφωση που αντιστοιχεί σε αυτά αφού θα οδηγηθεί ταχύτατα σε μια σταθερή διαμόρφωση (ελάχιστο).

2.3.4 Η μελέτη της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας των μορίων

Η πλήρης μελέτη της μορφής της PES ενός μορίου απαιτεί την εύρεση της αναλυτικής μορφής της συνάρτησης μεταβολής της ενέργειάς του με τη μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων του μορίου. Αν αυτό δεν είναι εφικτό, η μορφή της PES μπορεί να προκύψει από τον υπολογισμό με βάση ένα υπολογιστικό μοντέλο της ενέργειας του μορίου σε όλο το εύρος τιμών των εσωτερικών συντεταγμένων. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό μόνο για τα μικρά μόρια. Έτσι, για παράδειγμα η PES του διατομικού μορίου A-B (σχήμα 2.1) θα μπορούσε να βρεθεί με μια σειρά από 15 υπολογισμούς για διάφορες τιμές της διατομικής απόστασης, r_{AB} , ξεκινώντας από πολύ μικρές τιμές και αυξάνοντας το μήκος με ένα συγκεκριμένο μικρό βήμα μέχρις ότου, για τιμές μεγαλύτερες του μήκους ισορροπίας του δεσμού (r_{AB}^{eq}), η υπολογιζόμενη ενέργεια να μην μεταβάλλεται. Ανάλογα, η PES του τριατομικού μορίου του νερού (σχήμα 2.2) θα μπορούσε να βρεθεί με μια σειρά από υπολογισμούς για διάφορες τιμές της διατομικής απόστασης O-H, r_{OH} και της γωνίας H-O-H, θ_{HOH} . Στην περίπτωση αυτή όμως, αν υποθέσουμε ότι κάθε γεωμετρική παράμετρος λαμβάνει 20 τιμές, απαιτούνται $20 \times 20 = 400$ υπολογισμοί. Το πλήθος των απαιτούμενων υπολογισμών αυξάνεται ραγδαία για μεγαλύτερα μόρια και έτσι η πλήρης μελέτη της PES για αυτά να μην είναι δυνατή.

Η πλειοψηφία των εφαρμογών της υπολογιστικής χημείας δεν απαιτούν τη γνώση της πλήρους μορφής της PES καθώς αφορούν μελέτες μοριακών συστημάτων στην γεωμετρία που αντιστοιχεί στα ελάχιστα της PES και στις μεταβατικές καταστάσεις. Έτσι, αν το σύστημα που μελετάται είναι ένα μόριο, αυτό που ενδιαφέρει είναι η γεωμετρία του μορίου στα ελάχιστα της PES που αντιστοιχούν στις διάφορες διαμορφώσεις του μορίου. Από την ενέργεια αυτών των ελαχίστων προκύπτει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαμορφώσεων. Επίσης, ενδιαφέρει ο εντοπισμός των μεταβατικών καταστάσεων που συνδέουν τα ελάχιστα, καθώς από την ενέργειά τους εκτιμάται το ενεργειακό φράγμα αλληλομετατροπής των διαμορφωμένων. Έτσι, αν το σύστημα που μελετάται είναι μια χημική αντίδραση, στην οποία συμμετέχουν δύο ή περισσότερα μόρια ως αντιδρώντα ή προϊόντα, αυτό που ενδιαφέρει είναι η γεωμετρία των μορίων στα ελάχιστα της PES που αντιστοιχούν στα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Από την ενέργεια αυτών των ελαχίστων προκύπτει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων και τελικά η θερμοότητα της αντίδρασης. Επίσης, ενδιαφέρει ο εντοπισμός των μεταβατικών καταστάσεων που συνδέουν τα ελάχιστα, καθώς από την ενέργειά τους εκτιμάται το η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Σε όλες αυτές τις εφαρμογές αρκεί ο υπολογισμός της γεωμετρίας και της ενέργειας που αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα σημεία της PES και όχι ο πλήρης υπολογισμός της.

Πολλές φορές ενδιαφέρει η μελέτη της γεωμετρίας ή της ενέργειας του μοριακού συστήματος σε περιοχές της PES πέραν των ελαχίστων ή των μεταβατικών καταστάσεων. Για παράδειγμα, στη μέθοδο της *μοριακής δυναμικής* υπολογίζεται η μεταβολή της γεωμετρίας και της ενέργειας του μορίου κατά την πάροδο του χρόνου σε θερμοκρασία διαφορετική από αυτήν του απόλυτου μηδενός. Στην περίπτωση αυτή το μόριο παραμορφώνεται και έτσι η ενέργειά του αντιστοιχεί σε σημεία της PES πέραν των ελαχίστων (σταθερών διαμορφώσεων) όπου οι γεωμετρικές παράμετροι απέχουν αρκετά από τις τιμές ισορροπίας τους. Σε αυτού του τύπου υπολογισμών η γνώση της αναλυτικής συνάρτησης της PES (ακριβούς ή προσεγγιστικής) είναι αναγκαία.

3. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

3.1 Η εφαρμογή της κλασικής μηχανικής στα μόρια

Το υπολογιστικό μοντέλο της μοριακής μηχανικής αποτελεί την εφαρμογή των αρχών της θεωρίας της κλασικής μηχανικής στην υπολογιστική χημεία. Σε αυτό η κίνηση των ηλεκτρονίων αγνοείται και η ενέργεια του μορίου, E_{MM} , που καλείται *στερική ή στερεοχημική ενέργεια (steric energy)*, υπολογίζεται από μία αναλυτική συνάρτηση της θέσης των πυρήνων στο χώρο, δηλαδή της γεωμετρίας του μορίου, και ποιο συγκεκριμένα μιας σειράς εσωτερικών συντεταγμένων (μηκών, επίπεδων και διεδρων γωνιών) που ορίζουν τη γεωμετρία. Η συνάρτηση αυτή καταστρώνεται αναλυτικά ως άθροισμα της *ενέργειας τάσης (strain energy)*, E_{strain} , και της *ενέργειας μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων (non bonding interaction energy, nb)*, E_{nb} . Η ενέργεια τάσης είναι η ενέργεια που προκύπτει από παραμορφώσεις όπως η *τάση των δεσμών (stretching, str)*, η *κάμψη των δεσμών (bending, bend)*, η *στρέψη γύρω από απλούς δεσμούς (torsion, torsn)*, κ.α. και συγκεκριμένα από το γεγονός ότι οι τιμές των αντίστοιχων μηκών και επίπεδων ή διεδρων γωνιών στο υπό μελέτη μόριο αποκλίνουν από τις "ιδανικές" τιμές τους. Η μη δεσμική ενέργεια περιέχει τις επιμέρους ενέργειες που οφείλονται σε μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις όπως *δυνάμεις van der Waals (vdw interactions, vdw)* και *ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions, el)*.

$$E_{MM} = E_{strain} + E_{nb} = (E_{str} + E_{bend} + E_{torsn} + E_{cross}) + (E_{vdw} + E_{el}) \quad (3.1)$$

Οι επιμέρους ενέργειες τάσης υπολογίζονται για όλους τους δεσμούς A-B των μορίων, αυτές της κάμψης για όλες τις γωνίες A-B-C μεταξύ ατόμων που συνδέονται με δεσμό, αυτές της στρώσης για όλες τις διεδρες γωνίες που ορίζουν τις στρώσεις περί όλους τους απλούς δεσμούς, οι ενέργειες vdw για όλα τα ζεύγη ατόμων που δεν συνδέονται με δεσμό και οι ηλεκτροστατικές ενέργειες για όλα τα ζεύγη ατόμων που φέρουν φορτία.

$$E_{MM} = \left[\sum_i^{bonds AB} U_{str}(r_{AB}) + \sum_i^{angles ABC} U_{bend}(\theta_{ABC}) + \sum_i^{dihedrals \omega} U_{torsn}(\omega_{ABCD}) + \sum_i^{cross} U_{cross} \right] + \left[\sum_i^{atoms A,B} U_{vdw}(r_{AB}) + \sum_i^{atoms A,B} U_{el}(r_{AB}) \right] \quad (3.2)$$

Οι επιμέρους ενέργειες υπολογίζονται ως συναρτήσεις των μηκών, r_{AB} , γωνιών δεσμού, θ_{ABC} , και διεδρων γωνιών, ω_{ABCD} . Στις συναρτήσεις αυτές υπεισέρχονται δυναμικές παράμετροι που περιγράφουν κάθε δεσμό, γωνία κάμψης ή στρώσης κ.α. και παράμετροι όπως οι "ιδανικές" τιμές των μηκών, r_{AB}^0 και των γωνιών κάμψης, θ_{ABC}^0 , ή στρώσης, ω_{ABCD}^0 , η έννοια των οποίων θα περιγραφεί στη συνέχεια. Η συναρτησιακή μορφή των συναρτήσεων αυτών και το σύνολο αυτών των παραμέτρων, που προκύπτουν από πειραματικά ή υψηλής ακριβείας υπολογιστικά δεδομένα, καλείται *πεδίο δυνάμεων (force field, FF)*. Η αξία της μεθόδου είναι ότι ένα πεδίο δυνάμεων μπορεί να εφαρμοσθεί για τον υπολογισμό της ενέργειας μορίων που ανήκουν σε μια ή περισσότερες τάξεις ενώσεων, όπως για παράδειγμα οργανικά μόρια, βιομόρια, ανόργανες ενώσεις, ενώσεις συναρμογής μεταβατικών μετάλλων, οργανομεταλλικές ενώσεις, κ.α.

3.2 Μηχανικό πρότυπο για τη συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας ενός μορίου A-B

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας ενός διατομικού μορίου A-B συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης r_{AB} δίνεται στο σχήμα 3.1. Σε αυτήν, η ενέργεια τείνει ασυμπτωτικά στο άπειρο σε μικρές τιμές του r_{AB} , παρουσιάζει ελάχιστο στο μήκος δεσμού ισορροπίας, r_{AB}^{eq} , ενώ σε μεγάλες τιμές του r_{AB} τείνει ασυμπτωτικά στο άθροισμα των ενεργειών των δύο μεμονωμένων ατόμων. Η καμπύλη αυτή, που μπορεί να προκύψει με βάση ακριβείς κβαντοχημικούς υπολογισμούς, αναπαράγεται ικανοποιητικά σε μεγάλο εύρος τιμών r_{AB} από τη συνάρτηση Morse,

$$U(r_{AB}) = D_{AB} + [1 - e^{-\alpha(r_{AB} - r_{AB}^{eq})}]^2 \quad (3.3)$$

όπου D_{AB} είναι η ενέργεια διάσπασης του δεσμού και a χαρακτηριστική παράμετρος του δεσμού A-B (σχήμα 3.1). Παρόλα αυτά, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση της συνάρτησης Morse για τη μελέτη της μοριακής γεωμετρίας εμπεριέχει υπολογιστικές δυσκολίες που αφορούν κυρίως την περιγραφή δεσμών με μεγάλο μήκος.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι κατά τη μελέτη της μοριακής δομής μας ενδιαφέρει η δομή ισορροπίας κάθε μορίου, δηλαδή, στην περίπτωση του μορίου A-B, η δομή στην οποία το μήκος του δεσμού A-B, r_{AB} , ισούται με το μήκος ισορροπίας r_{AB}^{eq} . Επίσης, ακόμα και αν υποθέσουμε ότι επιθυμούμε να μελετήσουμε τη δόνηση του δεσμού, το μήκος r_{AB} κατά τη δόνηση μεταβάλλεται σε τιμές πλησίον της r_{AB}^{eq} . Έτσι, σε οποιονδήποτε υπολογισμό της γεωμετρίας του μορίου ή της μελέτης των ιδιοτήτων του η διατομική απόσταση είναι πολύ κοντά στην τιμή ισορροπίας της.

Καθώς η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας είναι συνεχής και παραγωγίσιμη, η τιμή της δυναμικής ενέργειας $U(r_{AB})$ σε ένα σημείο r_{AB} πλησίον του r_{AB}^{eq} μπορεί να υπολογισθεί από μια σειρά Taylor της μορφής†:

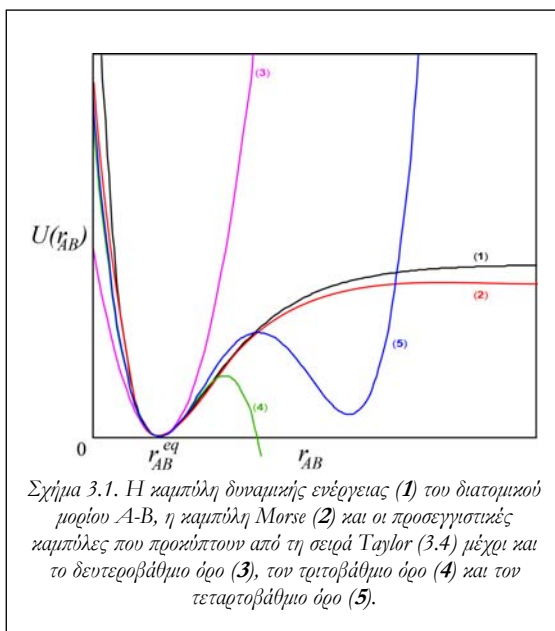
$$U(r_{AB}) = U(r_{AB}^{eq}) + U'(r_{AB}^{eq})(r_{AB} - r_{AB}^{eq}) + \frac{U''(r_{AB}^{eq})}{2!}(r_{AB} - r_{AB}^{eq})^2 + \frac{U'''(r_{AB}^{eq})}{3!}(r_{AB} - r_{AB}^{eq})^3 + \dots + \frac{U^{(n)}(r_{AB}^{eq})}{n!}(r_{AB} - r_{AB}^{eq})^n + \dots \quad (3.4)$$

στην οποίαν υπεισέρχονται οι τιμές των παραγώγων της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας στο σημείο r_{AB}^{eq} .

(3.5)

Αν θέσουμε αυθαίρετα την ενέργεια ισορροπίας ίση με μηδέν, $U(r_{AB}^{eq}) = 0$, λάβουμε υπόψη ότι η πρώτη παράγωγος στο ελάχιστο της συνάρτησης είναι εξ ορισμού μηδέν, $U'(r_{AB}^{eq}) = 0$, και περιορίσουμε τη σειρά Taylor μέχρι τον όρο δεύτερης τάξης, προκύπτει η δευτεροβάθμια πολυωνυμική συνάρτηση:

$$U(r_{AB}) = \frac{1}{2}k_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^{eq})^2, \quad k_{AB} = U''(r_{AB}^{eq}) \quad (3.6)$$



που δεν είναι τίποτα άλλο παρά ο νόμος του Hooke για ένα ελατήριο, με την σταθερά k_{AB} να αντιστοιχεί στη σταθερά δύναμης του ελατηρίου και την παράμετρο r_{AB}^{eq} στο μήκος ισορροπίας του.

Στο σχήμα 3.1 δίνεται η μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας ενός διατομικού μορίου και η μορφή της γραφικής παράστασης της συνάρτησης Morse (3.3) από όπου προκύπτει και της δευτεροβάθμιας συνάρτησης (3.6). Η πρώτη προσεγγίζει ικανοποιητικά την πραγματική καμπύλη σε μεγάλο εύρος τιμών, ενώ η δεύτερη μόνο σε τιμές r_{AB} κοντά στην τιμή ισορροπίας r_{AB}^{eq} . Επίσης, είναι προφανές ότι με την εισαγωγή όρων τρίτης ή και τέταρτης τάξης η σειρά Taylor (3.4) προσεγγίζει την ακριβή καμπύλη σε μεγαλύτερο εύρος τιμών της διατομικής απόστασης.

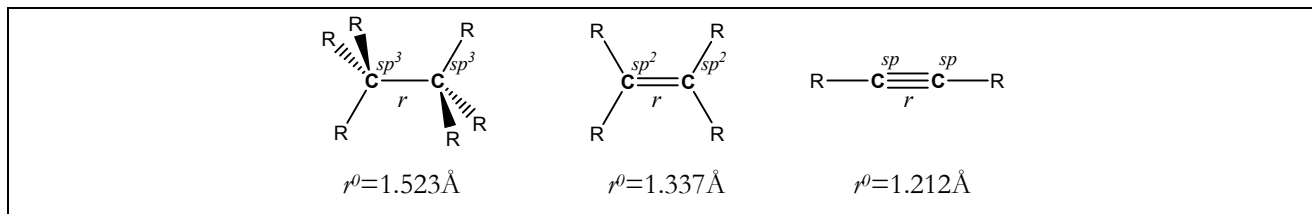
† Η τιμή κάθε συνεχούς και παραγωγίσιμης συνάρτησης $f(r)$ σε οποιοδήποτε σημείο r πολύ κοντά σε ένα σημείο r_0 ($r \cong r_0$) μπορεί να υπολογισθεί με βάση μια σειρά Taylor άπειρων όρων της μορφής:

$$f(r \cong r_0) = f(r_0) + f'(r_0)(r - r_0) + \frac{f''(r_0)}{2!}(r - r_0)^2 + \frac{f'''(r_0)}{3!}(r - r_0)^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(r_0)}{n!}(r - r_0)^n + \dots$$

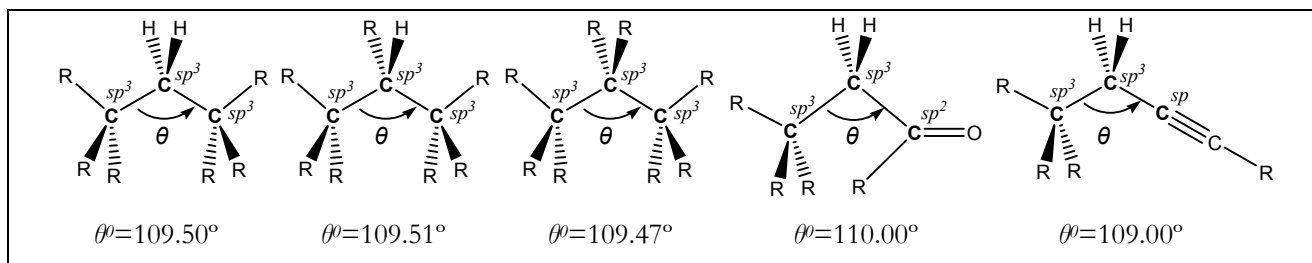
3.3 Οι συναρτησιακές μορφές των επιμέρους όρων της δυναμικής ενέργειας στα πεδία δυνάμεων

3.3.1 Ατομικοί τύποι και ιδανικές τιμές γεωμετρικών παραμέτρων

Τα μήκη των δεσμών $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}R_3$, $R_2C^{sp^2}=C^{sp^2}R_2$ και $RC^{sp}\equiv C^{sp}R$ στις παρακάτω ενώσεις



αναμένεται να μεταβάλλονται ελάχιστα σε σχέση με τις "μέσες" τιμές τους, r_{CC}^0 , σε όλες τις οργανικές ενώσεις (1.523 \AA , 1.337 \AA και 1.212 \AA αντιστοίχως). Ανάλογη μικρή μεταβολή σε σχέση με τις "μέσες" τιμές τους, θ_{CCC}^0 , αναμένεται και για τις παρακάτω γωνίες δεσμών $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}H_2-C^{sp^3}R_3$, $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}(RH)-C^{sp^3}R_3$, $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}H_2-C^{sp^3}R_3$, $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}H_2-C^{sp^2}(R)=O$ και $R_3C^{sp^3}-C^{sp^3}H_2-C^{sp}\equiv CR$.



Αυτές οι "μέσες" ή "ιδανικές" τιμές μηκών και γωνιών δεσμών αναφέρονται πάντα σε συγκεκριμένους τύπους ατόμων και όχι απλά σε άτομα. Έτσι, τα παραπάνω "ιδανικά" μήκη δεσμών αναφέρονται σε άτομα άνθρακα με συγκεκριμένο υβριδισμό, ενώ οι "ιδανικές" γωνίες αναφέρονται όχι μόνο σε άτομα με συγκεκριμένο υβριδισμό, αλλά επιπλέον σε γωνίες όπου το κεντρικό άτομο φέρει συγκεκριμένο είδος υποκαταστατών (άτομα H ή ομάδες R).

Η έννοια αυτή των ατομικών τύπων αποτελεί κεντρική παραδοχή της μοριακής μηχανικής και στηρίζεται στο αναμφισβήτητο γεγονός ότι ένας ατομικός τύπος συμμετέχει σε δεσμούς διαφόρων μορίων με γεωμετρικές παραμέτρους που έχουν μικρή απόκλιση από τις "ιδανικές τους τιμές". Έτσι, οι διάφοροι ενεργειακοί όροι για ένα συγκεκριμένο μόριο υπολογίζονται με βάση τις μικρές αυτές αποκλίσεις (π.χ. $r_{CC} - r_{CC}^0$ ή $\theta_{CCC} - \theta_{CCC}^0$) με την εφαρμογή της σειράς Taylor που αναφέρθηκε παραπάνω.

3.3.2 Ενέργεια τάσης

3.3.2.1 Ενέργεια τάσης δεσμού

Η απλούστερη συνάρτηση που χρησιμοποιείται στη μοριακή μηχανική για την ενέργεια τάσης του δεσμού A-B μεταξύ δύο τύπων ατόμων, δηλαδή την ενέργεια που προκύπτει από την παραμόρφωση του δεσμού στο συγκεκριμένο μόριο, r_{AB} , από το "ιδανικό" του μήκος, r_{AB}^0 , είναι η απλή δευτεροβάθμια (αρμονική) συνάρτηση:

$$U(r_{AB}) = \frac{1}{2} k_{AB} (r_{AB} - r_{AB}^0)^2 \quad (3.6)$$

στην οποία η παράμετρος k_{AB} καλείται σταθερά δύναμης του δεσμού και η παράμετρος r_{AB}^0 είναι το "ιδανικό" μήκος δεσμού. Η απλή αυτή συνάρτηση προσεγγίζει ικανοποιητικά την πραγματική καμπύλη δυναμικής ενέργειας για αποκλίσεις $|r_{AB} - r_{AB}^0|$ μέχρι 0.2 \AA , είναι απαιτεί μικρούς υπολογιστικούς χρόνους και έτσι χρησιμοποιείται σε πεδία

δυνάμεων όπως τα CHARMM, OPLS, AMBER, UFF και Dreiding, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μελέτη των μεγάλου μεγέθους βιομορίων (μακρομορίων).

Οι τιμές των παραμέτρων για κάθε ζεύγος ατομικών τύπων υπολογίζονται στα διάφορα πεδία δυνάμεων με βάση κβαντοχημικούς υπολογισμούς υψηλής ακριβείας ή φασματοσκοπικά δεδομένα ή ακόμα και με υπολογισμούς μοριακής μηχανικής σε μεγάλο πλήθος μορίων μιας τάξης ενώσεων στους οποίους υπολογίζονται οι τιμές των παραμέτρων με βάση τις οποίες προκύπτουν μήκη δεσμών που συμφωνούν με τις πειραματικές τιμές.

Η ακρίβεια της περιγραφής της καμπύλης δυναμικής ενέργειας για $|r_{AB} - r_{AB}^0| > 0.2\text{\AA}$ βελτιώνεται με την ενσωμάτωση και του μη αρμονικού κυβικού (τριτοβάθμιου) όρου της σειράς Taylor,

$$U(r_{AB}) = \frac{1}{2} [k_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + k_{AB}^{(3)}(r_{AB} - r_{AB}^0)^3] \quad (3.7)$$

όπως γίνεται στο πεδίο δυνάμεων MM2 που χρησιμοποιείται για τη μελέτη οργανικών μορίων. Η τιμή της νέας παραμέτρου $k_{AB}^{(3)}$ ανάλογα με την k_{AB} .

Από το σχήμα 3.1 προκύπτει ότι παρόλη τη βελτίωση με την εισαγωγή του κυβικού όρου σε μεγάλες τιμές r_{AB} η ενέργεια που υπολογίζεται από τη συνάρτηση (3.7) παίρνει γρήγορα αρνητικές τιμές και έτσι πολλές φορές η συνάρτηση βελτιώνεται με την ενσωμάτωση και του όρου τέταρτης δύναμης της σειράς Taylor,

$$U(r_{AB}) = \frac{1}{2} [k_{AB}(r_{AB} - r_{AB}^0)^2 + k_{AB}^{(3)}(r_{AB} - r_{AB}^0)^3 + k_{AB}^{(4)}(r_{AB} - r_{AB}^0)^4] \quad (3.8)$$

όπως γίνεται στα πεδία δυνάμεων MM3 και MMFF94 που χρησιμοποιείται επίσης για τη μελέτη οργανικών μορίων. Η τιμή της νέας παραμέτρου $k_{AB}^{(4)}$ ανάλογα με τις k_{AB} και $k_{AB}^{(3)}$. Τέλος, στο πεδίο δυνάμεων MM4 ενσωματώνεται και ο όρος έκτης δύναμης.

3.3.2.2 Ενέργεια κάμψης δεσμών

Στα πεδία δυνάμεων CHARMM, OPLS και AMBER που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη βιομορίων, για την ενέργεια κάμψης των δεσμών A-B-C μεταξύ τριών τύπων ατόμων, δηλαδή την ενέργεια που προκύπτει από την παραμόρφωση της γωνίας θ_{ABC} στο συγκεκριμένο μόριο από την "ιδανική" της τιμή, θ_{ABC}^0 , χρησιμοποιείται η απλή δευτεροβάθμια συνάρτηση:

$$U(\theta_{ABC}) = \frac{1}{2} [k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2] \quad (3.9)$$

Σε πεδίο δυνάμεων MMFF94 ενσωματώνεται και ο κυβικός όρος,

$$U(\theta_{ABC}) = \frac{1}{2} [k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^2 + k_{ABC}^{(3)}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)^3] \quad (3.10)$$

ενώ στα πεδία δυνάμεων MM2, MM3 και MM4 ενσωματώνονται και ανώτεροι όροι.

Στα πεδία δυνάμεων Dreiding και UFF χρησιμοποιούνται συναρτήσεις ανάλογες των σειρών Taylor αλλά ως προς τη μεταβλητή $\sin(\theta)$, όπως:

$$\text{Dreiding: } U(\theta_{ABC}) = \frac{1}{2} [C_b(\sin\theta_{ABC} - \sin\theta_{ABC}^0)^2] \quad (3.11)$$

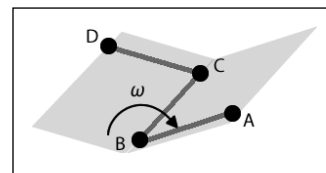
$$\text{UFF: } U(\theta_{ABC}) = k_\theta \sum_n C_n(\sin(n\theta_{ABC})) \quad (3.12)$$

Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων για κάθε γωνία μεταξύ τριών ατομικών τύπων υπολογίζονται στα διάφορα πεδία δυνάμεων με βάση κβαντοχημικούς υπολογισμούς υψηλής ακριβείας, φασματοσκοπικά δεδομένα ή με

υπολογισμούς μοριακής μηχανικής σε μεγάλο πλήθος μορίων μιας τάξης ενώσεων στους οποίους υπολογίζονται οι τιμές τους με βάση τις οποίες προκύπτουν γωνίες δεσμών που συμφωνούν με τις πειραματικές τιμές.

3.3.2.3 Ενέργεια στρέψης

Η ενέργεια στρέψης (*torsion energy*) είναι η ενέργεια που προκύπτει από την εσωτερική στροφή περί τον κεντρικό δεσμό A-B μιας ομάδας τεσσάρων ατόμων A-B-C-D, όπου τα άτομα A-B, B-C και C-D συνδέονται με δεσμό. Η περιστροφή αυτή περιγράφεται από τη διεδρική γωνία ω , που είναι η γωνία μεταξύ των επιπέδων A-B-C και B-C-D. Το εύρος των τιμών της γωνίας ω είναι $[0^\circ, 360^\circ]$ ή $[-180^\circ, 180^\circ]$. Η

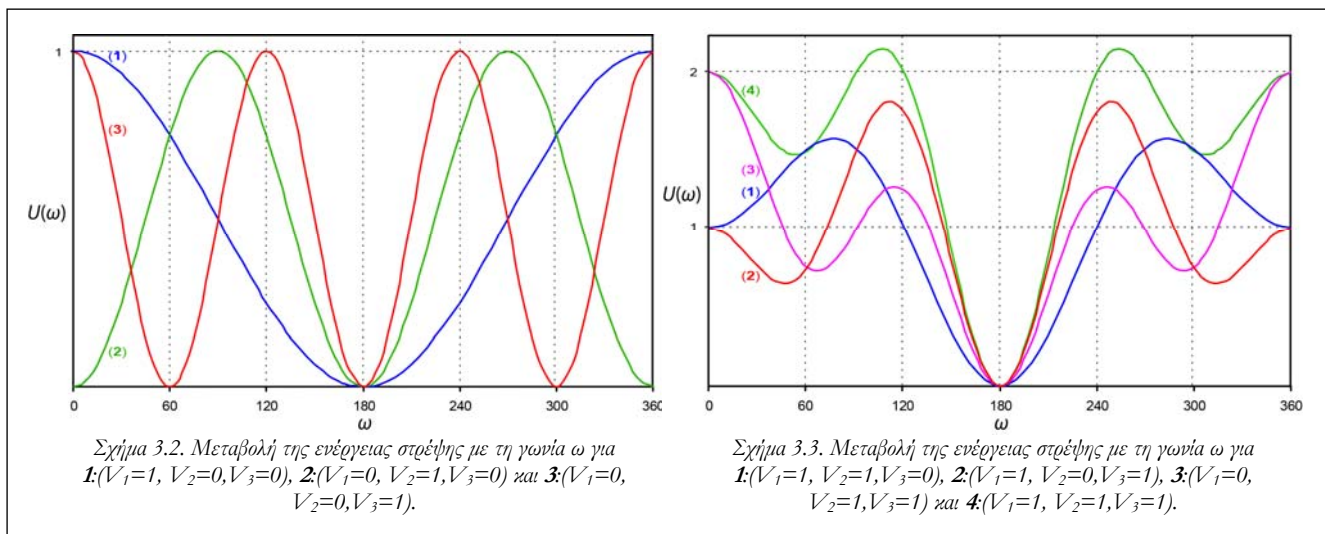


ενέργεια που προκύπτει από την παραμόρφωση λόγω στρέψης είναι γενικά πολύ μικρότερη αυτής λόγω κάμψης. Οποιαδήποτε συνάρτηση της εξάρτησης της ενέργειας από τη γωνία στροφής πρέπει να είναι περιοδική, καθώς από τη στρέψη κατά 0° και κατά 360° πρέπει να προκύπτει η ίδια ενέργεια, αφού η γεωμετρία παραμένει η ίδια.

Η συνάρτηση που χρησιμοποιείται στα περισσότερα πεδία δυνάμεων για την ενέργεια στρέψης έχει τη μορφή αναπτύγματος Fourier με όρους μέχρι την τρίτη τάξη.

$$U(\omega_{ABCD}) = \frac{1}{2}[V_1(1 + \cos(\omega_{ABCD}))] + \frac{1}{2}[V_2(1 - \cos(2\omega_{ABCD}))] + \frac{1}{2}[V_3(1 + \cos(3\omega_{ABCD}))] \quad (3.13)$$

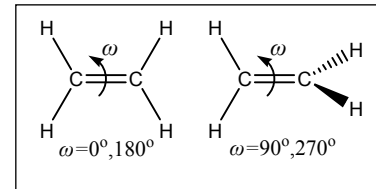
όπου V_1 , V_2 και V_3 είναι παράμετροι που ορίζονται για κάθε τετράδα ατομικών τύπων A-B-C-D που προκύπτουν με μεθόδους ανάλογες με αυτές των παραμέτρων στις συναρτήσεις για τις ενέργειες τάσης και κάμψης. Σε μερικά πεδία δυνάμεων, όπως το MM4 ενσωματώνονται και όροι μεγαλύτερης τάξης.



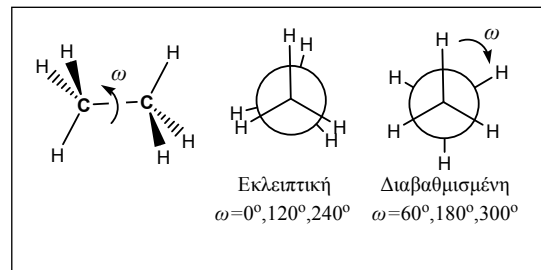
Από το σχήμα 3.2, όπου δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης (3.13) όταν μία μόνο από τις παραμέτρους είναι ίση με 1, δηλαδή όταν η συνάρτηση περιέχει μόνον έναν από τους όρους της, προκύπτει ότι ο πρώτος όρος, $1/2V_1(1 + \cos(\omega_{ABCD}))$, έχει περιοδικότητα 360° και παρουσιάζει στην περιοχή $[0^\circ-360^\circ]$ ένα ελάχιστο για $\omega=180^\circ$ και ένα μέγιστο για $\omega=0^\circ$, ο δεύτερος, $1/2V_2(1 - \cos(2\omega_{ABCD}))$, έχει περιοδικότητα 180° και παρουσιάζει στην περιοχή $[0^\circ-360^\circ]$ δύο ελάχιστα για $\omega=0^\circ$ και 180° και δύο μέγιστα για $\omega=90^\circ$ και 270° και ο τρίτος, $1/2V_3(1 + \cos(3\omega_{ABCD}))$ έχει περιοδικότητα 120° και παρουσιάζει στην περιοχή $[0^\circ-360^\circ]$ τρία ελάχιστα για $\omega=60^\circ, 180^\circ$ και 300° και τρία μέγιστα για $\omega=0^\circ, 120^\circ$ και 240° . Το ενεργειακό φράγμα στρέψης σε κάθε περίπτωση είναι ίσο με την τιμή της παραμέτρου $V_n=1$.

Από το σχήμα 3.3, όπου δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης (3.13) όταν δύο μόνο ή και οι τρεις παράμετροι είναι ίσες με 1, δηλαδή όταν η συνάρτηση περιέχει μόνο δύο ή και τους τρεις όρους της, προκύπτει ότι με την κατάλληλη επιλογή των μη μηδενικών παραμέτρων μπορεί να περιγραφεί κάθε δυναμικό στρέψης. Κατά τη μίξη των όρων η θέση των ελαχίστων, εκτός από αυτά σε γωνίες $\omega=0^\circ$ και 180° , μετατοπίζονται. Οι τιμές των ενεργειακών φραγμάτων, παρόλο που οι μη μηδενικές τιμές των παραμέτρων είναι 1, δεν ίσες με 1 αλλά εξαρτώνται από τους όρους που μίγνυνται.

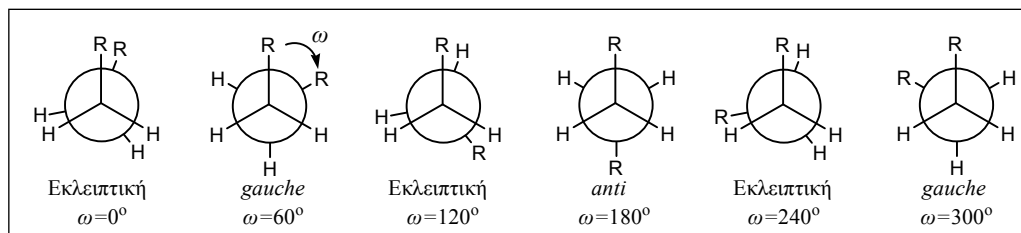
Η συνάρτηση της ενέργειας στρέψης περί το διπλό δεσμό του αιθενίου προφανώς πρέπει να παρουσιάζει ελάχιστα για $\omega=0^\circ$ και 180° (ισότιμες επίπεδες διαμορφώσεις) και μέγιστα για $\omega=90^\circ$ και 270° (ισότιμες μη επίπεδες διαμορφώσεις). Έτσι, περιγράφεται με συνάρτηση περιοδικότητας 180° στην οποία $V_1=0$, $V_2 \neq 0$ και $V_3=0$ (σχήμα 3.2:2) με πολύ μεγάλη τιμή της παραμέτρου V_2 , ώστε να αναπαραχθεί το πολύ μεγάλο φράγμα περιστροφής του διπλού δεσμού.



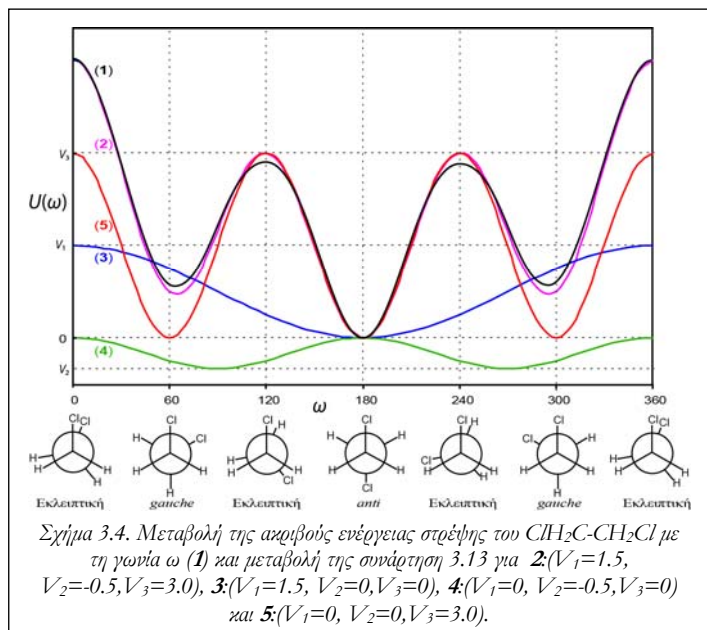
Η συνάρτηση της ενέργειας στρέψης περί τον απλό δεσμό του αιθανίου προφανώς πρέπει να παρουσιάζει ελάχιστα για $\omega=60^\circ$, 180° και 300° (ισότιμες διαβαθμισμένες διαμορφώσεις) και μέγιστα για $\omega=0^\circ$, 120° και 240° (ισότιμες εκλειπτικές διαμορφώσεις). Έτσι, περιγράφεται με συνάρτηση περιοδικότητας 120° στην οποία $V_1=0$, $V_2=0$ και $V_3 \neq 0$ (σχήμα 3.2:3) με την τιμή της παραμέτρου V_3 να καθορίζει το ύψος του φράγματος περιστροφής.



Η συνάρτηση της ενέργειας στρέψης περί τον απλό δεσμό ενός 1,2 διυποκατεστημένου αιθανίου,



$\text{RH}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{R}$, προφανώς πρέπει να παρουσιάζει τα ίδια ελάχιστα και μέγιστα με αυτήν του αιθανίου που θα αντιστοιχούν στις *gauche* ή *anti* και εκλειπτικές διαμορφώσεις αντιστοίχως. Στην περίπτωση αυτή όμως τα φράγματα δυναμικού κατά την περιστροφή και μετάβαση από μια *gauche* ή *anti* σε μια εκλειπτική διαμόρφωση δεν είναι ίσα. Έτσι, πρέπει να περιγραφεί με μια συνάρτηση περιοδικότητας 360° με τρία ελάχιστα και τρία μέγιστα και συγκεκριμένα με μια συνάρτηση της μορφής στην οποία $V_1 \neq 0$, $V_2=0$ και $V_3 \neq 0$ (σχήμα 3.3:2) με τις τιμές των παραμέτρων V_1 και V_3 να καθορίζουν τα ύψη των φραγμάτων περιστροφής.



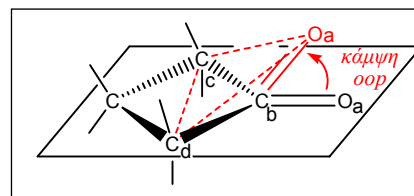
Σχήμα 3.4. Μεταβολή της ακριβούς ενέργειας στρέψης του $\text{C1H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ με τη γωνία ω (1) και μεταβολή της συνάρτησης 3.13 για 2: ($V_1=1.5$, $V_2=-0.5, V_3=3.0$), 3: ($V_1=1.5$, $V_2=0, V_3=0$), 4: ($V_1=0$, $V_2=-0.5, V_3=0$) και 5: ($V_1=0$, $V_2=0, V_3=3.0$).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ευελιξία της συνάρτησης (3.13) και η κατάλληλη επιλογή τιμών

για τις παραμέτρους V_1 , V_2 και V_3 επιτρέπει την ακριβή περιγραφή της ενέργειας στρέψης οποιουδήποτε δεσμού. Στο σχήμα 3.4 δίνεται διαγραμματικά η ακριβής εξάρτηση της ενέργειας στρέψης από τη γωνία ω για το μόριο $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, η επιτυχής προσέγγισή της με βάση μια μίξη και των τριών όρων της (3.13) και κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων $V_1 \neq 0$, $V_2 \neq 0$ και $V_3 \neq 0$, καθώς και η μεταβολή των όρων που την συνιστούν. Τονίζεται ότι η παράμετρος V_2 έχει αρνητική τιμή με αποτέλεσμα την αντιμετάθεση ελαχίστων και μεγίστων για το συγκεκριμένο όρο (σχήμα 3.4:4).

3.3.2.4 Ενέργειες μη κανονικής στρέψης και κάμψης εκτός επιπέδου

Όταν ένα κεντρικό άτομο B (π.χ. C^{sp^2}) συνδέεται με τρία άλλα άτομα άτομα A, C και D τα οποία δεν συνδέονται μεταξύ τους τα δυναμικά τάσης, κάμψης και στρέψης δεν επαρκούν για να περιγράψουν σωστά τη γεωμετρία γύρω από το κεντρικό άτομο και συγκεκριμένα την απόκλιση ή μη της τετρατομικής ομάδας από την επιπεδότητα. Έτσι, για παράδειγμα, στην περίπτωση της κυκλοβουτανόνης το πεδίο δυνάμεων MM2 με βάση μόνο τις συναρτήσεις τάσης, κάμψης και στρέψης, προβλέπει απόκλιση της ομάδας $\text{C}_c(\text{C}_d)\text{C}_b=\text{O}_a$ από την επιπεδότητα με μετακίνηση του ατόμου O_a εκτός επιπέδου και υιοθέτηση μιας πυραμιδικής με κορυφή το άτομο C_b . Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει πειραματικά όπου η ομάδα αυτή είναι επίπεδη με το άτομο O στο επίπεδο των ατόμων $\text{C}_c(\text{C}_d)\text{C}_b$. Αυτό συμβαίνει διότι, καθώς η γωνία $\text{C}_c-\text{C}_b-\text{C}_d$ υιοθετεί τιμή ίση με $\sim 94^\circ$ λόγω του σχηματισμού του τετραμελούς δακτυλίου, οι γωνίες $\text{C}_c-\text{C}_b-\text{O}_a$ και $\text{C}_d-\text{C}_b-\text{O}_a$ υιοθετούν την τιμή ίση με $\sim 122^\circ$ πολύ κοντά στην "ιδανική" τιμή τους ($\sim 120^\circ$). Έτσι το άθροισμα των γωνιών γύρω από το άτομο C_b είναι $\sim 338^\circ < 360^\circ$ που σημαίνει πυραμιδοποίησή του.

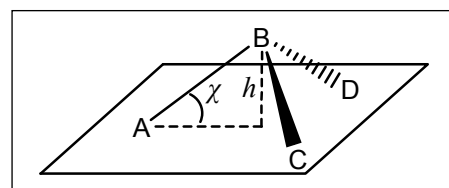


Μια προσέγγιση του προβλήματος είναι η εισαγωγή στο πεδίο για κάθε κεντρικό άτομο αυτού του τύπου (π.χ. C^{sp^2}) μιας ενέργειας στρέψης με βάση μια διεδρη γωνία $\text{A}-\text{B}-\text{C} \cdots \text{D}$ με ελάχιστο στις 180° που θα εισήγαγε ένα ενεργειακό κόστος για την απόκλιση από την επιπεδότητα. Η διεδρη αυτή καλείται *μη κανονική διεδρη (improper dihedral)*, αφού δεν υπάρχει δεσμός C-D. Η ενέργεια αναφέρεται ως *ενέργεια μη κανονικής στρέψης* και υπολογίζεται με βάση τη συνάρτηση:

$$U_{imp} = U(\omega_{ABCD}) = k_{ABCD}(1 - \cos(2\omega_{ABCD})) \quad (3.14)$$

όπου η παράμετρος προσδιορίζεται όπως όλες οι υπόλοιπες παράμετροι του πεδίου δυνάμεων. Η συνάρτηση αυτή χρησιμοποιείται στα πεδία δυνάμεων MM3, MM4, UFF και Dreiding.

Στα πεδία δυνάμεων MM2, MMFF94 και CHARMM το πρόβλημα προσεγγίζεται με την εισαγωγή για κάθε κεντρικό άτομο αυτού του τύπου μιας ενέργειας *κάμψης εκτός επιπέδου (out of plane bending)* με τη χρήση των παρακάτω συναρτήσεων, μεταβλητών (χ , h) και παραμέτρων (k_χ , k_h).



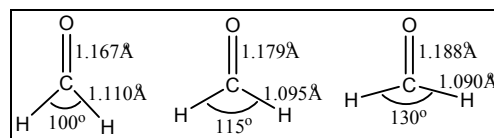
$$U_{oop} = U(\chi) = \frac{k_\chi}{2} \chi^2 \quad (3.15)$$

$$U_{oop} = U(h) = \frac{k_h}{2} h^2 \quad (3.16)$$

3.3.2.5 Διασταυρούμενοι όροι

Οι τιμές που υιοθετούν τα μήκη δεσμών, οι γωνίες δεσμών και οι διεδρες γωνίες μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, καθώς η μεταβολή μιας γεωμετρικής παραμέτρου επηρεάζει και τις άλλες. Για

παράδειγμα στο μόριο της φορμαλδεΐδης, αν η γωνία H-C-H αυξηθεί στις 130° από την τιμή της γωνίας στη γεωμετρία ισορροπίας (115°), το μήκος του δεσμού C=O αυξάνεται ενώ αυτό του δεσμού C-H μειώνεται. Αντίστροφες μεταβολές στα μήκη δεσμών παρατηρούνται κατά την μείωση της γωνίας H-C-H στις 100°. Αυτό ερμηνεύεται τόσο με βάση μεταβολές στη ηλεκτρονιακή δομή (μεταβολή υβριδισμού *s-p* κατά τη μεταβολή της γωνίας), όσο και με βάση τη μοριακή μηχανική (όταν η γωνία μειώνεται αυξάνεται η άπωση μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και έτσι το μήκος C-H αυξάνεται ώστε να αυξηθεί η απόσταση των ατόμων υδρογόνου και να μειωθεί η άπωση).



Οι συναρτήσεις για τις ενέργειες τάσης δεσμού, κάμψης και στρέψης όπως έχουν περιγραφεί μέχρι τώρα δε λαμβάνουν υπόψη την αλληλεξάρτηση των γεωμετρικών παραμέτρων. Έτσι, στα διάφορα πεδία δυνάμεων εισάγονται συναρτήσεις για την ενέργεια που προκύπτει από τη συν-μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων, οι οποίες προκύπτουν από σειρές Taylor δύο μεταβλητών, όπως:

$$U_{str/str}(r_{AB}, r_{BC}) = k_{ABC}[(r_{AB} - r_{AB}^0) + (r_{BC} - r_{BC}^0)] \quad (3.16)$$

$$U_{bend/bend}(\theta_{ABC}, \theta_{BCD}) = k_{ABCD}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)(\theta_{BCD} - \theta_{BCD}^0) \quad (3.17)$$

$$U_{str/bend}(r_{AB}, r_{BC}, \theta_{ABC}) = k_{ABC}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)[(r_{AB} - r_{AB}^0) + (r_{BC} - r_{BC}^0)] \quad (3.18)$$

$$U_{str/torsn}(r_{AB}, \omega_{ABCD}) = k_{ABCD}(r_{AB} - r_{AB}^0)\cos(n\omega_{ABCD}) \quad (3.19)$$

$$U_{bend/torsn}(\theta_{ABC}, \omega_{ABCD}) = k_{ABCD}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)\cos(n\omega_{ABCD}) \quad (3.20)$$

$$U_{bend/torsn/bend}(\theta_{ABC}, \omega_{ABCD}, \theta_{BCD}) = k_{ABCD}(\theta_{ABC} - \theta_{ABC}^0)(\theta_{BCD} - \theta_{BCD}^0)\cos(n\omega_{ABCD}) \quad (3.21)$$

Οι ενεργειακοί αυτοί όροι καλούνται *διασταυρούμενοι όροι* και κατ' αρχήν πρέπει να συνυπολογίζονται στην ενέργεια τάσης του μορίου ως:

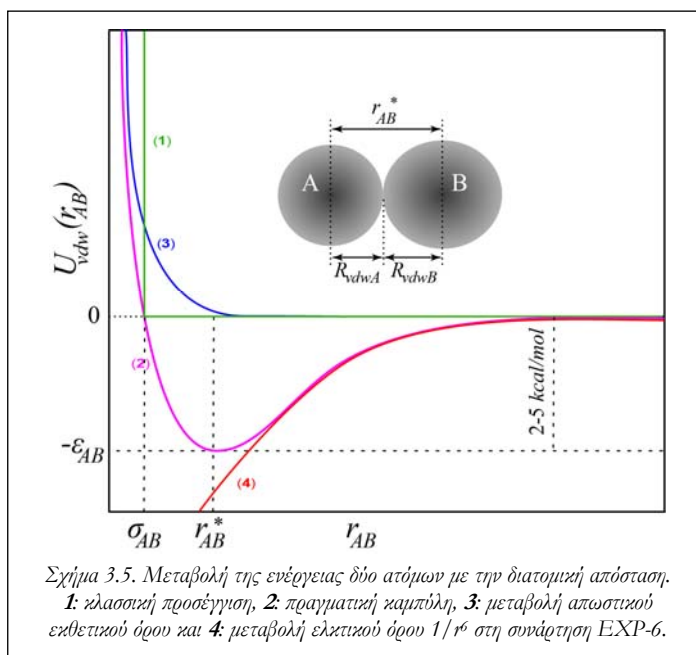
$$E_{cross} = \sum U_{str/str} + \sum U_{bend/bend} + \sum U_{str/bend} + \sum U_{str/torsn} + \sum U_{bend/torsn} + \sum U_{bend/torsn/bend} + \dots \quad (3.22)$$

Το μέγεθος των όρων αυτών είναι συνήθως πολύ μικρότερο από τους υπόλοιπους όρους της ενέργειας τάσης και πολλοί από αυτούς δε συμπεριλαμβάνονται στα πεδία δυνάμεων. Έτσι, ο όρος $U_{str/str}$ χρησιμοποιείται στα πεδία δυνάμεων MM2, MM3, MM4 και MMFF94, ενώ στα MM3 και MM4 σε υπολογισμούς που απαιτείται υψηλή ακρίβεια, όπως οι υπολογισμοί συχνοτήτων χρησιμοποιούνται και άλλοι διασταυρούμενοι όροι που αναφέρονται συντομογραφικά ως ss, bb, sb, tt, st, tb, btb, κ.α.

3.3.3 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

3.3.3.1 Ενέργεια van der Waals

Η ενέργεια του συστήματος δύο ατόμων A και B σε άπειρη απόσταση, αν θεωρηθούν ως σκληρές σφαίρες σύμφωνα με την προσέγγιση της κλασικής μηχανικής, είναι ίση με μηδέν απουσία οποιασδήποτε δύναμης. Καθώς τα άτομα



Σχήμα 3.5. Μεταβολή της ενέργειας δύο ατόμων με την διατομική απόσταση. **1:** κλασική προσέγγιση, **2:** πραγματική καμπύλη, **3:** μεταβολή απωστικού εκθετικού όρου και **4:** μεταβολή ελκτικού όρου $1/r^6$ στη συνάρτηση EXP-6.

πλησιάζουν και η απόστασή τους γίνεται μικρότερη του αθροίσματος των ακτίνων van der Waals, $r_{AB} < R_{vdw,A} + R_{vdw,B}$, η ενέργεια αυξάνεται ασυνεχώς και απειρίζεται (σχήμα 3.5:1). Η κλασική αυτή προσέγγιση δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, καθώς όταν η διατομική απόσταση εξισώνεται με το άθροισμα των ακτίνων van der Waals, $r_{AB} = r_{AB}^* = R_{vdw,A} + R_{vdw,B}$, εμφανίζεται ένα ελάχιστο με την ενέργεια να λαμβάνει μια ελάχιστη τιμή και στη συνέχεια αυξάνεται απότομα.

Η ύπαρξη μιας ελκτικής δύναμης, που δικαιολογεί το ελάχιστο της ενέργειας πολύ πριν η διατομική απόσταση έχει τιμή που δηλώνει δημιουργία δεσμού, ερμηνεύεται με βάση το βιβαντομηχανικό πρότυπο του ατόμου που προβλέπει ότι καθώς τα δύο μη πολικά άτομα πλησιάζουν λόγω της συσχέτισης των ηλεκτρονίων τους αναπτύσσονται ηλεκτρικές διπολικές ροπές και προσανατολίζονται κατάλληλα με αποτέλεσμα την μεταξύ τους ελκτική δύναμη. Η δύναμεις αυτές καλούνται *δυνάμεις διασποράς*, *δυνάμεις London* ή *δυνάμεις van der Waals*. Η ελάχιστη ενέργεια ϵ_{AB} στη διατομική απόσταση r_{AB}^* είναι η ενέργεια της αλληλεπίδρασης van der Waals με τιμές στην περιοχή 2-5 kcal/mol που αντιπροσωπεύει μόλις το 1-5% ενός ομοιοπολικού δεσμού. Παρόλη την μικρή ισχύ τους οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι υπεύθυνες για την υγροποίηση ακόμη και μη πολικών μορίων.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταξύ απομακρυσμένων ατόμων του ίδιου μορίου που δεν συνδέονται με δεσμό λαμβάνονται υπόψη στη μοριακή μηχανική καθώς επηρεάζουν τη γεωμετρία του μορίου. Η ακόλουθη συνάρτηση Buckingham και Hill περιγράφει επιτυχώς την παραπάνω μεταβολή της ενέργειας, αποτελεί άθροισμα ενός εκθετικού απωστικού (*repulsive*) όρου και ενός ελκτικού (*attractive*) όρου με μορφή r^{-6} , αναφέρεται συνήθως ως EXP-6 και χρησιμοποιείται στα πεδία δυνάμεων MM2, MM3, UFF και Dreiding.

$$U_{vdw}(r_{AB}) = U_{rep} + U_{attr} = \epsilon_{AB} \left[\exp\left(-\frac{r_{AB}}{r_{AB}^*}\right) - \frac{r_{AB}^*}{r_{AB}^6} \right] \quad (3.23)$$

Οι παράμετροι ϵ_{AB} και r_{AB}^* υπολογίζονται με βάση τις αντίστοιχες παραμέτρους των δύο ατόμων.

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}, \quad r_{AB}^* = R_{vdw,A} + R_{vdw,B} \quad (3.24)$$

Ο εκθετικός όρος στην παραπάνω συνάρτηση εισάγει πολλά υπολογιστικά προβλήματα και έτσι σε πολλά πεδία δυνάμεων AMBER, CHARM και OPLS χρησιμοποιείται μια συνάρτηση τύπου Lennard-Jones στην οποία ο απωστικός όρος εκφράζεται με τη μορφή r^{-12} και αναφέρεται συνήθως ως 6-12,

$$U_{vdw}(r_{AB}) = U_{rep} + U_{attr} = \epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}}\right)^6 \right] \quad (3.25)$$

όπου παράμετρος σ_{AB} ισούται με την τιμή της διατομικής απόστασης $r_{AB} < R_{vdw,A} + R_{vdw,B}$ στην οποία η ενέργεια μηδενίζεται και υπολογίζεται ως:

$$\sigma_{AB} = 2^{-1/6} r_{AB}^* \quad (3.26)$$

Οι όροι *vdw* υπολογίζονται για ζεύγη ατόμων A, B τα οποία δε συνδέονται άμεσα με δεσμό και δε συνδέονται με δεσμούς με ένα κοινό άτομο (A-X-B) του μορίου και αποτελούν τη μεγάλη πλειονότητα των υπολο-

Πίνακας 3.1. Επιμέρους ενεργειακοί όροι για μόρια του τύπου $CH_3(CH_2)_nCH_3$

n	10	20	50	100				
Natoms	32	62	152	302				
	Πλήθος	%	Πλήθος	%	Πλήθος	%	Πλήθος	%
U_{str}	31	5%	61	3%	151	1%	301	1%
U_{bend}	60	10%	120	6%	300	2%	600	1%
U_{torsn}	81	14%	171	8%	441	4%	891	2%
U_{vdw}	405	70%	1710	82%	11025	92%	44550	95%
Άλλοι	6	1%	21	1%	119	1%	464	1%

γισμό ενεργειακών όρων της στερικής ενέργειας, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1 για τα κανονικά αλκάνια. Έτσι, για

να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος οι όροι *vdw* δεν υπολογίζονται όταν η απόσταση μεταξύ των ατόμων A και B είναι μεγαλύτερη από μια απόσταση αποκοπής (*cutoff distance*) που συνήθως είναι ίση με 10Å.

3.3.3.2 Ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων

Οι περισσότεροι δεσμοί σε ένα μόριο είναι πολωμένοι λόγω της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων. Έτσι, σε πολλά άτομα παρατηρείται έλλειμμα ή περίσσεια ηλεκτρονιακής πυκνότητας και αναπτύσσονται θετικά ή αρνητικά κλασματικά φορτία αντιστοίχως. Η ενέργεια λόγω της έλξης ή άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών ατόμων A, B που φέρουν φορτίο και δε συνδέονται με δεσμό εισάγεται στα πεδία δυνάμεων με τη θεώρησή τους ως σημειακών φορτίων (σχήμα 3.6:α) και τη χρήση του δυναμικού Coulomb,

$$U_{el,AB}(r_{AB}) = \frac{q_A q_B}{\epsilon r_{AB}} \quad (3.25)$$

όπου ϵ είναι η δρώσα διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Τα φορτία q_A και q_B προσδιορίζονται από μια διαδικασία προσαρμογής τους στο ηλεκτροστατικό πεδίο που προκύπτει από *ab initio* κβαντοχημικούς υπολογισμούς, από πειραματικές μετρήσεις ή από τις διαφορές ηλεκτραρνητικότητας των δύο ατόμων. Οι αλληλεπιδράσεις φορτίου - φορτίου χρησιμοποιούνται στα πεδία δυνάμεων AMBER, CHARM και OPLS.

Στο πεδίο δυνάμεων MM2 υπολογίζεται επίσης η ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης διπόλου - διπόλου (σχήμα 3.6:β) όλων των ζευγών των διπλών που ορίζονται από τους δεσμούς με βάση τη σχέση:

$$U_{el,AB/CD}(r_{AB-CD}, \chi_{AB,CD}, \alpha_{AB}, \alpha_{CD}) = \frac{\mu_{AB} \mu_{CD}}{\epsilon r_{AB-CD}^3} (\cos \chi_{AB,CD} - 3 \cos \alpha_{AB} \cos \alpha_{CD}) \quad (3.26)$$

ενώ, στα πεδία δυνάμεων MM3 και MM4 υπολογίζεται και η ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης φορτίου - διπόλου (σχήμα 3.6:γ) με βάση τη σχέση:

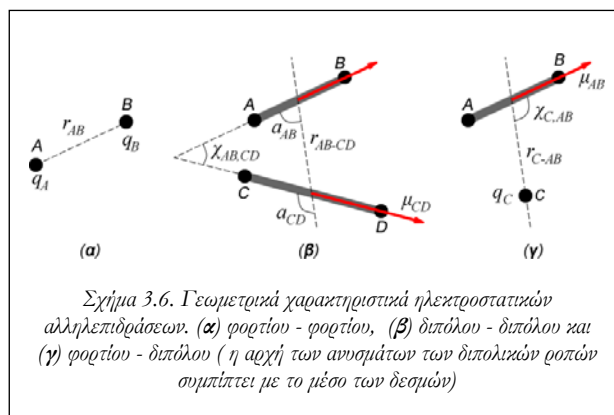
$$U_{el,C/AB}(r_{C-AB}, \chi_{C,AB}) = \frac{q_C \mu_{AB}}{\epsilon r_{C-AB}^2} \cos \chi_{C,AB} \quad (3.27)$$

Το αποτέλεσμα του διαλύτη στη στερική ενέργεια εισάγεται με την τιμή της δρώσας διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ . Έχει τιμή 1 στο κενό και αυξάνεται με την πολικότητα του διαλύτη (24 στην αιθανόλη και 80 στο νερό). Σε μερικά πεδία στους παραπάνω όρους χρησιμοποιείται μια διηλεκτρική σταθερά που εξαρτάται από τη απόσταση r .

Οι ηλεκτροστατικοί όροι δεν υπολογίζονται για ζεύγη ατόμων A, B τα οποία απέχουν λιγότερο από δύο δεσμούς, δηλαδή σε θέσεις 1,2 (A-B), 1,3 (A-X-B) και θέσεις 1,4 (A-X-Y-B), και όταν οι αποστάσεις μεταξύ των αλληλεπιδρούντων οντοτήτων (r_{AB} , r_{AB-CD} ή r_{C-AB}) είναι μεγαλύτερες από κάποιες αποστάσεις αποκοπής (*cutoff distances*) που συνήθως είναι ίσες με 10-30Å.

3.3.3.3 Ενέργεια δεσμών υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου $H \cdots X$, με ενέργεια στην περιοχή 3-10 kcal/mol, είναι η ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ατόμου H με θετικό κλασματικό φορτίο και ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου με αρνητικό. Έτσι, η ενέργειά του μπορεί να περιγραφεί με βάση τη συνάρτηση φορτίου-φορτίου και κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων. Στην πράξη



όμως χρησιμοποιούνται συναρτήσεις ανάλογες με αυτές των αλληλεπιδράσεων v_{dw} στις οποίες υπεισέρχονται και πρόσθετοι όροι ώστε να περιγραφεί ορθά και η γεωμετρία του δεσμού υδρογόνου.

3.4 Η παραμετροποίηση των πεδίων δυνάμεων και δεδομένα εισόδου

3.4.1 Ατομικοί τύποι

Στη μοριακή μηχανική και στα διάφορα πεδία δυνάμεων το μόριο θεωρείται ότι αποτελείται από μια σειρά ατομικών τύπων. Ως ατομικός τύπος ορίζεται ένα άτομο με συγκεκριμένο σύμβολο, ατομικό αριθμό και ατομικό βάρος το οποίο όμως υπάρχει στο μόριο σε ένα πολύ συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον, δηλαδή συμμετέχει σε συγκεκριμένα είδη δεσμού με άλλα άτομα ή έχει συγκεκριμένο υβριδισμό ή αποτελεί μέρος συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ομάδας.

Στη συνέχεια δίνονται μερικοί ατομικοί τύποι των ατόμων C, H, N και O στο πεδίο δυνάμεων MM2, το οποίο εξειδικεύεται για οργανικά μόρια. Κάθε ατομικός τύπος έχει συγκεκριμένο κωδικό αριθμό (π.χ. 1: C^{sp^3} αλκανίων, 2: C^{sp^2} αλκενίων), το σύμβολο του ατόμου που πολλές φορές ακολουθείται από φορτίο (+ ή -) και περιγραφικό όνομα που δηλώνει το χημικό περιβάλλον του.

Κωδικός	Σύμβολο	Περιγραφή	Κωδικός	Σύμβολο	Περιγραφή
1	C	"CSP3 ALKANE"	28	H	"-H AMIDE, ENOL"
2	C	"CSP2 ALKENE"	44	H	"-SH THIOL"
3	C	"CSP2 CARBONYL"	48	H	"AMMONIUM"
4	C	"CSP ALKYNE, C=C=O"	8	N	"NSP3"
22	C	"CYCLOPROPANE"	9	N	"NSP2 AMIDE"
29	C*	"CARBON RADICAL"	10	N	"NSP"
30	C+	"CARBONIUM ION"	39	N+	"NSP3 AMMONIUM"
38	C	"CSP2 CYCLOPROPENE"	40	N	"NSP2 PYRROLE"
50	C	"BENZENE"	43	N	"-N=N-O AZOXY"
71	C	"KETONIUM CARBON"	45	N	"AZIDE (CENTER-N)"
5	H	"NONPOLAR HYDROGEN"	46	N	"NO2 NITRO"
21	H	"-OH ALCOHOL"	72	N	"=N- IMINE, OXIME"
23	H	"NH AMINE"	73	N+	"=N(+) - PYRIDINIUM"
24	H	"COOH CARBOXYL"			

Στη συνέχεια οι παράμετροι των πεδίων δυνάμεων ορίζονται με βάση τους ατομικούς τύπους (π.χ. παράμετροι τάσης δεσμού C^{sp^3} -H: k_{15} και r_{15}^0 ή παράμετροι κάμψης δεσμών C^{sp^3} - C^{sp^3} -H: k_{115} και θ_{115}^0). Κάθε πεδίο δυνάμεων διαθέτει παραμέτρους για έναν περιορισμένο ατομικών τύπων, ανάλογα με την τάξη ενώσεων στην οποία βρίσκεται εφαρμογή.

Η θεμελιώδης υπόθεση της μοριακής δυναμικής είναι ότι οι τιμές των παραμέτρων ενός πεδίου δυνάμεων (k_{15} και r_{15}^0 , k_{115} και θ_{115}^0) μπορούν να εφαρμοσθούν στη μελέτη οποιουδήποτε μορίου στο οποίο εμφανίζονται οι συγκεκριμένοι ατομικοί τύποι (1: C^{sp^3} , 5:H).

3.4.2 Προσδιορισμός παραμέτρων

Κάθε πεδίο δυνάμεων περιλαμβάνει:

- ✓ Τους ατομικούς τύπους τους οποίους περιλαμβάνει.
- ✓ Τις σταθερές, όπως μεταξύ άλλων οι ακτίνες v_{dw} , και τα θερμοδυναμικά δεδομένα των ατομικών τύπων.
- ✓ Τις συναρτησιακές μορφές που χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό των διαφόρων όρων της στερεοχημικής ενέργειας E_{MM} , όπως $U_{str}(r_{AB})$, $U_{bend}(\theta_{ABC})$, $U_{irsn}(\omega_{ABCD})$, U_{cross} , $U_{vdw}(r_{AB})$ και $U_{el}(r_{AB})$.

- ✓ Τις παραμέτρους που εμφανίζονται στους παραπάνω όρους όπως (r_{AB}^0 , k_{AB} , $k_{AB}^{(3)}$, ...) για τους όρους τάσης δεσμού, (θ_{ABC}^0 , k_{ABC} , $k_{ABC}^{(3)}$, ...) για τους όρους κάμψης, (V_1 , V_2 , V_3) για τους όρους στρέψης, κ.λ.π.
- ✓ Τις τιμές διαφόρων άλλων σταθερών ανάλογα με το πεδίο.

Οι τιμές των παραμέτρων αυτών προσδιορίζονται με βάση πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας μικροκυμάτων IR, Raman και NMR, περιθλασης ηλεκτρονίων και ακτίνων-X και από ακριβείς *ab initio* κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Οι τιμές των παραμέτρων βελτιστοποιούνται επίσης με βάση μια επαναληπτική διαδικασία προσαρμογής (fitting) στην οποίαν οι βέλτιστες τιμές τους προσδιορίζονται ως αυτές με τη χρήση των οποίων επιτυγχάνεται η μέγιστη συμφωνία μεταξύ των υπολογιστικών και πειραματικών γεωμετρικών δεδομένων σε ένα μεγάλο πλήθος ομοειδών μορίων.

Στις περιπτώσεις πεδίων δυνάμεων για τη μελέτη μακρομορίων όπως τα βιομόρια, κάποιες συνήθεις δομικές μονάδες, όπως το μεθύλιο, το μεθυλένιο κ.λ.π., ορίζονται και παραμετροποιούνται ως "ατομικοί τύποι" με αποτέλεσμα τη μείωση των παραμέτρων και του υπολογιστικού χρόνου. Τα πεδία αυτά καλούνται πεδία ενωμένου ατόμου (*United Atom force fields, UA*) σε αντίθεση με τα πεδία όλων των ατόμων (*All Atom force fields, AA*).

Μια άλλη προσέγγιση της παραπάνω παραμετροποίησης είναι ο υπολογισμός των παραμέτρων που αφορούν την τάση δεσμού, την κάμψη των δεσμών και τη στρέψη με βάση σταθερές των δύο, τριών ή τεσσάρων αντιστοίχως ατόμων όπως η ομοιοπολική ακτίνα, το δυναμικό ιονισμού, η ηλεκτραρνητικότητα, κ.λ.π. Αυτά τα πεδία καλούνται γενικά ή καθολικά πεδία δυνάμεων (*Universal Force Fields, UFF*) και θεωρητικά μπορούν να εφαρμοσθούν σε μόρια που αποτελείται από οποιαδήποτε άτομα του περιοδικού πίνακα, αλλά έχουν μειωμένη ακρίβεια ιδιαίτερα σε ότι αφορά τις σχετικές στερικτές ενέργειες των διαμορφώσεων του μορίου.

Τέλος, επισημαίνεται ότι τα περισσότερα πεδία δυνάμεων παραμετροποιούνται για μια συγκεκριμένη τάξη ενώσεων και έτσι μπορούν να εφαρμοσθούν με επιτυχία *μόνο* σε μόρια που σχετίζονται στενά με αυτήν.

3.4.3 Δεδομένα εισόδου υπολογισμών μοριακής μηχανικής

Τα δεδομένα εισόδου ενός υπολογισμού μοριακής μηχανικής περιλαμβάνουν.

- ✓ Το όνομα του πεδίου δυνάμεων που θα χρησιμοποιηθεί.
- ✓ Τον ατομικό τύπο κάθε ατόμου του μορίου στο πεδίο δυνάμεων που ορίστηκε παραπάνω.
- ✓ Τη γεωμετρία του μορίου υπό μορφή καρτεσιανών ή εσωτερικών συντεταγμένων (*Z-matrix*) των ατόμων του.
- ✓ Τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων του μορίου (συνδεσιμότητα). Πολλές φορές οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων καθορίζονται από τη *Z-matrix* ή από το πρόγραμμα με βάση τις διατομικές αποστάσεις,
- ✓ Λογικές παραμέτρους που ορίζουν τον τύπο του υπολογισμού (π.χ. υπολογισμός ενέργειας, βελτιστοποίηση γεωμετρίας, υπολογισμός συχνοτήτων).
- ✓ Τιμές άλλων παραμέτρων ανάλογα με το πεδίο δυνάμεων.

Σημειώνεται ότι στα περισσότερα προγράμματα μοριακής δυναμικής η βάση δεδομένων των παραμέτρων που χρησιμοποιεί κάθε πεδίο δυνάμεων είναι αποθηκευμένη εσωτερικά.

3.5 Οι ενεργειακοί όροι της μοριακής μηχανικής και θερμοδυναμικές ποσότητες

Αν ανατρέξει κανείς στις συναρτήσεις υπολογισμού της ενέργειας τάσης δεσμού σε διάφορα πεδία δυνάμεων (3.6, 3.7 ή 3.8) θα διαπιστώσει ότι η ενέργεια τάσης δεσμού, $U(r_{AB})$, είναι ίση με μηδέν αν η διατομική απόσταση μεταξύ των ατομικών τύπων Α και Β είναι ίση με το "ιδανικό" μήκος δεσμού Α-Β (r_{AB}^0). Συνεπώς, η όποια μη μηδενική

ενέργεια τάσης δεσμού, που υπολογίζεται για $r_{AB} \neq r_{AB}^0$, εκφράζει μόνο την ενεργειακή απόκλιση από την ενέργεια αναφοράς, δηλαδή την ενέργεια του δεσμού A-B αν υιοθετούσε το "ιδανικό" μήκος δεσμού ή με άλλα λόγια του δεσμού A-B απουσία τάσης. Με τη ίδια λογική η συνολική ενέργεια τάσης ενός μορίου, E_{strain} , εκφράζει μόνο την ενεργειακή απόκλιση από την ενέργεια αναφοράς, δηλαδή την ενέργεια ενός υποθετικού ελεύθερου τάσης (strain free) συστήματος αναφοράς, όπου όλα τα μήκη δεσμών, οι γωνίες δεσμών και οι διεδρες γωνίες είναι ίσα με τις τιμές αναφοράς, $E_{strain\ free}$.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι η στερική ενέργεια του μορίου, $E_{MM} = E_{strain} + E_{nb}$, δεν έχει φυσική σημασία. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των ισομερών με μοριακό τύπο C_3H_4 η στερική ενέργεια του προπαδιενίου $H_2C=C=CH_2$ υπολογίζεται με βάση την ενέργεια του συστήματος αναφοράς $E_{strain\ free}(H_2C=C=CH_2)$ με τους ατομικούς τύπους ($4xH, 2xC^{sp^2}, 1xC^{\phi}$), η στερική ενέργεια του προπινίου $HC\equiv C-CH_3$ υπολογίζεται με βάση την ενέργεια του συστήματος αναφοράς $E_{strain\ free}(HC\equiv C-CH_3)$ με τους ατομικούς τύπους ($4xH, 2xC^{\phi}, 1xC^{sp^3}$) και η στερική ενέργεια του κυκλοπροπενίου $\overline{HC=CH-CH_2}$ υπολογίζεται με βάση την ενέργεια του συστήματος αναφοράς $E_{strain\ free}(\overline{HC=CH-CH_2})$ με τους ατομικούς τύπους ($4xH, 2xC^{sp^2}, 1xC^{sp^3}$). Έτσι, καθώς τα τρία συστήματα αναφοράς δεν είναι θερμοδυναμικά ισοδύναμα, οι υπολογιζόμενες στερικές ενέργειες είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν για τη θερμοδυναμική σύγκριση των τριών μορίων. Αντίθετα, στην περίπτωση δύο ή περισσότερων διαμορφωμένων η σύγκριση των στερικών ενεργειών είναι δυνατή αφού τα συστήματα αναφοράς έχουν τους ίδιους ατομικούς τύπους. Για παράδειγμα οι στερικές ενέργειες του *cis*- και *trans*-2-βουτενίου, που υπολογίζονται με βάση κοινό σύστημα αναφοράς με τους ατομικούς τύπους ($8xH, 2xC^{sp^2}, 2xC^{sp^3}$), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θερμοδυναμική σύγκριση των δύο διαμορφώσεων.

Η σύγκριση της θερμοδυναμικής σταθερότητας διαφορετικών μορίων και όχι διαμορφωμένων απαιτεί τον υπολογισμό των μοριακών θερμοτήτων σχηματισμού τους, ΔH_f^{mol} . Η μοριακή θερμοότητα σχηματισμού κάθε μορίου εκφράζεται ως άθροισμα των "θερμοτήτων σχηματισμού" των ατομικών τύπων του μορίου απουσία τάσης και της στερικής ενέργειας, δηλαδή:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{MM} + \sum_A^{Atoms} \Delta H_f^A \quad (3.28)$$

Οι "θερμοότητες σχηματισμού" των ατομικών τύπων αποτελούν παραμέτρους των πεδίων δυνάμεων που έχουν τη δυνατότητα υπολογισμού μοριακών θερμοτήτων σχηματισμού και προκύπτουν με διαδικασίες βελτιστοποίησης που αναφέρθηκαν παραπάνω για τις υπόλοιπες παραμέτρους. Πολλά πεδία δυναμικού χρησιμοποιούν ως παραμέτρους τις "θερμοότητες σχηματισμού" των δεσμών μεταξύ των ατομικών τύπων του μορίου απουσία τάσης και έτσι εκφράζουν τη μοριακή θερμοότητα σχηματισμού ως:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{MM} + \sum_{AB}^{Bonds} \Delta H_f^{AB} \quad (3.29)$$

Ο υπολογισμός του αθροίσματος των "θερμοτήτων σχηματισμού" όλων των ατομικών τύπων ή όλων των δεσμών σε ένα μόριο και η πρόσθεσή του στη στερική ενέργεια έχει την έννοια της μετατόπισης του μηδενός της E_{MM} κάθε μορίου και έτσι οι προκύπτουσες θερμοότητες σχηματισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύγκριση της θερμοδυναμικής σταθερότητας ακόμη και διαφορετικών μορίων.

3.6 Τα σημαντικότερα πεδία δυνάμεων

3.6.1 Ταξινόμηση των πεδίων δυνάμεων

Τα υπάρχοντα πεδία δυνάμεων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις τάξεις με βάση κυρίως τις συναρτήσεις που χρησιμοποιούν και τη μέθοδο και την έκταση της παραμετροποίησή τους.

Τα πεδία δυνάμεων της τάξης I χρησιμοποιούν μόνο αρμονικούς (δευτεροβάθμιους) όρους για τον υπολογισμό των ενεργειών τάσης δεσμού και κάμψης δεσμών, δεν υπολογίζουν διασταυρούμενους όρους και διαθέτουν μικρό αριθμό ατομικών τύπων και παραμέτρων. Σε αυτήν την τάξη ανήκουν τα πεδία δυνάμεων AMBER, OPLS και CHARMM που είναι κατάλληλα για τη μελέτη βιομορίων και για τα οποία υπάρχουν εκδόσεις ενωμένου ατόμου (UA) και όλων των ατόμων (AA).

Τα πεδία δυνάμεων τάξης II χρησιμοποιούν πιο ακριβείς συναρτήσεις για τους διάφορους ενεργειακούς όρους με τη χρήση μη αρμονικών όρων (συναρτήσεις Morse, όροι 3ου και 4ου βαθμού), διασταυρούμενων όρων, εκθετικών συναρτήσεων για τον απωστικό όρο της ενέργειας v_{dw} , κ.α. Για την παραμετροποίησή τους χρησιμοποιούνται αποτελέσματα *ab initio* κβαντοχημικών υπολογισμών και περιέχουν πολλούς ατομικούς τύπους. Παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη γεωμετρία, τη στερεική ενέργεια, τις ενέργειες σχηματισμού και τα φάσματα δόνησης. Σε αυτήν την τάξη ανήκουν τα πεδία δυνάμεων MM2, MM3, Tripos και MMFF94 που είναι κατάλληλα για τη μελέτη οργανικών μορίων. Επίσης ανήκουν και τα γενικά ή καθολικά πεδία δυνάμεων UFF και Dreiding.

Τα πεδία δυνάμεων τάξης III, με κυριότερο μέλος το πεδίο MM4, χρησιμοποιούν παραμέτρους με τις οποίες περιγράφεται ακριβέστερα η επίδραση στη γεωμετρία των μορίων ηλεκτρονιακών φαινομένων όπως η ηλεκτραρνητικότητα, το υπερσυζυγιακό φαινόμενο κ.α. και είναι κατάλληλα για τη μελέτη οργανικών μορίων.

3.6.2 Περιγραφή των σημαντικότερων πεδίων δυνάμεων

Τα κυριότερα πεδία δυνάμεων με την περιγραφή των συναρτησιακών μορφών που χρησιμοποιούν και την τάξη των ενώσεων στην οποία απευθύνονται δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Τα κυριότερα πεδία δυνάμεων

Πεδίο δυνάμεως	Τάξη	Ατομ. τύποι	E_{str}	E_{bend}	E_{oop}	E_{cross}	E_{vdw}	E_{el}	Τάξη ενώσεων
AMBER	I	41	2	2	imp	-	6-12,10-12	-	Βιομόρια
OPLS	I	41	2	2	imp	-	6-12	-	Βιομόρια
CHARMM	I	29	2	2	imp	-	6-12	-	Πρωτεΐνες
MM2	II	71	3	2+6	2	sb	EXP-6	δίπολο	Οργανικές
MM3	II	153	4	6	2	sb,bb,st	EXP-6	δίπολο, φορτίο	Οργανικές
MMFF94	II	99	4	3	2	sb	7-14	φορτίο	Οργανικές
Dreiding	II	37	2,Morse	2,cos(nθ)	2,cos(nθ)	-	6-12, EXP-6	-	Καθολικό
UFF	II	126	2,Morse	cos(nθ)	imp	-	6-12	-	Καθολικό
MM4	III	3	6	6	imp	ss,bb,sb, tt,st,tb,btb	EXP-6	φορτίο	Υδρογονάνθρακες

3.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων μοριακής μηχανικής

Το μεγάλο πλεονέκτημα των μεθόδων μοριακής μηχανικής είναι το μικρό τους υπολογιστικό κόστος που δίνει τη δυνατότητα μελέτης μορίων που αποτελούνται από πολλές χιλιάδες άτομα όπως τα βιομόρια. Επίσης, η παραμετροποίηση των διαφόρων πεδίων δυνάμεων για συγκεκριμένες τάξεις ενώσεων με βάση πειραματικά δεδομένα δίνει τη δυνατότητα ακριβούς υπολογισμού ιδιοτήτων νέων μορίων που ανήκουν στην τάξη αυτή. Έτσι, η μοριακή

μηχανική αποτελεί το μοντέλο επιλογής για την αναζήτηση των πιθανών διαμορφώσεων μεγάλων μορίων που καλείται *ανάλυση διαμορφώσεων*.

Η χρήση παραμέτρων εισάγει και το πρώτο μειονέκτημα που συνίσταται στην σχετική αποτυχία του μοντέλου στη μελέτη νέων μορίων με χαρακτηριστικά που διαφέρουν σημαντικά από αυτά της τάξης ενώσεων για την οποίαν έχουν βελτιστοποιηθεί οι παράμετροι. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι το μοντέλο της μοριακής δυναμικής δεν παρέχει καμιά πληροφορία για τη φύση των δεσμών και την ηλεκτρονιακή κατανομή στα μόρια που αποτελούν απαραίτητα δεδομένα για τη μελέτη της δραστηριότητας των μορίων. Η έλλειψη φυσικής σημασίας της στερεικής ενέργειας και η μη δυνατότητα χρήσης της για τη θερμοδυναμική σύγκριση διαφορετικών μορίων, εκτός αν είναι διαμορφωμερή, αποτελεί ένα άλλο μειονέκτημα. Τα υπάρχοντα πεδία δυνάμεων δεν έχουν παραμετροποιηθεί για τη μελέτη μεταβατικών καταστάσεων και έτσι δε μπορούν να μελετηθούν οι μηχανισμοί των αντιδράσεων.

Τέλος, το μέτρο της επιτυχίας ενός πεδίου δυνάμεων αποτελεί η συμφωνία των αποτελεσμάτων τους με τα πειραματικά μεγέθη ή με τα μεγέθη που υπολογίζονται με ακριβείς *ab initio* κβαντοχημικούς υπολογισμούς.

4. ΤΟ ΚΒΑΝΤΟΚΗΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

4.1 Η εξίσωση Schrödinger στο άτομο και το μόριο

4.1.1 Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger στα μονο- και πολυηλεκτρονιακά άτομα

Σε ένα άτομο που διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο η εξίσωση Schrödinger που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ενός ηλεκτρονίου και του πυρήνα, εκφρασμένη σε ατομικές μονάδες (au), έχει τη μορφή:

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (4.1)$$

όπου \hat{H} είναι ο χαμιλτώνιος τελεστής που περιέχει κατά σειρά τον όρο της κινητικής ενέργειας και το όρο δυναμικής ενέργειας λόγω έλξης του ηλεκτρονίου σε μια απόσταση r από τον πυρήνα. Η εξίσωση λύνεται αναλυτικά μόνο στην περίπτωση του μονοηλεκτρονιακού ατόμου του υδρογόνου ($Z=1$) και των υδρογονοειδών ατόμων, δηλαδή των ατόμων που φέρουν φορτίο $Z-1$ και συνεπώς ένα μόνο ηλεκτρόνιο.

Οι λύσεις που προκύπτουν ως συναρτήσεις των συντεταγμένων (r, θ, φ) του ηλεκτρονίου είναι τα γνωστά μας s, p, d, f, \dots ατομικά τροχιακά οι κυματοσυναρτήσεις των οποίων, $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$, εκφράζονται ως γινόμενο μιας ακτινικής, $R_n(r)$, και μιας γωνιακής κυματοσυναρτήσεως, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ και οι αντίστοιχες ενέργειες των ατομικών τροχιακών, E_n .

Στις ενέργειες και στις ακτινικές κυματοσυναρτήσεις υπεισέρχεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n και στις γωνιακές κυματοσυναρτήσεις οι αξιμουθιακός, l , και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m . Οι λύσεις αυτές δίνονται στον Πίνακα 4.1. Σημειώνεται ότι στα υδρογονοειδή άτομα τα τροχιακά μιας στιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια, εφόσον αυτή εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n ($E_n = E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf} = \dots$).

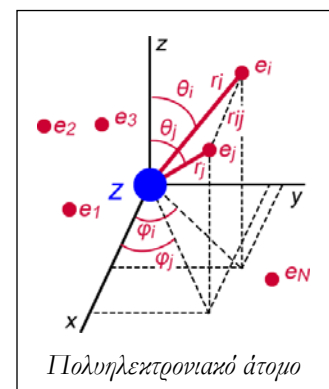
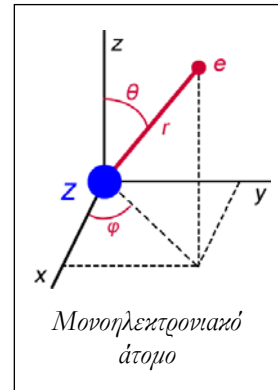
Στην περίπτωση των πολυηλεκτρονιακών ατόμων η εξίσωση Schrödinger έχει τη μορφή:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.2)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2, \dots, r_N, \theta_N, \varphi_N)$$

όπου ο χαμιλτώνιος τελεστής \hat{H} περιέχει κατά σειρά τον όρο της κινητικής ενέργειας όλων των N ηλεκτρονίων, τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της έλξης όλων των N ηλεκτρονίων από τον πυρήνα και τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των N ηλεκτρονίων. Οι πολυηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις της εξίσωσης αυτής είναι συναρτήσεις των συντεταγμένων $(r_i, \theta_i, \varphi_i, i = 1, 2, \dots, N)$ όλων των ηλεκτρονίων.

Η εξίσωση Schrödinger για τα πολυηλεκτρονιακά άτομα δε λύνεται αναλυτικά λόγω της ύπαρξης των όρων δυναμικής ενέργειας λόγω άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Για την επίλυσή της εφαρμόζονται προσεγγιστικές υπολογιστικές μέθοδοι. Μια από τις πιο βασικές προσεγγίσεις είναι η προσέγγιση των τροχιακών (orbital approximation) σύμφωνα με την οποία θεωρείται ότι κάθε ηλεκτρόνιο στα πολυηλεκτρονιακά άτομα καταλαμβάνει το "δικό του" μονοηλεκτρονιακό ατομικό τροχιακό. Το τροχιακό αυτό προσομοιάζει με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων, αλλά αντιστοιχεί σε ένα πυρηνικό φορτίο μειωμένο λόγω της παρουσίας όλων των άλλων ηλεκτρονίων του ατόμου. Με βάση την προσέγγιση αυτή η ακριβής αλλά άγνωστη



πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφεί ως γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων που είναι συναρτήσεις των συντεταγμένων ενός μόνο ηλεκτρονίου.

Πίνακας 4.1 Ενέργειες και κυματοσυναρτήσεις (ατομικά τροχιακά) υδρογονοειδών ατόμων

Κβαντικοί αριθμοί			Ενέργεια: $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$ (au)	Κυματοσυνάρτηση: $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NR_n(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ N: σταθερά κανονικοποίησης ώστε $N^2 \int \psi_{n,l,m}^2 d\tau = 1$
n	l	m		
1	0	0	$E_1 = -\frac{Z^2}{2}$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}$
2	0	0	$E_2 = -\frac{Z^2}{8}$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{3/2} (2 - Zr) e^{-Zr/2}$
2	1	0	$E_2 = -\frac{Z^2}{8}$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \cos\theta$
2	1	± 1	$E_2 = -\frac{Z^2}{8}$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{2} [\psi_{2,1,-1} - \psi_{2,1,1}] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \eta\mu\theta \sin\varphi$
				$\psi_{2p_y} = \frac{i}{2} [\psi_{2,1,-1} + \psi_{2,1,1}] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \eta\mu\theta \eta\mu\varphi$
3	0	0	$E_3 = -\frac{Z^2}{18}$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} Z^{3/2} (27 - 18Zr + 2Z^2r^2) e^{-Zr/3}$
3	1	0	$E_3 = -\frac{Z^2}{18}$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r (6 - Zr) e^{-Zr/3} \cos\theta$
				$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r (6 - Zr) e^{-Zr/3} \eta\mu\theta \sin\varphi$
3	1	± 1	$E_3 = -\frac{Z^2}{18}$	$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r (6 - Zr) e^{-Zr/3} \eta\mu\theta \eta\mu\varphi$
				$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	0	$E_3 = -\frac{Z^2}{18}$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \eta\mu 2\theta \sin\varphi$
				$\psi_{3d_{yz}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \eta\mu 2\theta \eta\mu\varphi$
3	2	± 2	$E_n = -\frac{Z^2}{18}$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \eta\mu^2\theta \sin 2\varphi$
				$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \eta\mu^2\theta \eta\mu 2\varphi$
...

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\cdots\psi(\mathbf{r}_N) = \psi(r_1, \theta_1, \varphi_1)\psi(r_2, \theta_2, \varphi_2)\cdots\psi(r_N, \theta_N, \varphi_N) \quad (4.3)$$

Οι ενέργειες των ατομικών τροχιακών των πολυηλεκτρονιακών ατόμων που προκύπτουν από τη λύση τους εξαρτώνται τόσο από τον κύριο όσο και τον αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό με αποτέλεσμα, σε αντίθεση με τα υδρογονοειδή άτομα, η ενέργεια των τροχιακών μια στιβάδας να διαφοροποιείται ($E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} < \dots$). Στις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις των ατομικών τροχιακών των πολυηλεκτρονιακών ατόμων η γωνιακή κυματοσυνάρτηση $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ είναι όμοια με αυτήν των τροχιακών των υδρογονοειδών ατόμων. Η ακτινική κυματοσυνάρτηση είναι πολύ διαφορετική και κατά κανόνα εκφράζεται με τη μορφή των κυματοσυναρτήσεων (τροχιακών) Slater της μορφής:

$$\chi_{\zeta, n, l, m}^{\text{Slater}}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad N = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} / [(2n!)]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

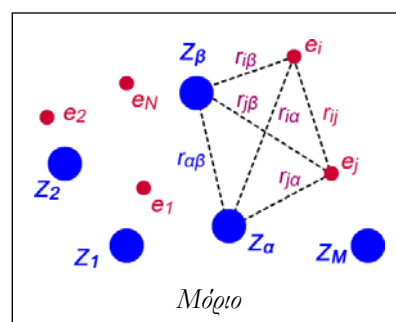
όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης και ζ ο εκθέτης του τροχιακού Slater που βελτιστοποιείται υπολογιστικά για όλα τα τροχιακά των πολυηλεκτρονικών ατόμων. Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών προέκυψαν οι γνωστοί κανόνες Slater με βάση τους οποίους υπολογίζεται για κάθε τροχιακό ενός ατόμου η σταθερά προσαστάς σ . Ο εκθέτης ζ υπολογίζεται από τη σχέση $\zeta = (Z - \sigma)/n$, όπου το $(Z - \sigma)$ και καλείται δραστηκός ατομικός αριθμός ή δραστηκός πυρηνικό φορτίο.

4.1.2 Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger στα μόρια

Σε ένα μόριο που αποτελείται από N ηλεκτρόνια και M πυρήνες η εξίσωση Schrödinger έχει τη μορφή:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_\alpha} \sum_\alpha^M \nabla_\alpha^2 - \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.5)$$

όπου ο χαμιλτώνιος τελεστής \hat{H} περιέχει κατά σειρά τον όρο της κινητικής ενέργειας των N ηλεκτρονίων, τον όρο της κινητικής ενέργειας των M πυρήνων με σχετικές μάζες M_α ως προς τη μάζα του ηλεκτρονίου, τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της έλξης όλων των ηλεκτρονίων από όλους τους πυρήνες, τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των M πυρήνων με ατομικούς αριθμούς Z_α και τον όρο της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των N ηλεκτρονίων. Οι κυματοσυναρτήσεις που αποτελούν λύσεις της εξίσωσης αυτής είναι συναρτήσεις των συντεταγμένων όλων των πυρήνων $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ και όλων των ηλεκτρονίων $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$



Η εξίσωση Schrödinger για τα μόρια δε λύνεται αναλυτικά λόγω της ύπαρξης των όρων δυναμικής ενέργειας ακόμη και για το απλούστερο μόριο όπως το H_2 . Για την επίλυσή της εφαρμόζονται μια σειρά από προσεγγίσεις και ειδικές υπολογιστικές διαδικασίες ακόμα και στην περίπτωση των υπολογισμών υψηλής ακρίβειας, όπως οι *ab initio* υπολογισμοί που θα περιγραφούν στη συνέχεια.

4.2 Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer βασίζεται στο αδιαμφισβήτητο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται με πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες (ταχύτητα του φωτός) από αυτές των πυρήνων καθώς έχουν πολύ μικρότερη μάζα και έτσι, αναπροσαρμόζουν τη θέση τους στο χώρο στιγμιαία ανταποκρινόμενα σε κάθε κίνηση των πυρήνων. Έτσι, μπορούμε βάσιμα να υποθέσουμε ότι οι πυρήνες είναι ακίνητοι στις θέσεις που ορίζονται από τη γεωμετρία του μορίου. Αυτό σημαίνει ότι στο χαμιλτώνιο τελεστή ο όρος κινητικής ενέργειας των πυρήνων μηδενίζεται και ο όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των πυρήνων είναι σταθερός για κάθε γεωμετρία του μορίου. Συνεπώς μπορεί να καταστρωθεί μια ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger της μορφής:

$$\hat{H}\Psi^{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi^{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi^{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E^{el}\Psi^{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.6)$$

από την οποία προκύπτουν οι πολυηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις Ψ^{el} και η ηλεκτρονιακή ενέργεια E^{el} για τη συγκεκριμένη γεωμετρία του μορίου. Στην ηλεκτρονιακή ενέργεια προστίθεται ο σταθερός όρος της δυναμικής ενέργειας λόγω της άπωσης μεταξύ όλων των ζευγών των πυρήνων και έτσι προκύπτει η ολική ενέργεια του μορίου.

$$E^{tot} = E^{el} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (4.7)$$

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ολική ενέργεια του μορίου εξαρτάται μόνον από τη γεωμετρία του. Έτσι, αν για μια γεωμετρία (R_1) υπολογίζεται η ενέργεια $E_{R_1}^{tot}$ για μια άλλη γεωμετρία (R_2) υπολογίζεται μια διαφορετική ενέργεια $E_{R_2}^{tot} \neq E_{R_1}^{tot}$ και τελικά ότι ολική ενέργεια του μορίου αποτελεί μια συνάρτηση της γεωμετρίας του $E^{tot} = f(R)$. Επειδή όμως η γεωμετρία του μορίου καθορίζεται από τις εσωτερικές συντεταγμένες, η ολική ενέργεια του μορίου αποτελεί μια συνάρτηση των $3M-6(5)$ εσωτερικών συντεταγμένων του μορίου r_i , $E^{tot} = f(r_1, r_2, \dots, r_{3M-6(5)})$ που δεν είναι τίποτα άλλο από τη συνάρτηση που περιγράφει τη επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου (PES) που έχει ήδη συζητηθεί.

Η προσέγγιση Born-Oppenheimer είναι θεμελιώδης καθότι επιτρέπει την εκτέλεση κβαντοχημικών υπολογισμών σε μόρια με δεδομένο εισόδο τη γεωμετρία τους, αλλά και την εύρεση της βέλτιστης γεωμετρίας, δηλαδή της γεωμετρίας για την οποία η ολική ενέργεια είναι ελάχιστη.

4.3 Οι *ab initio* κβαντοχημικοί υπολογισμοί

Ο όρος *ab initio* (εξ αρχής) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τους υπολογισμούς που αναζητούν προσεγγιστικές λύσεις της πολυηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger χρησιμοποιώντας μόνο παγκόσμιες σταθερές (ταχύτητα του φωτός, σταθερά του Planck, ...) και στοιχειώδη μεγέθη (φορτίο ηλεκτρονίου, μάζα πυρήνα, ...) και όχι εμπειρικές παραμέτρους ή πειραματικά μεγέθη. Ο θεμέλιος λίθος των *ab initio* υπολογισμών είναι η προσέγγιση Hartree-Fock (HF) και η μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF) που περιγράφονται στη συνέχεια.

4.3.1 Η προσέγγιση Hartree-Fock (HF)

Η ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger (4.6) που προέκυψε μετά προσέγγιση Born-Oppenheimer εξακολουθεί ως πολυηλεκτρονιακή εξίσωση να είναι αναλυτικά μη επιλύσιμη λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και για την επίλυσή της εφαρμόζονται περαιτέρω προσεγγίσεις. Η πρώτη από αυτές είναι η προσέγγιση των μοριακών τροχιακών (*molecular orbital (MO) approximation*) που εφαρμόστηκε και στα πολυηλεκτρονιακά άτομα. Σύμφωνα με αυτήν κάθε ηλεκτρόνιο i θεωρείται ότι καταλαμβάνει ένα μονοηλεκτρονιακό μοριακό τροχιακό (*molecular orbital, MO*) η χωρική συνάρτηση του οποίου συμβολίζεται ως ψ_i . Λόγω του spin του ηλεκτρονίου το χωρικό MO, ψ_i , πολλαπλασιάζεται με τη συνάρτηση spin α ή β και προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά spin $\phi_{2i-1} = \psi_i \alpha(\omega)$ και $\phi_{2i} = \psi_i \beta(\omega)$ τα οποία είναι συναρτήσεις των χωρικών συντεταγμένων του ηλεκτρονίου $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$.

Σε ένα μόριο τα N ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν ανά ένα N τροχιακά spin. Στη προσέγγιση Hartree-Fock (HF) η ολική πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση γράφεται με τη μορφή της αντισυμμετρικής τετραγωνικής ορίζουσας Slater διάστασης ($N \times N$).

$$\Psi^{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \phi_4(1) & \cdots & \phi_{N-1}(1) & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \phi_4(2) & \cdots & \phi_{N-1}(2) & \phi_N(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) & \phi_4(3) & \cdots & \phi_{N-1}(3) & \phi_N(3) \\ \phi_1(4) & \phi_2(4) & \phi_3(4) & \phi_4(4) & \cdots & \phi_{N-1}(4) & \phi_N(4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(N-1) & \phi_2(N-1) & \phi_3(N-1) & \phi_4(N-1) & \cdots & \phi_{N-1}(N-1) & \phi_N(N-1) \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \phi_3(N) & \phi_4(N) & \cdots & \phi_{N-1}(N) & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.8)$$

όπου τα τροχιακά spin είναι ορθοκανονικά.

$$\int \phi_i^* \phi_j dr = \delta_{ij} \begin{cases} = 1, & (i = j) \\ = 0, & (i \neq j) \end{cases} \quad (4.9)$$

Επιπλέον, σύμφωνα με την προσέγγιση HF κάθε τυχαίο ηλεκτρόνιο i θεωρείται ότι δεν αλληλεπιδρά με καθένα από τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια, αλλά κινείται στο πεδίο των M πυρήνων και σε ένα μέσο πεδίο των υπόλοιπων $N-1$ ηλεκτρονίων. Αυτό επιτρέπει τη γραφή του πολυηλεκτρονιακού χαμιλτώνιου τελεστή του συστήματος ως άθροισμα N μονοηλεκτρονιακών τελεστών *Fock*, ενός για κάθε ηλεκτρόνιο i .

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{f}(e), \quad e=1, 2, \dots, N \text{ ηλεκτρόνια} \quad (4.10)$$

Κάθε τελεστής Fock $\hat{f}(e)$ ενός ηλεκτρονίου e αποτελεί άθροισμα του τελεστή τον όρο κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου, τον όρο $\hat{h}(e)$, που καλείται χαμιλτώνιος τελεστής πυρήνα (*core*) περιγράφει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και τη δυναμική του ενέργεια στο πεδίο των πυρήνων και τον όρο $\hat{v}^{HF}(e)$, που καλείται *δυναμικό Hartree-Fock* και περιγράφει το μέσο πεδίο των υπόλοιπων $N-1$ ηλεκτρονίων.

$$\hat{f}(e) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{e\alpha}} \right) + \hat{v}^{HF}(e) = \hat{h}(e) + \hat{v}^{HF}(e) \quad (4.11)$$

Οι ενέργειες, ε_i , και οι κυματοσυναρτήσεις spin, ϕ_i , των ζητούμενων N μοριακών τροχιακών ή *μοριακών τροχιακών HF* προκύπτουν από την επίλυση των μονοηλεκτρονιακών εξισώσεων HF. Η εξίσωση για το ηλεκτρόνιο 1 έχει τη μορφή:

$$\begin{aligned} \hat{f}(1)\phi_1(1) &= \varepsilon_1\phi_1(1) \\ \left[\hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \right] \phi_1(1) &= \varepsilon_1\phi_1(1) \\ \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) + \hat{v}^{HF}(1) \right] \phi_1(1) &= \varepsilon_1\phi_1(1) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονίου 1 στο τροχιακό spin ϕ_1 με ένα από τα υπόλοιπα $N-1$ ηλεκτρόνια (π.χ. το ηλεκτρόνιο 2) στο τροχιακό spin ϕ_j περιγράφεται από την επίδραση στο ϕ_1 των τελεστών *Coulomb* και *ανταλλαγής* $\hat{J}_j(1)$ και $\hat{K}_j(1)$ που ορίζονται με βάση το αποτέλεσμα της επίδρασής τους στο $\phi_1(1)$.

$$\left(\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) \phi_1(1) = \hat{J}_j(1)\phi_1(1) - \hat{K}_j(1)\phi_1(1) = \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) d\mathbf{x}_2 \right) \phi_1(1) - \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) d\mathbf{x}_2 \right) \phi_1(1) \quad (4.13)$$

Ο τελεστής του δυναμικού HF, $\hat{v}^{HF}(1)$, που περιγράφει τη συνολική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου 1 στο τροχιακό spin ϕ_1 με όλα τα $N-1$ ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα υπόλοιπα τροχιακά ϕ_j ($j=2, 3, \dots, N-1$) προκύπτει από το άθροισμα όλων των αλληλεπιδράσεων (4.13) μεταξύ όλων των ζευγών ηλεκτρονίων, δηλαδή:

$$\hat{v}^{HF}(1) = \sum_{j \neq i}^N \left(\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) = \sum_{j \neq i}^N \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) d\mathbf{x}_2 - \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) d\mathbf{x}_2 \right) \quad (4.14)$$

και έτσι οι εξισώσεις HF έχουν τη μορφή:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{j \neq i}^N \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) d\mathbf{x}_2 - \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) d\mathbf{x}_2 \right) \right] \phi_1(1) = \varepsilon_1\phi_1(1) \quad (4.15)$$

Από τη μορφή του δεύτερου ολοκληρώματος στις σχέσεις (4.15) προκύπτει ότι η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου 1 στο ζητούμενο τροχιακό spin ϕ_1 με το μέσο πεδίο των υπόλοιπων ηλεκτρονίων εξαρτάται από το ίδιο το τροχιακό

ϕ_i . Επιπλέον, από την (4.14) προκύπτει ότι ο τελεστής δυναμικού HF και κατ' επέκταση ο τελεστής Fock (4.11) εξαρτάται από τα όλα τα τροχιακά spin ϕ_i, ϕ_j, \dots , με αποτέλεσμα την αδυναμία επίλυσης των εξισώσεων HF αδύνατη και την ανάγκη εφαρμογής επαναληπτικών τεχνικών όπως θα περιγραφούν στη συνέχεια.

Στην παρακάτω συζήτηση θεωρήθηκε ότι τα δύο τροχιακά spin $\phi_{2i-1} = \psi_i \alpha$ και $\phi_{2i} = \psi_i \beta$ έχουν την ίδια χωρική κυματοσυνάρτηση, ψ_i . Οι υπολογισμοί HF αυτού του τύπου καλούνται *υπολογισμοί περιοριστικοί ως προς το spin* (*Restricted HF, RHF*). Οι υπολογισμοί εφαρμόζονται σε μόρια κλειστής ηλεκτρονιακής στιβάδας (όλα τα ηλεκτρόνια ανά δύο συζευγμένα, *closed-shell*). Κατά κανόνα στα μόρια ανοικτής ηλεκτρονιακής στιβάδας (π.χ. ελεύθερες ρίζες) εκτελούνται *μη περιοριστικοί ως προς το spin* (*Restricted HF, UHF*) υπολογισμοί HF, οι οποίοι αναφέρονται ως UOHF (*Unrestricted Open shell HF*) και θεωρούν ότι τα τροχιακά spin με spin a έχουν διαφορετικές χωρικές συναρτήσεις από αυτά με spin β . Η εφαρμογή της θεωρίας RHF σε συστήματα ανοικτής στιβάδας (ROHF, *Restricted Open shell HF*) είναι εξαιρετικά πολύπλοκη.

Στην περίπτωση των υπολογισμών RHF σε ένα σύστημα κλειστής στιβάδας τα N ηλεκτρόνια (N : άρτιο) καταλαμβάνουν κατά ζεύγη $N/2$ χωρικά τροχιακά, ενώ κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει ένα από τα N τροχιακά spin, και η οριζούσα Slater έχει τη μορφή:

$$\Psi^{RHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) & \dots & \psi_{N/2-1}(1)\alpha(1) & \psi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) & \dots & \psi_{N/2-1}(2)\alpha(2) & \psi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) & \dots & \psi_{N/2-1}(3)\alpha(3) & \psi_{N/2}(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) & \dots & \psi_{N/2-1}(4)\alpha(4) & \psi_{N/2}(4)\beta(4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N-1)\alpha(N-1) & \psi_1(N-1)\beta(N-1) & \psi_2(N-1)\alpha(N-1) & \psi_2(N-1)\beta(N-1) & \dots & \psi_{N/2-1}(N-1)\alpha(N-1) & \psi_{N/2}(N-1)\beta(N-1) \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \psi_2(N)\alpha(N) & \psi_2(N)\beta(N) & \dots & \psi_{N/2-1}(N)\alpha(N) & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

όπου τα γινόμενα $\psi_i(\varepsilon)\alpha(\varepsilon)$ ή $\psi_i(\varepsilon)\beta(\varepsilon)$ συμβολίζουν τα δύο τροχιακά spin $\phi_{2i-1} = \psi_i \alpha$ και $\phi_{2i} = \psi_i \beta$ κατειλημμένα από το ηλεκτρόνιο ε , δηλαδή το χωρικό τροχιακό ψ_i κατειλημμένο από το ηλεκτρόνιο ε με spin a ή β αντιστοίχως.

Οι εξισώσεις HF του συστήματος αυτού μπορούν να εκφραστούν ως προς τις χωρικές κυματοσυναρτήσεις με τη μορφή:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{J \neq i}^{N/2} 2\hat{J}_J(1) - \sum_{J \neq i}^{N/2} \hat{K}_J(1) \right] \chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \Leftrightarrow \left[\hat{h}(1) + \sum_{J \neq i}^{N/2} 2 \int \psi_J^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_J^*(2) d\mathbf{r}_2 - \sum_{J \neq i}^{N/2} \int \psi_J^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(2) d\mathbf{r}_2 \right] \chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \quad (4.17)$$

Οι ενέργεια ε_i κάθε κυματοσυνάρτησης χ_i υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_J^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.18)$$

ενώ η ολική ενέργεια από τη σχέση:

$$E^{RHF} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.19)$$

ή:

$$E^{RHF} = \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.20)$$

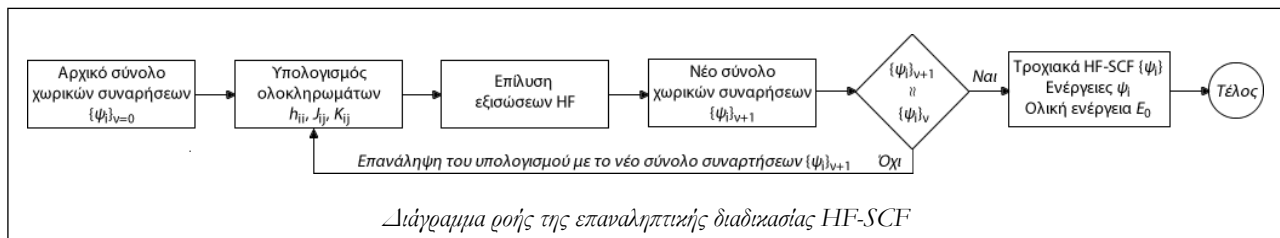
όπου h_{ii} , J_{ij} και K_{ij} τα ολοκληρώματα:

$$h_{ii} = \int \psi_i(1) \hat{h}(1) \psi_i(1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.21)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.22)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.23)$$

Όπως προαναφέρθηκε λόγω της συναρτησιακής εξάρτησης του τελεστή Fock από τα ζητούμενα τροχιακά χ_i ή ψ_i , η επίλυση των εξισώσεων HF επιτυγχάνεται με μια επαναληπτική διαδικασία που δίνεται διαγραμματικά στη συνέχεια. Σε αυτήν επιλέγεται αρχικά ένα σύνολο χωρικών συναρτήσεων $\{\varphi_i\}_\nu$ ($\nu=0$ για τον πρώτο κύκλο). Με βάση αυτές υπολογίζονται τα απαραίτητα ολοκληρώματα, λύνονται οι εξισώσεις HF και προκύπτει ένα σύνολο νέων χωρικών συναρτήσεων $\{\varphi_i\}_{\nu+1}$. Τα νέα τροχιακά συγκρίνονται με τα παλαιά και αν δεν είναι όμοια με βάση κάποιο κριτήριο ακρίβειας ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται με το νέο σύνολο συναρτήσεων. Αν σε κάποιον κύκλο υπολογισμού τα νέα τροχιακά είναι όμοια με τα παλαιά ο υπολογισμός ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό της ενέργειας των τροχιακών και της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας.



Κατά την εφαρμογή του επαναληπτικού υπολογισμού το ουσιαστικό ζητούμενο είναι το μέσο πεδίο HF για κάθε ηλεκτρόνιο που υπολογίζεται με βάση το σύνολο συναρτήσεων $\{\varphi_i\}_{\nu+1}$ να μη διαφέρει από αυτό που υπολογίζεται με το σύνολο $\{\varphi_i\}_\nu$, δηλαδή η διαδικασία να αποκτήσει αυτοσυνέπεια ως προς το πεδίο (*Self Consistency*). Για αυτό η διαδικασία καλείται *μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field, SCF)*.

Τέλος, μέχρι τώρα δεν έχει γίνει αναφορά στη μορφή και τα χαρακτηριστικά των αρχικών χωρικών συναρτήσεων $\{\varphi_i\}$. Είναι προφανές όμως ότι η μέθοδος HF-SCF δεν είναι δυνατή χωρίς την εισαγωγή κάποιου είδους συναρτήσεων. Οι αρχικές αυτές συναρτήσεις, που καθορίζουν τη μορφή των τελικών κυματοσυναρτήσεων αλλά και την ακρίβεια του υπολογισμού, περιγράφονται στη συνέχεια.

4.3.2 Η προσέγγιση LCAO

Η επόμενη προσέγγιση στην πορεία επίλυσης των εξισώσεων HF είναι η εισαγωγή ενός συνόλου συναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ με συγκεκριμένη αλγεβρική μορφή με βάση τις οποίες θα υπολογίζονται τα ολοκληρώματα και θα εκτελείται ο υπολογισμός SCF. Οι συναρτήσεις αυτές πρέπει να έχουν μια αλγεβρική μορφή που θα διευκολύνει του υπολογισμούς και να προσομοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά των ατόμων που συναποτελούν το μόριο. Έτσι, η κυματοσυνάρτηση κάθε μοριακού τροχιακού, φ_i , ενός μορίου εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός ενός πλήθους K συναρτήσεων, χ_μ , τα οποία έχουν κέντρο τα άτομα του μορίου και προσομοιάζουν τα ατομικά τροχιακά.

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^K c_{i\mu} \chi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (4.24)$$

Το σύνολο των K κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i\}$ καλείται *σύνολο βάσης* και η προσέγγιση αυτή καλείται *προσέγγιση γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)*. Ως ατομικές κυματοσυναρτήσεις χ_μ χρησιμοποιούνται γνωστές συναρτήσεις και έτσι η επίλυση των εξισώσεων HF συνίσταται

ουσιαστικά στην εύρεση των συντελεστών $c_{\mu i}$ το πλήθος των οποίων είναι K^2 . Σημειώνεται ότι ο συντελεστής $c_{\mu i}$ είναι ο συντελεστής που πολλαπλασιάζεται με το ατομικό τροχιακό (ΑΟ) μ στο γραμμικό συνδυασμό που περιγράφει το μοριακό τροχιακό (ΜΟ) i , δηλαδή $c_{\text{AO},\text{MO}}$.

4.3.3 Οι εξισώσεις Roothaan-Hall

Η εισαγωγή της προσέγγισης LCAO στην εξίσωση ιδιοτιμών της προσέγγισης Hartree-Fock έχει σαν αποτέλεσμα τις εξισώσεις Roothaan-Hall που έχουν τη μορφή της εξίσωσης μητρών:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (4.25)$$

Στην εξίσωση Roothaan-Hall όλες οι μήτρες είναι τετραγωνικές με διάσταση $(K \times K)$, όπου K είναι το πλήθος των ατομικών $\{\chi_{\mu}\}$ αλλά και των μοριακών κυματοσυναρτήσεων $\{\varphi_i\}$. Η μήτρα \mathbf{E} καλείται *μήτρα ιδιοτιμών* και είναι μια διαγώνια μήτρα με στοιχεία τι ενέργειες ε_i των μοριακών τροχιακών,

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

και η μήτρα \mathbf{C} καλείται *μήτρα ιδιοδιανυσμάτων* και κάθε στήλη της i περιέχει τους συντελεστές $c_{\mu i}$, $\mu = 1, 2, \dots, K$ του γραμμικού συνδυασμού που περιγράφει το μοριακό τροχιακό φ_i .

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Κάθε μοριακό τροχιακό i μπορεί να παρασταθεί ως ένα *διάνυσμα στήλη* \mathbf{c}_i , δηλαδή με μια μήτρα στήλη διαστάσεων $(K \times 1)$, οπότε και η μήτρα ιδιοδιανυσμάτων παρίσταται ένα διάνυσμα σειρά $(1 \times K)$ με στοιχεία τα K διανύσματα στήλης \mathbf{c}_i .

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{Ki} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, K \Rightarrow \mathbf{C} = (\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 \quad \cdots \quad \mathbf{c}_K) \quad (4.28)$$

Η μήτρα \mathbf{S} είναι η *μήτρα ολοκληρωμάτων αλληλεπικάλυψης* και περιέχει όλα τα ολοκληρώματα αλληλεπικάλυψης $S_{\mu\nu}$ μεταξύ των ΑΟ,

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1K} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{K1} & S_{K2} & \cdots & S_{KK} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \int \chi_1 \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_1 \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_1 \chi_K d\mathbf{r} \\ \int \chi_2 \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_2 \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_2 \chi_K d\mathbf{r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int \chi_K \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_K \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_K \chi_K d\mathbf{r} \end{pmatrix}, \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.29)$$

και η μήτρα \mathbf{F} είναι η *μήτρα Fock* και περιέχει τα *στοιχεία μήτρας του τελεστή Fock* στη βάση των ατομικών κυματοσυναρτήσεων $F_{\mu\nu}$.

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1K} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{K1} & F_{K2} & \cdots & F_{KK} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \int \chi_1 \hat{f} \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_1 \hat{f} \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_1 \hat{f} \chi_K d\mathbf{r} \\ \int \chi_2 \hat{f} \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_2 \hat{f} \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_2 \hat{f} \chi_K d\mathbf{r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int \chi_K \hat{f} \chi_1 d\mathbf{r} & \int \chi_K \hat{f} \chi_2 d\mathbf{r} & \cdots & \int \chi_K \hat{f} \chi_K d\mathbf{r} \end{pmatrix}, \quad F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1) \hat{f} \chi_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (4.30)$$

Κάθε στοιχείο μήτρας του τελεστή Fock δίνεται από τη σχέση:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (4.31)$$

όπου το στοιχείο $H_{\mu\nu}^{core}$ είναι το στοιχείο του χαμιλτώνιου *core*,

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_a} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.32)$$

και τα $J_{\mu\nu}$ και $K_{\mu\nu}$ τα στοιχεία μήτρας των τελεστών *Coulomb* και *ανταλλαγής*.

$$J_{\mu\nu} = \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K P_{\lambda\sigma} \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (4.33)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K P_{\lambda\sigma} \iint \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (4.34)$$

Τα στοιχεία $P_{\lambda\sigma}$ είναι τα στοιχεία της μήτρας πυκνοτήτων (*density matrix*) \mathbf{P} , κάθε στοιχείο $P_{\lambda\sigma}$ της οποίας προκύπτει από την άθροιση των γινομένων των συντελεστών των ΑΟ λ και σ σε όλα τα κατειλημμένα ΜΟ. Στην περίπτωση ενός συστήματος κλειστής σιβάδας με N ηλεκτρόνια, τα κατειλημμένα ΜΟ είναι ίσα με $N/2$ και η μήτρα πυκνότητας έχει τη μορφή.

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1K} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{K1} & P_{K2} & \cdots & P_{KK} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \sum_i^{N/2} c_{1i} c_{1i} & 2 \sum_i^{N/2} c_{1i} c_{2i} & \cdots & 2 \sum_i^{N/2} c_{1i} c_{Ki} \\ 2 \sum_i^{N/2} c_{2i} c_{1i} & 2 \sum_i^{N/2} c_{2i} c_{2i} & \cdots & 2 \sum_i^{N/2} c_{2i} c_{Ki} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 2 \sum_i^{N/2} c_{Ki} c_{1i} & 2 \sum_i^{N/2} c_{Ki} c_{2i} & \cdots & 2 \sum_i^{N/2} c_{Ki} c_{Ki} \end{pmatrix}, \quad P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (4.35)$$

Μετά τη κατάστρωση των μητρών \mathbf{F} και \mathbf{C} ακολουθεί η επίλυση της εξίσωσης ιδιοτιμών (4.25) προς εύρεση των μητρών ιδιοτιμών \mathbf{E} (με διαγώνια στοιχεία τις ενέργειες των ΜΟ) και των ιδιοδιανυσμάτων \mathbf{C} (με στήλες τους συντελεστές των ΜΟ) και με βάση αυτά ο υπολογισμός πλήθους ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του μορίου.

Η ολική ηλεκτρονική ενέργεια ενός συστήματος κλειστής σιβάδας με N ηλεκτρόνια προκύπτει από τη σχέση:

$$E_0^{el} = \frac{1}{2} \sum_\mu^K \sum_\nu^K P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}) \quad (4.36)$$

από την οποία προκύπτει η ολική ενέργεια του μορίου με την πρόσθεση την απωστική ενέργεια μεταξύ των πυρήνων.

$$E^{tot} = E_0^{el} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (4.37)$$

Από τις εξισώσεις (4.31, 4.33 και 4.34) είναι προφανές ότι τα στοιχεία μήτρας της μήτρας Fock \mathbf{F} , $F_{\mu\nu}$, εξαρτώνται από τα στοιχεία της μήτρας πυκνοτήτων \mathbf{P} , $P_{\lambda\sigma}$, τα οποία με τη σειρά τους υπολογίζονται με βάση τα στοιχεία της μήτρας ιδιοδιανυσμάτων \mathbf{C} (σχέση 4.35). Αυτό σημαίνει ότι για την κατάστρωση της μήτρας \mathbf{F} πρέπει

είναι γνωστά τα στοιχεία της μήτρας \mathbf{C} , η οποία όμως υπολογίζεται μόνον αν είναι γνωστή η μήτρα \mathbf{F} . Έτσι, όπως αναφέρθηκε και στη γενική περιγραφή της μεθόδου HF, για την επίλυση των εξισώσεων Roothaan-Hall εφαρμόζεται επίσης μιας επαναληπτική υπολογιστική διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου SCF που δίνεται διαγραμματικά στη συνέχεια.

Η αρχική υπόθεση για τη μήτρα πυκνοτήτων μπορεί να είναι μια μηδενική μήτρα, οπότε η πρώτη μήτρα Fock έχει μόνο τα στοιχεία $H_{\mu\nu}^{core}$, καθώς τα $J_{\mu\nu}$ και $K_{\mu\nu}$ μηδενίζονται. Μια καλύτερη υπόθεση είναι μια μήτρα πυκνοτήτων που προκύπτει από ημιεμπειρικούς υπολογισμούς Extended Hückel με βάση μια προσεγγιστική μήτρα Fock, όπως αυτή με μόνα στοιχεία τα $H_{\mu\nu}^{core}$. Τέλος, το κριτήριο που εφαρμόζεται για να διαπιστωθεί ότι ο υπολογισμός έφθασε σε αυτοσυνέπεια είναι η τυπική απόκλιση των στοιχείων της νέας μήτρα πυκνότητας που προκύπτει σε ένα κύκλο υπολογισμού από αυτά της μήτρα πυκνότητας του προηγούμενου, που απαιτείται να είναι μικρότερη από μια ποσότητα δ ίση συνήθως με 10^{-4} .

$$\sqrt{\frac{1}{K^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_{\mu\nu}^{(v+1)} - P_{\mu\nu}^{(v)})^2} < 10^{-4} \quad (4.38)$$

Ως κριτήριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης η διαφορά της ολικής ηλεκτρονιακής ενέργειας που προκύπτει σε ένα κύκλο υπολογισμού αυτήν του προηγούμενου, που συνήθως απαιτείται να είναι μικρότερη από 10^{-6} .

$$(E_0^{(v+1)} - E_0^{(v)}) < 10^{-6} \quad (4.39)$$

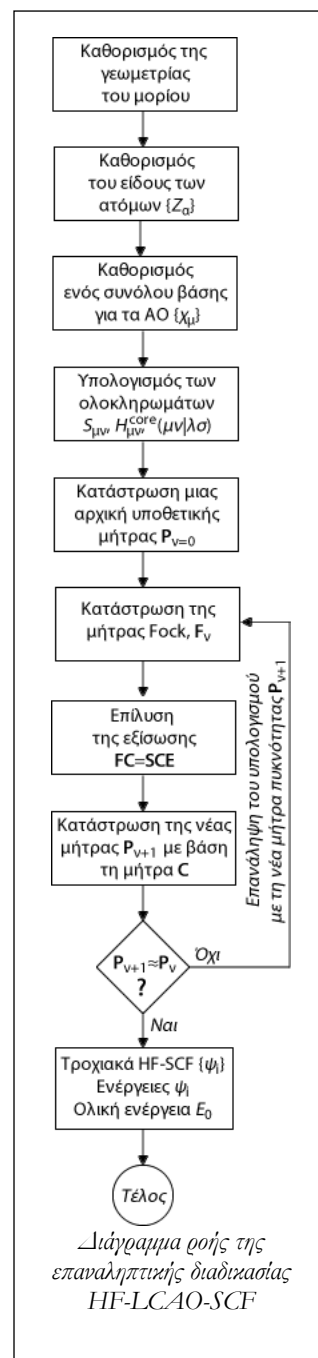
4.3.4 Σύνολα βάσης

Η επιλογή του κατάλληλου συνόλου βάσης, σε ότι αφορά τόσο το πλήθος των ατομικών κυματοσυναρτήσεων $\{\chi_{\mu}\}$ όσο και την συναρτησιακή τους μορφή, αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο ενός *ab initio* υπολογισμού HF-LCAO-SCF και συνήθως πραγματοποιείται με βάση κριτήρια όπως οι μοριακές ιδιότητες που μελετώνται, η επιθυμητή ακρίβεια, η ευκολία υπολογισμού αλλά και ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος.

Το πλήθος των συναρτήσεων καθορίζει την ακρίβεια των υπολογισμών. Έτσι, η "εκτέλεση" ενός υπολογισμού HF-SCF με ένα σύνολο βάσης άπειρου πλήθους ($K=\infty$) δίνει τα "ακριβή" μοριακά τροχιακά και τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια, πάντα στα πλαίσια της μεθόδου HF, που καλείται *όριο HF*. Κάτι τέτοιο προφανώς δεν είναι δυνατό και έτσι συνήθως χρησιμοποιούνται σύνολα βάσης πεπερασμένου πλήθους.

4.3.4.1 Τροχιακά Slater και Gauss

Η μορφή των συναρτήσεων βάσης επιδρά επίσης στην ακρίβεια του υπολογισμού. Εκτός από εξαιρετικές περιπτώσεις υπολογισμών έχουν ως κέντρο τα άτομα και έτσι θα πρέπει να προσομοιάζουν τα ατομικά τροχιακά των ατόμων. Μια προφανής επιλογή θα ήταν τα ατομικά τροχιακά υπό τη μορφή των τροχιακών Slater (*Slater type*



Orbitals, STO) (σχέση 4.4) που έχουν υπολογισθεί για τα περισσότερα άτομα, αλλά ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων με βάση αυτές είναι εξαιρετικά πολύπλοκος και χρονοβόρος.

Η ευκολία υπολογισμού των ολοκληρωμάτων $H_{\mu\nu}^{core}$ και $S_{\mu\nu}$, αλλά κυρίως των $J_{\mu\nu}$ και $K_{\mu\nu}$, οδήγησε τους θεωρητικούς χημικούς στη χρήση των καρτεσιανών συναρτήσεων Gauss (*Gaussian type Orbitals*, GTO) που έχουν τη μορφή:

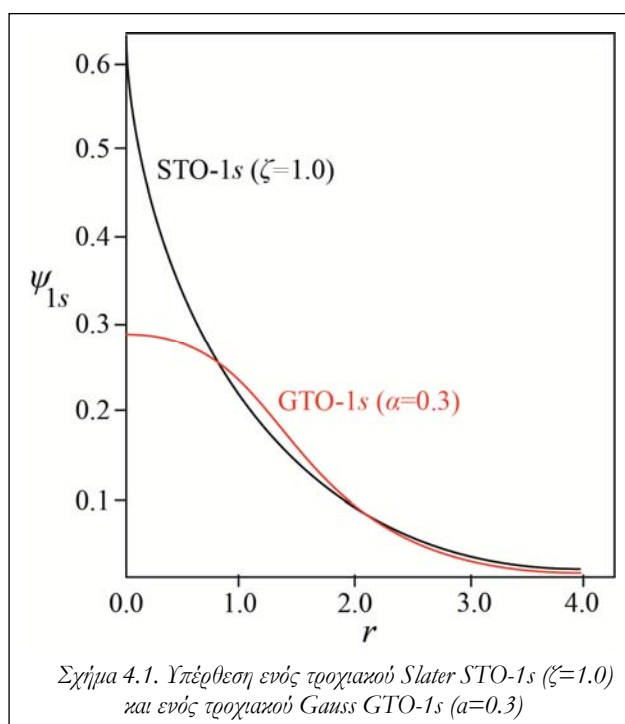
$$\chi_{a,i,j,k}^{Gauss}(x,y,z) = Nx^i y^j z^k e^{-ar^2} = (2a/\pi)^{\frac{3}{4}} = \left[\frac{(8a)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{\frac{1}{2}} x^i y^j z^k e^{-a(x^2+y^2+z^2)} \quad (4.40)$$

όπου το N είναι η σταθερά κανονικοποίησης και το a είναι ο εκθέτης του τροχιακού Gauss που είναι αντιστρόφως ανάλογος της έκτασης του τροχιακού στο χώρο.

Οι παράμετροι i, j και k είναι θετικοί ακέραιοι αριθμοί. Το άθροισμά τους $i+j+k=0, 1, 2, 3, \dots$ καθορίζει τον τύπο του τροχιακού ως s, p, d, f, \dots αντιστοίχως και οι τιμές τους το σχήμα του, όπως φαίνεται στον πίνακα παραπλεύρως. Τα καρτεσιανά τροχιακά Gauss d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} είναι όμοια με αμιγή σφαιρικά ΑΟ των υδρογονοειδών ατόμων, ενώ από κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} προκύπτουν δύο τροχιακά ανάλογα των σφαιρικών d_{2z}, d_{2-y^2} και ένα τροχιακό τύπου s ($d_{x^2+y^2+z^2}$). Σε πολλά προγράμματα υπολογισμών δίνεται η δυνατότητα χρήσης τόσο των 6 καρτεσιανών συναρτήσεων Gauss όσο και των 5 αμιγών σφαιρικών συναρτήσεων.

$i+j+k$	Παράμετροι			Είδος Τροχιακού Gauss
	i	j	k	
0	0	0	0	s
1	1	0	0	p_x
1	0	1	0	p_y
1	0	0	1	p_z
2	1	1	0	d_{xz}
2	1	0	1	d_{yz}
2	0	1	1	d_{yz}
2	2	0	0	d_{x^2}
2	0	2	0	d_{y^2}
2	0	0	2	d_{z^2}

Οι διαφορές μεταξύ των συναρτήσεων STO και GTO φαίνονται στο σχήμα 4.1, όπου δίνεται η υπέρθεση ενός STO 1s με εκθέτη $\zeta=1.0$ και ενός GTO 1s του οποίου ο εκθέτης $a=0.3$ είναι αυτός που οδηγεί στη βέλτιστη αλληλεπικάλυψη με το STO. Το GTO για $r=0$ παρουσιάζει μέγιστο έχοντας κλίση ίση με μηδέν σε αντίθεση με το STO που έχει μη μηδενική κλίση και περιγράφει ορθά τη συμπεριφορά του τροχιακού. Επίσης σε μεγάλες τιμές r το GTO φθίνει ταχύτερα από το STO. Έτσι, για την ορθή περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής των ατόμων αλλά και των μορίων απαιτείται η χρήση πολύ περισσότερων GTO από STO για κάθε ΑΟ. Παρόλα αυτά το υπολογιστικό κόστος των υπολογισμών με βάση τα GTO εξακολουθεί να είναι μικρότερο από αυτούς με βάση STO λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης ευκολίας και ταχύτητας του υπολογισμού των ολοκληρωμάτων με βάση τα GTO.



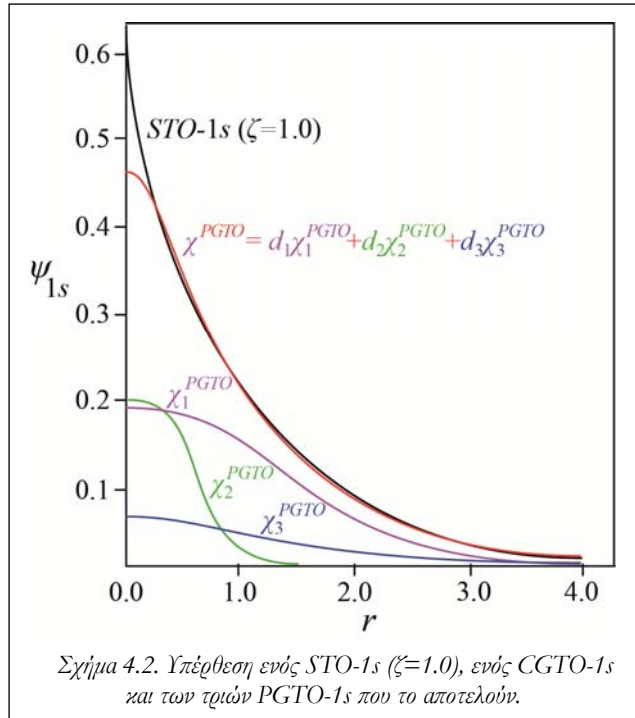
Σχήμα 4.1. Υπέρθεση ενός τροχιακού Slater STO-1s ($\zeta=1.0$) και ενός τροχιακού Gauss GTO-1s ($a=0.3$)

4.3.4.2 Συμπύκνωση τροχιακών Gauss

Η αδυναμία των GTO να περιγράψουν ορθά τα ατομικά τροχιακά, αλλά και οι αυξημένοι υπολογιστικοί χρόνοι με τη χρήση πολλών GTO, αντιμετωπίζεται με την εισαγωγή στους μοριακούς υπολογισμούς των *συμπυκνωμένων τροχιακών GTO* (*contracted Gaussian type Orbitals, CGTO*), τα οποία είναι καθορισμένοι γραμμικοί συνδυασμοί πολλών GTO. Τα GTO που εμφανίζονται στα CGTO καλούνται *πρωταρχικά τροχιακά gauss* (*primitive GTO, PGTO*). Ένα GTO έχει τη μορφή:

$$\chi_{\mu}^{CGTO}(\mathbf{r}) = d_{1\mu}\chi_1^{PGTO}(\alpha_1, \mathbf{r}) + d_{2\mu}\chi_2^{PGTO}(\alpha_2, \mathbf{r}) + \dots + d_{L\mu}\chi_L^{PGTO}(\alpha_L, \mathbf{r}) = \sum_p^L d_{p\mu}\chi_p^{PGTO}(\alpha_p, \mathbf{r}) \quad (4.40)$$

Οι ειθέτες $\alpha_{p\mu}$ και οι συντελεστές $d_{p\mu}$ των PGTO στο ανάπτυγμα του CGTO μ καθορίζονται με βάση υπολογισμούς στο άτομο όπου οι τιμές τους βελτιστοποιούνται ώστε το CGTO να προσομοιάζει όσο το δυνατόν καλύτερα τα αντίστοιχα τροχιακά STO ή/και η ενέργεια του ατόμου να είναι η ελάχιστη. Στη συνέχεια τα σύνολα βάσης των CGTO χρησιμοποιούνται ως σταθερές στους μοριακούς υπολογισμούς. Το πλήθος των PGTO καλείται *έκταση συμπύκνωσης* (*contraction length*). Έτσι, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2, ενώ κάθε ένα από τα τρία PGTO δεν προσομοιάζει στο STO, το CGTO που αποτελεί το συμπύκνωμά τους το προσομοιάζει ικανοποιητικά λόγω της κατάλληλης επιλογής των α_p και d_p . Η μικρή απόκλιση που εξακολουθεί να υπάρχει για πολύ μικρές του r , δεν αποτελεί πρόβλημα καθώς στους μοριακούς υπολογισμούς ενδια-



φέρει η συμπεριφορά των ΑΟ σε μέσες και μεγάλες τιμές του r , όπου τα ΑΟ ενός ατόμου αλληλεπικαλύπτονται με τα ΑΟ των άλλων. Συμπερασματικά, τα ΑΟ ενός ατόμου σε έναν μοριακό υπολογισμό περιγράφονται από μια σειρά *πρωταρχικών συναρτήσεων Gauss* τα οποία συμπυκνώνονται σε μια σειρά συναρτήσεων βάσης (*basis functions*) CGTO. Οι πρωταρχικές συναρτήσεις είναι οι καρτεσιανές συναρτήσεις (1 συνάρτηση s , 3 p , 6 d , 10 f ,...), ενώ οι συναρτήσεις βάσης μπορεί να είναι *καρτεσιανές* ή *αμγείς σφαιρικές* (1 συνάρτηση s , 3 p , 5 d , 7 f ,...).

Το σχήμα της συμπύκνωσης για οποιοδήποτε ΑΟ μπορεί να είναι *απλό*, όπου ένα σύνολο από L PGTO (π.χ. $L=3$) συμπυκνώνονται σε ένα (1) CGTO και συμβολίζεται $(L)/[1]$,

$$\text{Απλό σχήμα συμπύκνωσης } (3)/[1]: \chi_1^{CGTO}(\mathbf{r}) = d_{11}\chi_1^{PGTO}(\alpha_1, \mathbf{r}) + d_{21}\chi_2^{PGTO}(\alpha_2, \mathbf{r}) + d_{31}\chi_3^{PGTO}(\alpha_3, \mathbf{r}) \quad (4.41)$$

ή *πολλαπλό*, σύμφωνα με το οποίο από ένα σύνολο από L PGTO προκύπτουν K CGTO με συμπύκνωση k_1 CGTO ένα CGTO, k_2 σε ένα δεύτερο CGTO, ... και k_k στο τελευταίο CGTO ($k_1+k_2+\dots+k_k=L$). Το σχήμα αυτό συμβολίζεται ως $(L)/[K]$. Στη συνέχεια δίνεται το σχήμα (6)/[3], για $L=6$, $K=3$ και $k_1=3$, $k_2=2$ και $k_3=1$.

$$\begin{aligned} \chi_1^{CGTO}(\mathbf{r}) &= d_{11}\chi_1^{PGTO}(\alpha_1, \mathbf{r}) + d_{21}\chi_2^{PGTO}(\alpha_2, \mathbf{r}) + d_{31}\chi_3^{PGTO}(\alpha_3, \mathbf{r}) \\ \text{Πολλαπλό σχήμα συμπύκνωσης } (6)/[3]: \chi_2^{CGTO}(\mathbf{r}) &= d_{42}\chi_4^{PGTO}(\alpha_4, \mathbf{r}) + d_{52}\chi_5^{PGTO}(\alpha_5, \mathbf{r}) \\ \chi_3^{CGTO}(\mathbf{r}) &= \chi_6^{PGTO}(\alpha_6, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.42)$$

Για το γενικό συμβολισμό των συνόλων βάσης CGTO ενός ατόμου το πλήθος των PGTO για όλα τα AO κάθε τύπου (s, p, d, \dots) γράφονται σε παρένθεση ($L_s, L_p, L_d, L_f, \dots$), ενώ το πλήθος των αντιστοιχών CGTO για όλα τα AO κάθε τύπου σε αγκύλη ($k_s, k_p, k_d, k_f, \dots$), όπως φαίνεται στο σχήμα παραπλεύρως.

Ο συμβολισμός αυτός δεν περιέχει καμία πληροφορία για το σχήμα της συμπύκνωσης. Για παράδειγμα σε μια συμπύκνωση (8)/[3], τα 3 CGTO μπορεί να προκύπτουν από συμπύκνωση 3, 3 και 2 PGTO, αλλά και από συμπύκνωση 4, 3 και 1 PGTO. Έτσι, πολλές φορές χρησιμοποιείται ένας αναλυτικότερος συμβολισμός στον οποίο δίνονται τα PGTO που αποτελούν κάθε CGTO για κάθε AO του ατόμου ($1s, 2s, \dots, 2p, 3p, \dots, 3d, \dots$).

Με βάση τα παραπάνω ένα σύνολο βάσης για ένα άτομο της 2ης σειράς του περιοδικού πίνακα σε όλα τα AO του οποίου εφαρμόζεται η συμπύκνωση (3)/[1] (4.41) θα συμβολίζεται ως (6s,3p)/[2s,1p] ή (33/3), ενώ αν εφαρμόζεται η συμπύκνωση (6)/[3] (4.42) θα συμβολίζεται ως (12s,6p)/[6s,3p] ή (321321/321).

Η δύο βασικές μέθοδοι συμπύκνωσης είναι η *συμπύκνωση κατά τμήματα* και η *γενική συμπύκνωση*. Στην παλαιότερη μέθοδο συμπύκνωσης κατά τμήματα, εκτός από σπάνιες περιπτώσεις, κάθε ένα PGTO χρησιμοποιείται σε ένα μόνο CGTO. Αντίθετα κατά το σχήμα γενικής συμπύκνωσης όλα τα PGTO ενός τύπου (s, p, d, f, \dots) εμφανίζονται σε όλα τα CGTO του συγκεκριμένου τύπου (s, p, d, f, \dots). Σε κάθε περίπτωση οι συντελεστές των αναπτυγμάτων της συμπύκνωσης βελτιστοποιούνται με υπολογισμούς HF στα άτομα.

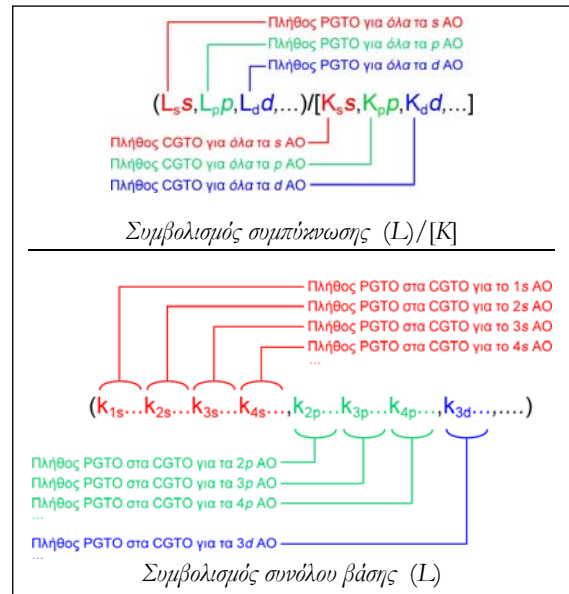
4.3.4.3 Ταξινόμηση συνόλων βάσης

Ελάχιστα σύνολα βάσης απλού ζ

Τα απλούστερα σύνολα βάσης περιέχουν μία μόνο συνάρτηση βάσης CGTO για κάθε τροχιακό των στιβάδων που καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια σε κάθε άτομο. Καλούνται *ελάχιστα σύνολα βάσης* ή *σύνολα βάσης απλού ζ*, όπου ο όρος ζ παραπέμπει στον εκθέτη των STO και παραμένει στην ορολογία των θεωρητικών χημικών για να θυμίζει ότι χρησιμοποιούνται CGTO για να προσομοιάσουν τα ακριβέστερα τροχιακών Slater. Ένα ελάχιστο σύνολο βάσης προβλέπει για το H και το He ένα s -CGTO για το $1s$ AO, για τα στοιχεία της 2ης περιόδου του περιοδικού πίνακα δύο s -CGTO ($1s, 2s$) και τρία p -CGTO ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) και για τα στοιχεία της 3ης περιόδου τρία s -CGTO ($1s, 2s, 3s$) και έξι p -CGTO ($2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z$). Αν L είναι η έκταση της συμπύκνωσης του CGTO για όλα τα AO το ελάχιστο σύνολο βάσης συμβολίζεται ως: 1η περίοδ.: (L_s)/[1s] ή (L), 2η περίοδ.: ($2L_s, L_p$)/[2s,1p] ή (LL, L) και 3η περίοδ.: ($3L_s, 2L_p$)/[3s,2p] ή (LLL, LL).

Σύνολα βάσης πολλαπλού ζ

Μια οικογένεια βελτιωμένων συνόλων βάσης είναι τα σύνολα βάσης πολλαπλού ζ τα οποία περιέχουν περισσότερες από μία συνάρτηση βάσης CGTO για κάθε AO με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ακρίβειας των υπολογισμών. Ανάλογα με το πλήθος των CGTO ανά AO καλούνται *σύνολα βάσης διπλού ζ* (*double ζ*, DZ), *τριπλού ζ* (*triple ζ*, TZ), *τετραπλού ζ* (*quadruple ζ*, QZ), *πενταπλού ζ* (*quintuple ζ*, $5Z$), *εξαπλού ζ* (*sextuple ζ*, $6Z$) κ.ο.κ. Ένα σύνολο βάσης DZ



προβλέπει για το H και το He δύο *s*-CGTO για το 1*s* AO, για τα στοιχεία της 2ης περιόδου του περιοδικού πίνακα 4 *s*-CGTO $2\chi(1s, 2s)$ και 6 *p*-CGTO $2\chi(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ και για τα στοιχεία της 3ης περιόδου 6 *s*-CGTO $2\chi(1s, 2s, 3s)$ και 12 *p*-CGTO $2\chi(2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z)$. Ένα σύνολο βάσης DZ στο οποίο το πλήθος των PGTO είναι *L* και οι εκτάσεις της συμπύκνωσης των δύο CGTO για όλα τα AO είναι k_1 και k_2 ($k_1 + k_2 = L$) συμβολίζεται ως: 1η περίοδος: $(Ls)/[2s]$ ή (k_1k_2) , 2η περίοδος: $(2Ls, Lp)/[4s, 2p]$ ή $(k_1k_2k_1k_2, k_1k_2)$ και 3η περίοδος: $(3Ls, 2Lp)/[6s, 4p]$ ή $(k_1k_2k_1k_2k_1k_2, k_1k_2, k_1k_2)$ [π.χ. για $L=4$ και $k_1=3, k_2=1$, 1η π.: $(4s)/[2s]$ ή (3131), 2η π.: $(8s, 4p)/[4s, 2p]$ ή (3131, 31) και 3η π.: $(12s, 8p)/[6s, 4p]$ ή (313131, 3131) αντιστοίχως].

Σύνολα βάσης διαχωρισμού της στιβάδας σθένους

Κατά τη δημιουργία των χημικών δεσμών σε ένα μόριο αλληλεπιδρούν κυρίως τα τροχιακά σθένους, ενώ τα εσωτερικά τροχιακά διατηρούν τη μορφή και την ενέργεια που έχουν στα ελεύθερα άτομα και είναι διπλά κατελημμένα δημιουργώντας απλώς μαζί με τους πυρήνες ένα πεδίο στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, για εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου και χωρίς ιδιαίτερη απώλεια στην ακρίβεια σε ορισμένα σύνολα βάσης τα AO της στιβάδας σθένους διαχωρίζονται και περιγράφονται με πολλαπλά CGTO (πολλαπλό ζ), ενώ για τα AO της εσωτερικής στιβάδας χρησιμοποιείται ένα μόνο CGTO. Τα σύνολα αυτά καλούνται *σύνολα βάσης διαχωρισμού της στιβάδας σθένους* (*split valence, SV*). Αν η έκταση συμπύκνωσης για τα εσωτερικά τροχιακά είναι L_0 και για τα AO σθένους χρησιμοποιούνται K CGTO με εκτάσεις συμπύκνωσης k_1, k_2, \dots, k_K ένα τέτοιο σύνολο βάσης συμβολίζεται ως $L_0-k_1k_2\dots k_KG$ (π.χ. 3-21G, 6-311G, κ.λ.π.).

4.3.4.4 Σύνολα βάσης του Pople

Ο Pople και οι συνεργάτες του από τη δεκαετία του 70 έχουν αναπτύξει σειρά συνόλων βάσης που χρησιμοποιούνται και σήμερα. Τα πρώτα από αυτά είναι τα ελάχιστα σύνολα βάσης απλού ζ στα οποία κάθε AO περιγράφεται από ένα CGTO που αποτελείται από n PGTO. Οι εκθέτες των PGTO και οι συντελεστές του αναπτύγματος στο CGTO βελτιστοποιήθηκαν με προσαρμογή του CGTO σε ένα STO και έτσι είναι γνωστά ως STO-LG ($L=2-6$). Αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι το STO-3G, το οποίο περιγράφεται για τα στοιχεία των τεσσάρων πρώτων περιόδων του περιοδικού πίνακα στον πίνακα 4.2.

Μια άλλη οικογένεια συνόλων βάσης που αναπτύχθηκε από την ομάδα του Pople είναι τα

Πίνακας 4.2 Πλήθος συναρτήσεων και συμβολισμός συμπύκνωσης στο σύνολο βάσης STO-3G

Σειρά Περιοδικού Πίνακα	AO	Πλήθος PGTO ¹	Πλήθος συναρτήσεων βάσης CGTO	Σχήμα συμπύκνωσης
1 (H-He)	1s	3	1	(3s)/[1s] (3)
2 (Li-Ne)	1s	3	1	(6s, 3p)/[2s, 1p] (33/3)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
Σύνολο		15	5	
3 (Na-Ar)	1s	3	1	(9s, 6p)/[3s, 2p] (333/33)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	2s	3	1	
	3p	9	3	
Σύνολο		27	9	
4 (K-Ca)	1s	3	1	(12s, 9p)/[4s, 3p] (3333/333)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	3s	3	1	
	3p	9	3	
	4s	3	1	
	4p	9	3	
Σύνολο		39	13	
4 (Sc-Kr)	1s	3	1	(12s, 9p, 3d)/[4s, 3p, 1d] (3333/333/3)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	3s	3	1	
	3p	9	3	
	3d	18	$6(5)^2$	
	4s	3	1	
	4p	9	3	
Σύνολο		57	19(18)	

¹ Υπενθυμίζεται ότι το πλήθος των καρτεσιανών PGTO για κάθε τύπου AO είναι $s=1, p=3, d=6, f=10$.

² Ο αριθμός σε παρένθεση ισχύει για τις αμιγείς σφαιρικές συναρτήσεις βάσης ($d=5, f=7$) και όχι τις καρτεσιανές ($d=6, f=10$).

σύνολα βάσης διαχωρισμού της στιβάδας σθένους (SV) με το γενικό τύπο $L_0-k_1k_2...k_KG$. Σε αυτά τα ΑΟ σθένους περιγράφονται με πολλαπλά CGTO (K), ενώ για τα ΑΟ της εσωτερικής στιβάδας χρησιμοποιείται ένα μόνο CGTO με έκταση συμπύκνωσης L_0 . Σύνολα βάσης αυτού του τύπου είναι τα 3-21G, 6-31G και 6-311G. Ο συμβολισμός των σχημάτων συμπύκνωσης για το άτομο του H και των ατόμων Li-Ne δίνονται στη συνέχεια.

	3-21G	6-31G	6-311G
H	(3s)/[2s] ή (21)	(4s)/[2s] ή (31)	(5s)/[3s] ή (311)
Li-Ne	(6s3p)/[3s2p] ή (321,21)	(10s4p)/[3s2p] ή (631,31)	(11s5p)/[4s3p] ή (6311,311)

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των συνόλων βάσης του Pople είναι ότι οι εκθέτες των s -PGTO και p -PGTO στα CGTO για τα ΑΟ σθένους έχουν τον ίδιο εκθέτη a_p . Τέλος, στον πίνακα 4.3 περιγράφεται το σύνολο βάσης 3-21G για στοιχεία των τεσσάρων πρώτων περιόδων του περιοδικού πίνακα.

4.3.4.5 Σύνολα βάσης των Dunning και Huzinaga

Ο Huzinaga και οι συνεργάτες του έχουν υπολογίσει τους εκθέτες των πρωταρχικών μη συμπυκνωμένων συναρτήσεων Gauss (PGTO) για πολλά άτομα με βάση υπολογισμούς ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Στη συνέχεια με βάση αυτά τα PGTO ο Dunning εξήγαγε διάφορα σχήματα συμπύκνωσης που είναι γνωστά σαν *σύνολα βάσης των Dunning και Huzinaga (DH)*. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι το σύνολο βάσης DZ, το οποίο για το H είναι (4s)/[2s] ή (31) και για τη 2η περίοδο είναι (9s5p)/[4s2p] ή (6111,41), ένα σύνολο DZ-SV (για τη 2η περίοδο (9s5p)/[3s2p] ή (721,41) και ένα σύνολο TZ-SV (H: (5s)/[3s] ή (311), 2η περίοδος: (10s6p)/[5s3p] ή (53111,411). Στα σύνολα SV και TZ-SV ένα s -PGTO εμφανίζεται δύο φορές.

Τέλος οι McLean και Chandler ανέπτυξαν για τη 2η περίοδο του περιοδικού πίνακα ένα σύνολο βάσης DZ (12s9p)/[5s3p] ή (621111,5211) και ένα σύνολο βάσης TZ (13s9p)[6s4p] ή (631111,42111).

Πίνακας 4.3 Πλήθος συναρτήσεων και συμβολισμός συμπύκνωσης στο σύνολο βάσης 3-21G

Σειρά Περιοδικού Πίνακα	ΑΟ ¹	Πλήθος PGTO	Πλήθος συναρτήσεων βάσης CGTO	Σχήμα συμπύκνωσης
1 (H-He)	1s	3	2	(3s)/[2s] (21)
2 (Li-Ne)	1s	3	1	(6s,3p)/[3s,2p] (321/21)
	2s	3	2	
	2p	6	6	
Σύνολο		12	9	
3 (Na-Ar)	1s	3	1	(9s,6p)/[4s,3p] (3321/321)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	2s	3	2	
	3p	9	6	
Σύνολο		27	13	
4 (K-Ca)	1s	3	1	(12s,9p)/[5s,4p] (33321/3321)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	3s	3	1	
	3p	9	3	
	4s	3	2	
	4p	9	6	
	Σύνολο		39	
4 (Sc-Zn)	1s	3	1	(12s,9p,3d)/[5s,4p,2d] (33321/3321/21)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	3s	3	1	
	3p	9	3	
	3d	18	12(10)	
	4s	3	2	
	4p	9	6	
Σύνολο		57	29(27) ³	
4 (Ga-Kr)	1s	3	1	(12s,9p,3d)/[5s,4p,1d] (33321/3321/3)
	2s	3	1	
	2p	9	3	
	3s	3	1	
	3p	9	3	
	3d	18	6(5) ³	
	4s	3	2	
	4p	9	6	
Σύνολο		57	23(22) ³	

¹ Τα ΑΟ που θεωρούνται εσωτερικά εμφανίζονται υπογραμμισμένα.

² Υπενθυμίζεται ότι το πλήθος των καρτεσιανών PGTO για κάθε τύπου ΑΟ είναι $s=1$, $p=3$, $d=6$, $f=10$.

³ Ο αριθμός σε παρένθεση ισχύει για τις αμιγείς σφαιρικές συναρτήσεις βάσης ($d=5$, $f=7$) και όχι τις καρτεσιανές ($d=6$, $f=10$).

4.3.4.6 Σύνολα βάσης MINI, MIDI και MAXI

Τα σύνολα αυτά είναι ελάχιστα σύνολα βάσης και αναπτύχθηκαν από τους Tatewaki και Huzinaga και αναφέρονται ως MINI-*i*, MIDI-*i* και MAXI-*i* με το *i* να δηλώνει την έκδοση του κάθε συνόλου. Τα MINI-*i* έχουν 3 PGTO στο CGTO 2s και ποικίλους αριθμούς από PGTO στα CGTO 1s και 2s. Τα MIDI-*i* είναι τα MINI-*i* με τη διαφορά ότι το CGTO της εξώτατης συνάρτησης βάσης δεν είναι συμπυκνωμένο. Τα MAXI-*i* έχουν 4 PGTO στο 2s CGTO και 5 έως 7 PGTO στα CGTO 1s και 2s. Τα τροχιακά αυτά δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από άλλα ελάχιστα σύνολα βάσης όπως το STO-3G.

4.3.4.7 Σύνολα βάσης συνεπούς συσχέτισης

Τα σχετικά πρόσφατα σύνολα βάσης αυτά προέκυψαν από γενικές μεθόδους συμπύκνωσης με στόχο το βέλτιστο υπολογισμό της ενέργειας συσχέτισης των ηλεκτρονίων σθένους και έτσι καλούνται σύνολα *συνεπούς συσχέτισης* (*correlation consistent, cc*). Είναι σύνολα πολλαπλού ζ (ζ=1-6) σε ότι αφορά τα ΑΟ σθένους (VDZ, VTZ, ...). Περιέχουν επίσης συναρτήσεις πόλωσης (*polarization functions, p*) οι οποίες θα περιγραφούν στη συνέχεια και έτσι καλούνται και πολωμένα (*polarized, p*). Σήμερα χρησιμοποιούνται τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pV:Z, cc-pV5Z, cc-pV6Z. Τα σύνολα αυτά έχουν μια σημαντικό πλεονέκτημα. Η τιμή μιας ιδιότητας του μορίου (π.χ. ενέργεια, ένα μήκος δεσμού, η διπολική ροπή, κ.α.) καθώς υπολογίζεται με όλο και μεγαλύτερο σύνολο βάσης συγκλίνει σε μια οριακή τιμή που αποδεικνύεται ότι είναι η τιμή που θα προκύψει από ένα υπολογισμό HF με σύνολο βάσης άπειρου μεγέθους (*basis set limit*) και προφανώς θεωρείται ακριβέστατη.

4.3.4.8 Συναρτήσεις πόλωσης

Η ανάπτυξη των ατομικών κλασματικών φορτίων έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη στο μόριο ενός ανομοιογενούς ηλεκτρικού φορτίο το οποίο προκαλεί την πόλωση του ηλεκτρονιακού νέφους κάθε ατόμου με αποτέλεσμα η πυκνότητα γύρω από το άτομο να είναι παραμορφωμένη και ασύμμετρη. Αν το άτομο αυτό είναι το H, η περιγραφή του από το σφαιρικής συμμετρίας 1s ΑΟ, δεν επιτρέπει μια τέτοια παραμόρφωση. Η λύση του προβλήματος είναι η εισαγωγή στο σύνολο βάσης για το H συναρτήσεων τύπου *p*, οι οποίες μίγνυνται με τις συναρτήσεις τύπου *s* και προσδίδουν στο άτομο την απαραίτητη ευελιξία πόλωσης. Οι συναρτήσεις αυτές καλούνται *συναρτήσεις πόλωσης* (*polarization functions*) και είναι *πρωταρχικές* συναρτήσεις (όχι CGTO) με αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό *l* μεγαλύτερο κατά 1 ή 2 μονάδες από το μέγιστο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό *l* στα τροχιακά σθένους κάθε ατόμου. Πρακτικά προστίθενται συναρτήσεις τύπου *p* για το H και τύπου *d* και *f* στα υπόλοιπα άτομα.

Συναρτήσεις πόλωσης είναι διαθέσιμες για τα περισσότερα σύνολα βάσης ενώ, όπως προαναφέρθηκε, αποτελούν μέρος των συνόλων βάσης συνεπούς συσχέτισης cc-pVNZ. Σε ότι αφορά τους συμβολισμούς για την εισαγωγή συναρτήσεων πόλωσης στα σύνολα βάσης του Pople, συνήθως χρησιμοποιούνται τα σύμβολα (*) και (**) μετά την ονομασία του συνόλου βάσης. Ο απλός αστερίσκος (*) δηλώνει προσθήκη μιας συνάρτησης πόλωσης *d* στα άτομα της 2ης περιόδου. Ο διπλός αστερίσκος (**) δηλώνει προσθήκη μιας συνάρτησης πόλωσης *d* στα άτομα της 2ης περιόδου και μιας συνάρτησης *p* στο άτομο του υδρογόνου. Σε άλλα σύνολα βάσης αλλά και εναλλακτικά για τα σύνολα βάσης του Pople χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί (d) και (d,p) αντιστοίχως. Έτσι 6-31G*≡6-31G(d) και 6-31G**≡6-31G(d,p). Για μερικά σύνολα βάσης είναι δυνατή η προσθήκη πολλών συναρτήσεων βάσης ακόμα και τύπου *d* για το H και *f* για τα υπόλοιπα άτομα. Για παράδειγμα στο σύνολο βάσης 6-311G(3df,3pd) έχουν προστεθεί 3 συναρτήσεις πόλωσης *p* και μία συνάρτηση πόλωσης *d* στο H, καθώς και 3 συναρτήσεις πόλωσης *d* και μία συνάρτηση πόλωσης *f* στα υπόλοιπα άτομα. Τέλος υπενθυμίζεται ότι η εισαγωγή μιας συνάρτησης *p*, *d* ή *f* σημαίνει εισαγωγή 3, 6 ή 10 καρτεσιανών PGTO.

4.3.4.9 Διάχυτες συναρτήσεις

Για την καλύτερη περιγραφή μοριακών συστημάτων στα οποία υπάρχουν χαλαρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια, όπως για παράδειγμα τα ανιόντα και οι διεγερμένες καταστάσεις, αλλά και όταν επιδιώκεται ο ακριβής υπολογισμός ιδιοτήτων όπως οι πολωσιμότητες που εξαρτώνται από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μόριο, σε πολλά σύνολα, όπως αυτά του Pople και τα συνεπώς συσχετίσης cc-pVNZ, προστίθενται και *διάχυτες συναρτήσεις*. Οι συναρτήσεις αυτές είναι *πρωταρχικές* συναρτήσεις (όχι CGTO). Πρακτικά προστίθενται διάχυτες συναρτήσεις τύπου s για το H και τύπου s και p στα υπόλοιπα άτομα των κυρίων περιόδων. Σε ότι αφορά τους συμβολισμούς για την εισαγωγή διάχυτων συναρτήσεων χρησιμοποιούνται τα σύμβολα (+) και (++). Το απλό (+) δηλώνει προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων τύπου s και p στα άτομα εκτός του υδρογόνου, ενώ το διπλό (++) δηλώνει προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων τύπου s και p στα άτομα εκτός του υδρογόνου και τύπου p στο υδρογόνο.

4.3.4.10 Αποτελεσματικά δυναμικά εσωτερικών στιβάδων

Κατά τη συζήτηση των συνόλων βάσης SV αναφέρθηκε ότι τα εσωτερικά τροχιακά των ατόμων στο μόριο διατηρούν τη μορφή και την ενέργεια που έχουν στα ελεύθερα άτομα και είναι διπλά κατειλημμένα δημιουργώντας απλώς μαζί με τους πυρήνες ένα πεδίο στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια σθένους. Παρόλα αυτά η τυχόν φτωχή περιγραφή τους έχει σαν αποτέλεσμα και στην περιγραφή των ηλεκτρονίων σθένους κυρίως λόγω ελλιπούς περιγραφής των διηλεκτρονιακών απώσεων. Στα άτομα του περιοδικού πίνακα πέραν της τρίτης περιόδου οι συναρτήσεις CGTO που απαιτούνται για την περιγραφή των εσωτερικών τροχιακών αυξάνεται δραματικά και δυσχεραίνει τους υπολογισμούς. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την εισαγωγή των *αποτελεσματικών δυναμικών των εσωτερικών στιβάδων* (*Effective Core potentials, ECP*) που είναι συναρτήσεις που περιγράφουν την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Η εισαγωγή των ECP σημαίνει ότι στους υπολογισμούς λαμβάνονται υπόψη μόνο τα τροχιακά σθένους με σημαντικό κέρδος υπολογιστικού χρόνου. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης των ECP είναι ότι κατά την ανάπτυξή τους λαμβάνονται υπόψη και τα σχετικιστικά φαινόμενα για τα βαρέα άτομα. Έτσι, η χρήση των ECP στους μη σχετικιστικούς μοριακούς υπολογισμούς σημαίνει ότι έμμεσα λαμβάνονται υπόψη και τα σχετικιστικά φαινόμενα.

Τα ECP εισάγονται στους υπολογισμούς ως ένα σύνολο συναρτήσεων Gauss της μορφής,

$$U_{ECP}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-a_i r^2} \quad (4.43)$$

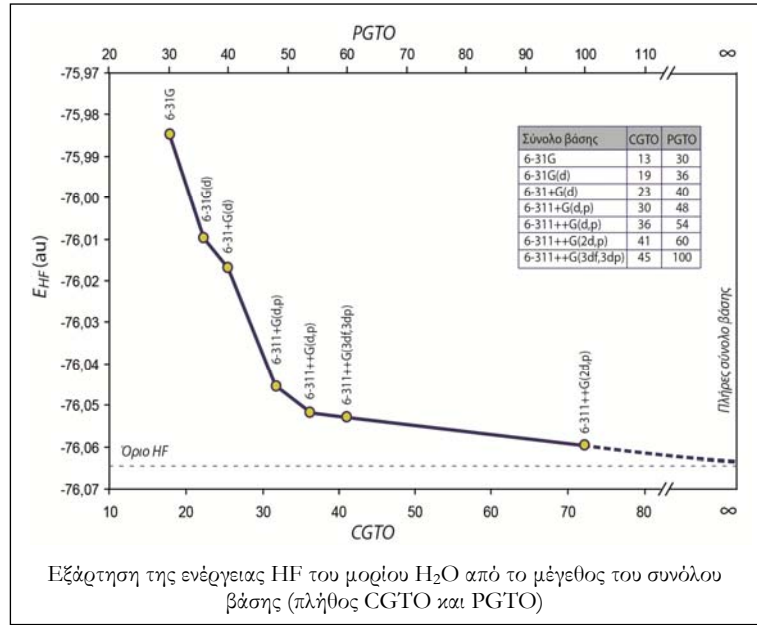
όπου οι παράμετροι a_i , a_i και n_i εξαρτώνται από τον τύπο του τροχιακού (s, p, d, f, \dots) και συνοδεύονται από τα αντίστοιχα σύνολα βάσης για τα τροχιακά σθένους των βαρέων ατόμων. Τα ECP που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα LanL2MB και LanL2DZ των Hay και Wadt, τα CEP-4G, CEP-31G και CEP-121G των Stevens/, Basch και Krauss και το SDD (*Stuttgart/Dresden*) των Fuentealba, Stoll και Preuss. Τέλος, τα ECP για τα βαρέα άτομα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με κλασσικά σύνολα βάσης όλων των ηλεκτρονίων όπως αυτά του Pople ή των Dunning και Huzinaga.

4.3.5 Το μέγεθος του συνόλου βάσης και το όριο HF

Το μέγεθος του συνόλου βάσης, δηλαδή το πλήθος των συναρτήσεων βάσης (συμπυκνωμένων συναρτήσεων βάσης, CGTO) και το πλήθος των πρωταρχικών συναρτήσεων (PGTO) που χρησιμοποιούνται σε έναν υπολογισμό HF σε ένα μόριο, καθορίζει και την ποιότητα του υπολογισμού. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή περισσότερων συναρτήσεων βάσης στα αναπτύγματα LCAO κατά την κατάστροψη των εξισώσεων Roothaan-Hall έχει σαν αποτέλεσμα την

αύξηση του αριθμού των συντελεστών των μοριακών τροχιακών LCAO και την ελάττωση της υπολογιζόμενης ενέργειας HF.

Στο διάγραμμα παραπλεύρως δίνεται η εξάρτηση της υπολογιζόμενης ενέργειας HF του μορίου H_2O , σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία, με τη χρήση μιας σειράς συνόλων βάσης του Pople στις οποίες προστίθενται και συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης. Είναι προφανές ότι καθώς το πλήθος των CGTO και PGTO του συνόλου βάσης αυξάνεται, η υπολογιζόμενη ενέργεια HF μειώνεται, καθώς επίσης ότι σε μεγάλα πλήθη συναρτήσεων η ελάττωση της ενέργειας μειώνεται σταδιακά.



Έτσι, προσεγγίζοντας ένα σύνολο βάσης άπειρου μεγέθους, που καλείται *πλήρες σύνολο βάσης* (*complete basis set*) η ενέργεια αναμένεται να βαίνει ασυμπτωτικά σε ένα κάτω όριο. Το θεωρητικό και προφανώς άγνωστο αυτό όριο της υπολογιζόμενης ενέργειας με ένα άπειρο σύνολο βάσης καλείται *όριο HF*.

4.3.6 Ηλεκτρονιακή πυκνότητα, πληθυσμιακή ανάλυση και μοριακή διπολική ροπή

Η μήτρα πυκνότητας \mathbf{P} που προκύπτει από έναν *ab initio* υπολογισμό HF-LCAO-SCF επιτρέπει τον υπολογισμό παραγώγων μεγεθών όπως η διπολική ροπή του μορίου, οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες και τα μερικά φορτία των ατόμων. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, δηλαδή η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε έναν στοιχειώδη όγκο σε διάφορα σημεία του χώρου, υπολογίζεται από τη σχέση,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (4.44)$$

όπου το \mathbf{r} είναι οι συντεταγμένες στο χώρο με αρχή συνήθως το κέντρο μάζας του μορίου και μπορεί να παρασταθεί με τη μορφή ισόπυκνων επιφανειών ή καμπύλης σε τρεις ή δύο διαστάσεις αντιστοίχως.

Το άθροισμα των διαγωνίων στοιχείων της μήτρας γινομένου (\mathbf{PS}) ισούται με το πλήθος των ηλεκτρονίων N .

$$N = \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} P_{\nu\mu} = \sum_{\mu}^K (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (4.45)$$

Σύμφωνα με την πληθυσμιακή *ανάλυση του Mulliken*, το στοιχείο $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ θεωρείται ως το πλήθος των ηλεκτρονίων n_{μ} που σχετίζονται με το ΑΟ χ_{μ} ,

$$n_{\mu} = (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \Leftrightarrow N = \sum_{\mu}^K n_{\mu} \quad (4.46)$$

το πλήθος των ηλεκτρονίων n_A που σχετίζονται με το άτομο A υπολογίζεται αθροίζοντας τα n_{μ} για όλα τα ΑΟ που έχουν κέντρο το άτομο A ,

$$n_A = \sum_{\mu \in A} n_{\mu} \Leftrightarrow n_A = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (4.47)$$

και το καθαρό φορτίο του ατόμου A , q_A , υπολογίζεται από τη διαφορά του πυρηνικού του φορτίου Z_A και του n_A .

$$q_A = Z_A - n_A \Leftrightarrow q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (4.48)$$

Σύμφωνα με το εναλλακτικό σχήμα πληθυσμιακής ανάλυσης του Löwdin, τα αντίστοιχα μεγέθη υπολογίζονται όπως παρακάτω.

$$N = \sum_{\mu}^K (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1/2})_{\mu\mu} \quad (4.49)$$

$$n_{\mu} = (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1/2})_{\mu\mu} \Leftrightarrow N = \sum_{\mu}^K n_{\mu} \quad (4.50)$$

$$n_A = \sum_{\mu \in A} n_{\mu} \Leftrightarrow n_A = \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1/2})_{\mu\mu} \quad (4.51)$$

$$q_A = Z_A - n_A \Leftrightarrow q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{PS}^{1/2})_{\mu\mu} \quad (4.52)$$

Η πληθυσμιακή ανάλυση του Mulliken λόγω του μικρού υπολογιστικού κόστους της περιλαμβάνεται στα αποτελέσματα οποιουδήποτε *ab initio* υπολογισμού, αλλά πολλές φορές δίνει λανθασμένα αποτελέσματα. Αντίθετα η πληθυσμιακή ανάλυση του Löwdin δίνει καλύτερα αποτελέσματα αλλά απαιτεί μεγαλύτερους υπολογιστικούς χρόνους. Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα της πληθυσμιακής ανάλυσης εξαρτώνται από το μέγεθος και την ποιότητα του συνόλου βάσης. Έτσι, αν το σύνολο βάσης περιέχει πολύ περισσότερες συναρτήσεις για ένα άτομο η ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου αυτού εμφανίζεται αυξημένη. Επίσης κατά τη σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών μορίων είναι μεθοδολογικά ορθή μόνον όταν οι υπολογισμοί στα δύο μόρια γίνονται με σύνολα βάσης του ίδιου τύπου.

Τέλος, στα αποτελέσματα οποιουδήποτε *ab initio* υπολογισμού περιλαμβάνεται και η *διπολική ροπή* του μορίου που υπολογίζεται από τη διανυσματική εξίσωση,

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A \quad (4.53)$$

όπου $\mathbf{R}_A = [x_A, y_A, z_A]$ είναι το διάνυσμα θέσης του πυρήνα (ατόμου) A με αρχή το κέντρο μάζας του μορίου, ενώ οι συνιστώσες της κατά τους τρεις καρτεσιανούς άξονες υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\mu_x = -\sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}) x \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A^M Z_A x_A \quad (4.54)$$

$$\mu_y = -\sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}) y \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A^M Z_A y_A \quad (4.55)$$

$$\mu_z = -\sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K P_{\mu\nu} \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}) z \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A^M Z_A z_A \quad (4.56)$$

4.3.7 Η ενέργεια συσχέτισης, οι μέθοδοι ηλεκτρονιακής συσχέτισης και η ακρίβεια των *ab initio* υπολογισμών

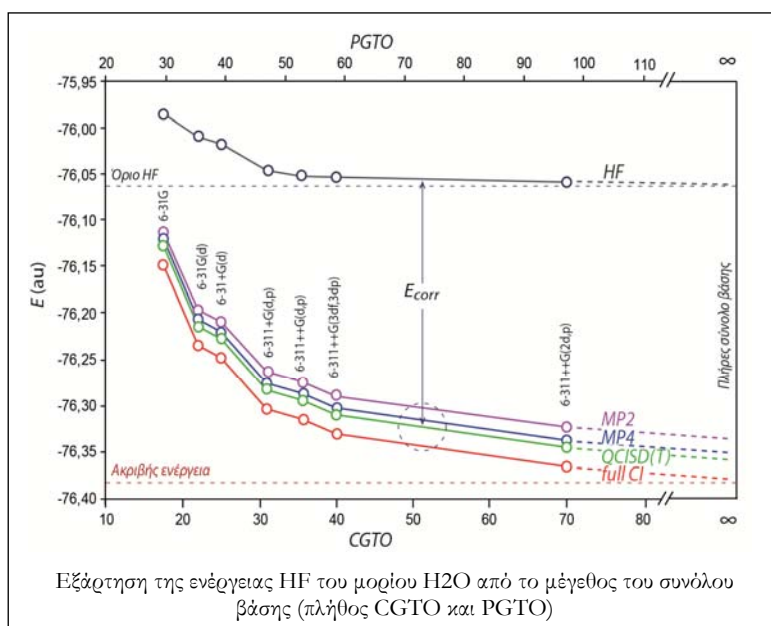
Η προσέγγιση της μεθόδου HF, που περιγράφει τη συσχέτιση των κινήσεων των ηλεκτρονίων αντικαθιστώντας την αλληλεπίδρασης καθενός ηλεκτρονίου με κάθε ένα από τα υπόλοιπα με την αλληλεπίδρασή του με ένα μέσο πεδίο των υπόλοιπων ηλεκτρονίων, έχει σαν αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση των αποσταθεροποιητικών διηλεκτρονικών απώσεων και τον υπολογισμό σχετικά υψηλότερης ενέργειας. Έτσι, με τη χρήση ενός συγκεκριμένου συνόλου βάσης η ενέργεια, E_{HF} , που υπολογίζεται για ένα μοριακό σύστημα είναι υψηλότερη από την "ακριβή" ενέργεια, E_{exact} , η

οποία θα προέκυπτε από την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής συσχέτισης, δηλαδή από την ακριβή λύση της εξίσωσης Schrödinger με αυτό το σύνολο βάσης. Το σφάλμα αυτό καλείται *ενέργεια συσχέτισης*, E_{corr} .

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (4.57)$$

Η μέθοδος που καταρχήν μπορεί να υπολογίσει το σύνολο της ενέργειας συσχέτισης είναι η μέθοδος αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (Configuration Interaction, CI), αλλά η εκτέλεση ενός *υπολογισμού πλήρους CI (full CI)*, είναι αδύνατη ακόμη και για μόρια μεσαίου μεγέθους. Έτσι συνήθως εφαρμόζονται παραλλαγές της όπως οι μέθοδοι CISD, CISDT, QCISD(T) και MCSCF. Επίσης εφαρμόζονται μέθοδοι υπολογισμού της ενέργειας συσχέτισης που βασίζονται στη θεωρία διαταραχών όπως οι μέθοδοι MP2, MP3 και MP4, αλλά και οι συγγενείς μέθοδοι CCSD, CCSDT και CCSDTQ. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι εντάσσονται στην κατηγορία των *ab initio* μεθόδων.

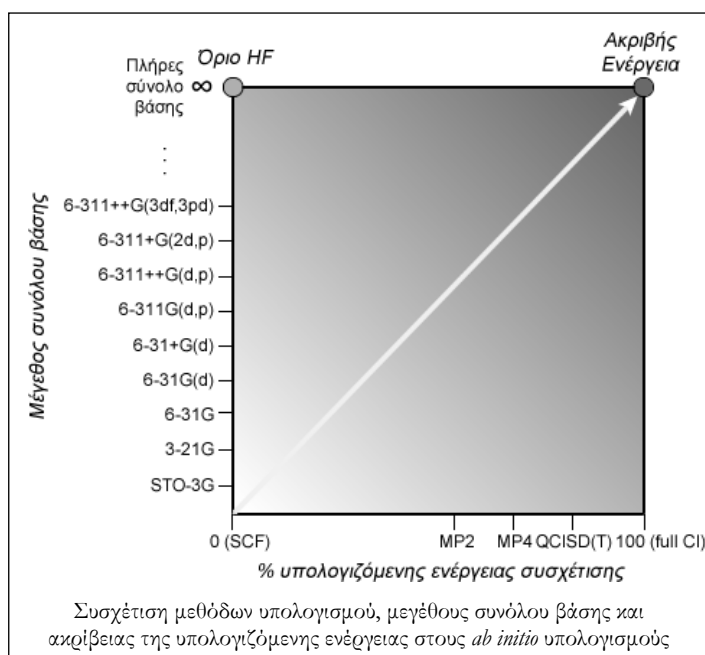
Στο διάγραμμα παραπλεύρως δίνεται η εξάρτηση της υπολογιζόμενης ενέργειας του μορίου H_2O , σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία, με βάση τη μέθοδο HF, αλλά και μεθόδων ηλεκτρονιακής συσχέτισης MP2, MP4, QCISD(T) και full CI, και τη χρήση μιας σειράς συνόλων βάσης του Pople στις οποίες προστίθενται και συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης. Είναι προφανές ότι για κάθε σύνολο βάσης οι μέθοδοι ηλεκτρονιακής συσχέτισης υπολογίζουν πολύ χαμηλότερη ενέργεια από την ενέργεια HF. Επίσης, καθώς το πλήθος των CGTO και PGTO του



συνόλου βάσης αυξάνεται, η υπολογιζόμενη ενέργεια σε όλες τις μεθόδους μειώνεται και σε μεγάλα πλήθη συναρτήσεων η ελάττωση της ενέργειας μειώνεται σταδιακά. Η διαφορά της ενέργειας που υπολογίζεται από μια μέθοδο ηλεκτρονιακής συσχέτισης από την ενέργεια HF αποτελεί την ενέργεια συσχέτισης που υπολογίζει η μέθοδος πάντα με τη χρήση του συγκεκριμένου συνόλου βάσης. Προσεγγίζοντας το πλήρες σύνολο βάσης η ενέργεια που υπολογίζεται από τις μεθόδους ηλεκτρονιακής συσχέτισης βγαίνει ασυμπτωτικά σε ένα κάτω όριο. Το θεωρητικό και προφανώς άγνωστο αυτό όριο της υπολογιζόμενης ενέργειας με βάση τη μέθοδο full CI και ένα άπειρο σύνολο βάσης αποτελεί την ακριβή ενέργεια του μορίου.

Μια διαφορετική προσέγγιση υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης εφαρμόζεται από τις μεθόδους που βασίζονται στη θεωρία του συναρτησιακού παράγοντα πυκνότητας (*Density Functional Theory, DFT*), η οποία θεωρεί ότι η ενέργεια ενός συστήματος είναι συναρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Οι υπολογισμοί DFT έχουν υπολογιστικό κόστος ανάλογο της μεθόδου HF, μπορούν να εφαρμοστούν σε μόρια μεγάλου μεγέθους και οι συνήθειες υλοποιήσεις τους είναι οι μέθοδοι B3P86, B3PW91, B3LYP, κ.α. Οι μέθοδοι DFT χρησιμοποιούν προσεγγιστικούς όρους για την ηλεκτρονιακή συσχέτιση και δεν εντάσσονται στην κατηγορία των *ab initio* μεθόδων.

Τέλος, στο διάγραμμα παραπλεύρως δίνεται παραστατικά η συσχέτιση μεθόδων υπολογισμού, μεγέθους συνόλου βάσης και ακριβείας της υπολογιζόμενης ενέργειας στους *ab initio* υπολογισμούς. Ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται στην ακρίβεια της μεθόδου υπολογισμού και συγκεκριμένα στο ποσοστό της ενέργειας ηλεκτρονικής συσχέτισης που υπολογίζει κάθε μέθοδος. Το 0% αντιστοιχεί στη μέθοδο HF, το 100% στην ακριβή μέθοδο full CI, ενώ οι υπόλοιπες μέθοδοι (MP2, MP4, QCISD(T)) τοποθετούνται σε ενδιάμεσα σημεία ακριβείας. Ο κατακόρυφος άξονας αναφέρεται στο μέγεθος του συνόλου βάσης, το οποίο αυξάνεται από το ελάχιστο (STO-3G) έως το πλήρες σύνολο βάσης.



Κάθε σημείο του διαγράμματος αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος του συνόλου βάσης και σε μια μέθοδο υπολογισμού. Κάθε σημείο στον αριστερό κατακόρυφο άξονα δηλώνει την ενέργεια που υπολογίζεται από τη μέθοδο HF με κάθε σύνολο βάσης, ενώ το σημείο στην πάνω αριστερή γωνία δηλώνει το όριο HF, δηλαδή την ενέργεια HF που υπολογίζεται με ένα άπειρο σύνολο βάσης. Κάθε σημείο στο δεξιό κατακόρυφο άξονα δηλώνει την ενέργεια που υπολογίζεται από την ακριβή μέθοδο full CI με κάθε σύνολο βάσης, ενώ το σημείο στην πάνω δεξιά γωνία δηλώνει την ακριβή ενέργεια, δηλαδή την ενέργεια που υπολογίζεται από τη μέθοδο full CI με ένα άπειρο σύνολο βάσης.

Είναι προφανές ότι η ακρίβεια ενός υπολογισμού (συνδυασμού συνόλου βάσης και υπολογιστικής μεθόδου) είναι μεγαλύτερη όσο ο υπολογισμός τοποθετείται πιο πάνω και πιο δεξιά στο διάγραμμα, δηλαδή όσο χρησιμοποιεί μεγαλύτερο σύνολο βάσης και ακριβέστερη μέθοδο υπολογισμού. Η επιλογή τόσο του συνόλου βάσης, όσο και της μεθόδου υπολογισμού για κάθε μελέτη βασίζεται από το μέγεθος του μορίου, την επιθυμητή ακρίβεια και την ισχύ των ηλεκτρονικών υπολογιστών που χρησιμοποιούνται.

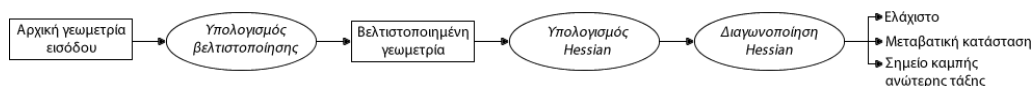
5. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

5.1 Εισαγωγή

Για την πλειονότητα των μορίων ο αριθμός των συντεταγμένων (καρτεσιανών με πλήθος $3N$ ή εσωτερικών με πλήθος $3N-6$) που απαιτούνται για τον ορισμό της γεωμετρίας τους είναι πολύ μεγάλος και έτσι η ενέργειά του είναι μια συνάρτηση μεγάλου αριθμού παραμέτρων. Για παράδειγμα η ενέργεια του μορίου του βουτανίου ($N=14$) αποτελεί συνάρτηση $3 \times 14 = 42$ καρτεσιανών ή $3 \times 14 - 6 = 36$ εσωτερικών συντεταγμένων και η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου (PES) είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση πολλών διαστάσεων.

Κατά την εφαρμογή οποιουδήποτε θεωρητικού μοντέλου για τη μελέτη της δομής των μορίων αυτό που πρωτίστως ενδιαφέρει είναι η εύρεση όλων των τοπικών ελαχίστων της PES, τα οποία αποτελούν πιθανές διαμορφώσεις του μορίου, μεταξύ των οποίων και το ολικό ελάχιστο που αντιστοιχεί στην σταθερότερη από τις διαμορφώσεις αυτές. Η διαδικασία αυτή δεν είναι τίποτα άλλο παρά η εύρεση των βέλτιστων τιμών των συντεταγμένων που αντιστοιχούν σε ελάχιστο της ενέργειας ή μεταβατική κατάσταση, καλείται βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και συνίσταται στη δόμηση μιας αρχικής γεωμετρίας και στον υπολογισμό μιας βέλτιστης γεωμετρίας για την οποία η ενέργεια είναι ελάχιστη (ελάχιστο) ή μέγιστη ως προς μια κατεύθυνση και ελάχιστη ως προς όλες τις άλλες (μεταβατική κατάσταση).

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι σε έναν υπολογισμό βελτιστοποίησης της γεωμετρίας δεν εντοπίζονται όλα τα ελάχιστα της PES, αλλά μόνο αυτό που είναι κοντά στην αρχική γεωμετρία που εισάγεται στον υπολογισμό. Για την εύρεση και άλλων ελαχίστων (σταθερών διαμορφώσεων) απαιτείται επανάληψη της βελτιστοποίησης με άλλη αρχική γεωμετρία. Η εύρεση όλων των ελαχίστων της PES (σταθερών διαμορφώσεων του μορίου) καλείται αναζήτηση διαμορφώσεων (conformation searching) ή μελέτη του χώρου διαμορφώσεων (conformational space) και χρησιμοποιεί εξειδικευμένες υπολογιστικές μεθόδους, ιδιαίτερα στην περίπτωση μεγάλων μορίων όπως τα βιομόρια.

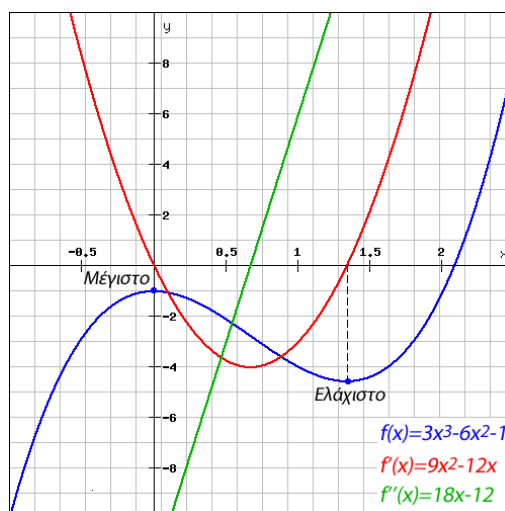


Τέλος, χημικό ενδιαφέρον, ιδιαίτερα στην περίπτωση της μελέτης των χημικών αντιδράσεων, έχουν και οι μεταβατικές καταστάσεις που όπως είδαμε συνδέουν δύο ελάχιστα ή τα αντιδρώντα με τα προϊόντα μιας αντίδρασης. Ο εντοπισμός μεταβατικών καταστάσεων απαιτεί εξειδικευμένες υπολογιστικές μεθοδολογίες. Πολλές φορές όμως κατά την αναζήτηση ενός ελαχίστου προκύπτει μια μεταβατική κατάσταση, η ένα χωρίς χημικό ενδιαφέρον σημείο καμπής ανώτερης τάξης. Έτσι, μετά από κάθε βελτιστοποίηση, για την προκύπτουσα βέλτιστη γεωμετρία πρέπει να υπολογίζεται η μήτρα των δεύτερων μερικών παραγώγων (Hessian), να διαγωνοποιείται και εξετάζονται οι ιδιοτιμές της ώστε η βελτιστοποιημένη γεωμετρία να χαρακτηριστεί ως ελάχιστο (όλες οι ιδιοτιμές θετικές), μεταβατική κατάσταση (μία αρνητική ιδιοτιμή) ή σημείο καμπής ανώτερης τάξης (περισσότερες της μίας αρνητικές ιδιοτιμές).

5.2 Ελαχιστοποίηση της ενέργειας

Η PES ενός μορίου δεν είναι τίποτα αλλά παρά μια συνάρτηση $E(\mathbf{r})$ μιας σειράς ανεξάρτητων μεταβλητών, \mathbf{r} , με πλήθος $3N$ ή $3N-6$. Συνεπώς, η εύρεση ενός ελαχίστου στην PES δεν είναι τίποτα αλλά παρά η εύρεση των τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών για τις οποίες η συνάρτηση αυτή παρουσιάζει ελάχιστο, δηλαδή η *ελαχιστοποίηση της ενέργειας*.

Για την ελαχιστοποίηση απλών αναλυτικών συναρτήσεων εφαρμόζονται γνωστές αναλυτικές τεχνικές. Έτσι, στην περίπτωση της συνάρτησης $f(x)=3x^3-6x^2-1$, είναι εύκολο να βρεθεί αναλυτικά ότι η πρώτη παράγωγος, $f'(x)=9x^2-12x$, μηδενίζεται $x=1.333$ και $x=0$. Για $x=1.333$ η δεύτερη παράγωγος, $f''(x)=18x-12$, είναι θετική ($f''(1.333)=12$) και συνεπώς πρόκειται για το σημείο που η συνάρτηση παρουσιάζει ελάχιστο, ενώ για $x=0$ η δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική ($f''(0)=-12$) και συνεπώς πρόκειται για το σημείο που η συνάρτηση παρουσιάζει μέγιστο. Τέλος, η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης στο σημείο $x=1.33$ είναι $f(1.333)=-4.555$.



Στην περίπτωση πολύπλοκων συναρτήσεων και συναρτήσεων πολλών μεταβλητών οι αναλυτικές παράγωγοι συνήθως δεν είναι γνωστές. Σε πολλές μάλιστα περιπτώσεις, όπως κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας των μορίων, δεν είναι γνωστή ούτε η αναλυτική μορφή της συνάρτησης. Έτσι, εφαρμόζονται ειδικοί επαναληπτικοί αλγόριθμοι ελαχιστοποίησης.

5.3 Αλγόριθμοι ελαχιστοποίησης. Χρήση και υπολογισμός πρώτων και δεύτερων παραγώγων

Κατά τη διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας ενός μορίου, η ακριβής αναλυτική συνάρτηση δυναμικής ενέργειας (PES) δεν είναι γνωστή. Το μόνο που γνωρίζουμε είναι η τιμή της ενέργειας που προκύπτει από έναν κβαντοχημικό υπολογισμό ή υπολογισμό μοριακής μηχανικής για μία συγκεκριμένη γεωμετρία (τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών). Ο υπολογισμός αυτός καλείται *υπολογισμός μοναδικού σημείου (single point)*.



Στην πλειονότητα των επαναληπτικών αλγορίθμων που χρησιμοποιούνται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς και στους υπολογισμούς μοριακής μηχανικής χρησιμοποιούνται οι πρώτες και δεύτερες παράγωγοι της ενέργειας. Έτσι, όλα τα σύγχρονα προγράμματα έχουν την δυνατότητα να υπολογίζουν τις τιμές των πρώτων και δεύτερων παραγώγων της συνάρτησης της ενέργειας για συγκεκριμένη γεωμετρία, δηλαδή συγκεκριμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών.

Η ολική ενέργεια ενός μοριακού συστήματος είναι ένα άθροισμα ολοκληρωμάτων ενός και δύο κέντρων των συναρτήσεων βάσης και ενός όρου άπωσης των πυρήνων. Κάθε συνάρτηση βάσης ως γραμμικός συνδυασμός πρωταρχικών *Gaussian* εξαρτάται από τη θέση του κέντρου κάθε πρωταρχικής συνάρτησης, δηλαδή των συντεταγμένων του πυρήνα του αντίστοιχου ατόμου. Ο υπολογισμός των πρώτων ή δεύτερων παραγώγων της ενέργειας ουσιαστικά συνίσταται σε μια σειρά από παραγωγίσεις ολοκληρωμάτων. Τα περισσότερα προγράμματα κβαντοχημικών υπολογισμών ή υπολογισμών μοριακής μηχανικής διαθέτουν ειδικούς αλγόριθμους για τον αναλυτικό υπολογισμό των παραγώγων των ολοκληρωμάτων, και κατ'επέκταση των παραγώγων της ενέργειας, σε πολλά επίπεδα υπολογισμού (HF, DFT, MP2, κ.α.). Στα επίπεδα υπολογισμού για τα οποία δεν είναι διαθέσιμοι αλγόριθμοι αναλυτικού υπολογισμού παραγώγων, οι παράγωγοι της ενέργειας υπολογίζονται αριθμητικά.

Κατά την αριθμητικό υπολογισμό των παραγώγων σε ένα σημείο της PES (x^0_1, x^0_2, \dots) με ενέργεια $E(x^0_1, x^0_2, \dots)$ κάθε συντεταγμένη, x_i , μεταβάλλεται ελάχιστα κατά δx_i , υπολογίζεται με έναν υπολογισμό μοναδικού σημείου η ενέργεια στη νέα γεωμετρία, $E(x^0_1, x^0_2, \dots, x^0_i + \delta x_i + \dots)$ και τη μεταβολή της, $\delta E = E(x^0_1, x^0_2, \dots, x^0_i + \delta x_i + \dots) - E(x^0_1, x^0_2, \dots)$, και η τιμή της παραγώγου υπολογίζεται ως $(\partial E / \partial x_i)_{x^0_i} = \delta E / \delta x_i$. Η τιμή αυτή ουσιαστικά δίνει την τιμή της παραγώγου στο μέσο σημείο μεταξύ x^0_i και $x^0_i + \delta x_i$, δηλαδή το σημείο $x^0_i + 1/2 \delta x_i$. Μια ακριβέστερη τιμή υπολογίζεται αν εκτελέσουμε δύο υπολογισμούς στα σημεία $x^0_i + \delta x_i$ και $x^0_i - \delta x_i$. Έτσι, η μεταβολή της ενέργειας θα είναι ίση με $\delta E = E(x^0_1, x^0_2, \dots, x^0_i - \delta x_i + \dots) - E(x^0_1, x^0_2, \dots, x^0_i + \delta x_i + \dots)$ και η τιμή της παραγώγου στο σημείο x^0_i θα είναι ίση με $(\partial E / \partial x_i)_{x^0_i} = \delta E / 2 \delta x_i$.

5.3.1 Η μέθοδος Newton-Raphson

Η επαναληπτική μέθοδος που αποτελεί τη βάση των μεθόδων ελαχιστοποίησης της ενέργειας των μορίων κατά τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας τους είναι η μέθοδος *Newton-Raphson* που χρησιμοποιεί σε κάθε επαναληπτικό βήμα τις τιμές των πρώτων και δεύτερων παραγώγων της συνάρτησης (ενέργειας).

Η μέθοδος βασίζεται στην προσέγγιση της τιμής μιας συνάρτησης σε ένα σημείο x κοντά στο x_k με τους όρους μέχρι δεύτερη τάξη μιας σειράς Taylor, στην οποία υπεισέρχονται οι τιμές της συνάρτησης και των πρώτων και δεύτερων παραγώγων της στο σημείο x_k .

Ουσιαστικά θεωρείται ότι τοπικά, γύρω από κάθε σημείο x_k , η συνάρτηση είναι δευτεροβάθμια. Έτσι, η μορφή μιας συνάρτησης μιας μεταβλητής κοντά στο σημείο x_k θα είναι μια δευτεροβάθμια συνάρτηση της μορφής:

$$f(x) = f(x_k) + (x - x_k)f'(x_k) + 1/2(x - x_k)^2 f''(x_k) \quad (5.1)$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει κατανοητό ότι σε κάθε διαφορετικό σημείο x_k οι τιμές των $f'(x_k)$ και $f''(x_k)$ μεταβάλλονται και έτσι η πραγματική συνάρτηση στην περιοχή κάθε σημείου x_k προσεγγίζεται από μια διαφορετική σειρά Taylor.

Η πρώτη παράγωγος της προσεγγιστικής συνάρτησης τοπικά θα είναι,

ενώ η δεύτερη παράγωγος θα είναι σταθερή, $f''(x) = f''(x_k)$, καθόσον η συνάρτηση είναι δευτεροβάθμια.

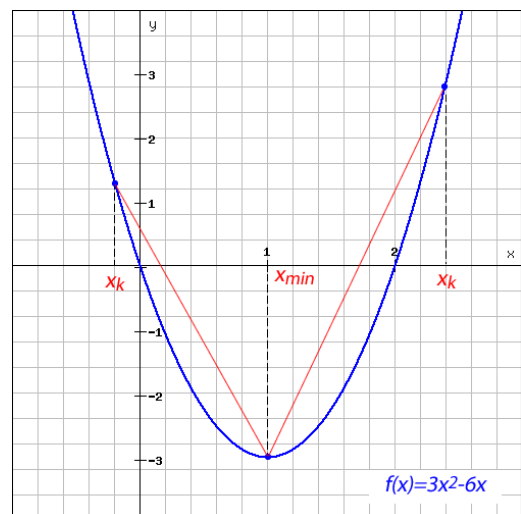
Στο σημείο x_{\min} όπου η δευτεροβάθμια αυτή συνάρτηση παρουσιάζει ελάχιστο θα ισχύει $f'(x_{\min}) = 0$ και $f''(x_{\min}) = f''(x_k)$. Συνεπώς, αν το σημείο αυτό είναι κοντά στο x_k , ισχύει:

$$f'(x_{\min}) = f'(x_k) + (x_{\min} - x_k)f''(x_k) = 0 \quad (5.3)$$

και έτσι μια προσέγγιση του ελάχιστου x_{\min} υπολογίζεται από το x_k και τις τιμές των παραγώγων στο x_k , $f'(x_k)$ και $f''(x_k)$.

$$x_{\min} = x_k - f'(x_k) / f''(x_k) \quad (5.4)$$

Αν η προς ελαχιστοποίηση συνάρτηση είναι δευτεροβάθμια, όπως η $f(x) = 3x^2 - 6x$, η σειρά Taylor δεν είναι προσεγγιστική και η εύρεση του ελάχιστου επιτυγχάνεται σε ένα βήμα ανεξάρτητα με την τιμή του x_k . Για παράδειγμα, το σημείο x_{\min} υπολογίζεται για $x_k = 2.4$ και $x_k = -0.2$ ως:



$$f(x) = 3x^2 - 6x \Rightarrow f'(x) = 6x - 6 \Rightarrow f''(x) = 6$$

$$x_{\min} = x_k - f'(x_k) / f''(x_k)$$

$$\text{Για } x_k = 2.4 : x_{\min} = 2.4 - f'(2.4) / f''(2.4) = 2.4 - 8.4 / 6 = 1$$

$$\text{Για } x_k = -0.2 : x_{\min} = -0.2 - f'(-0.2) / f''(-0.2) = -0.2 - (-7.2 / 6) = 1$$

και έτσι η συνάρτηση έχει ελάχιστη τιμή $f(1) = -3$ στο σημείο $x=1$. Το γεγονός μάλιστα ότι πρόκειται περί ελαχίστου πιστοποιείται από τη θετική τιμή της δεύτερης παραγώγου $f''(x) = 6$ στο σημείο $x=1$, αλλά και οπουδήποτε.

Στην περίπτωση μιας προς ελαχιστοποίηση συνάρτησης που δεν είναι δευτεροβάθμια, το ελάχιστο δεν εντοπίζεται σε ένα βήμα. Για παράδειγμα αν εφαρμόσουμε τα παραπάνω για την ελαχιστοποίηση της τριτοβάθμιας συνάρτησης $f(x) = 3x^3 - 6x^2 - 1$ με αρχική τιμή $x_1 = 2$, η τιμή του $x_2 = 1.5$ δεν αντιστοιχεί σε ελάχιστο αφού δεν μηδενίζει την πρώτη παράγωγο της συνάρτησης.

$$f(x) = 3x^3 - 6x^2 - 1 \Rightarrow f'(x) = 9x^2 - 12x \Rightarrow f''(x) = 18x - 12$$

$$x_1 = 2$$

$$x_2 = x_1 - f'(x_1) / f''(x_1) = 2 - 12 / 24 = 1.5$$

$$f'(x_2) = f'(1.5) = 2.25 \neq 0 \Leftrightarrow x_2 \neq x_{\min}$$

Έτσι, ο εντοπισμός του ελαχίστου επιτυγχάνεται με μια σειρά

επαναληπτικούς κύκλους. Σε κάθε έναν από αυτούς η νέα τιμή του x_{k+1} προκύπτει από την παλαιά, x_k , και τις τιμές της πρώτης και δεύτερης παραγώγου της συνάρτησης στο σημείο x_k . Η εύρεση του ελαχίστου επιτυγχάνεται όταν εκπληρωθούν *κριτήρια σύγκλισης*, όπως για παράδειγμα, όταν η τιμή της πρώτης παραγώγου είναι μικρότερη από ένα μικρό αριθμό, ή (και) μια νέα τιμή x_{k+1} διαφέρει από την προηγούμενη x_k λιγότερο από ένα όριο. Στη συνέχεια δίνεται αναλυτικά και γραφικά η επαναληπτική ελαχιστοποίηση *Newton-Raphson* της συνάρτησης $f(x) = 3x^3 - 6x^2 - 1$ με αρχική τιμή $x_1 = 2$ και κριτήρια σύγκλισης $|x_{k+1} - x_k| < 0.001$ και $f'(x) < 0.001$.

$$f(x) = 3x^3 - 6x^2 - 1 \Rightarrow f'(x) = 9x^2 - 12x \Rightarrow f''(x) = 18x - 12$$

$$x_1 = 2$$

$$x_2 = x_1 - f'(x_1) / f''(x_1) = 2 - 12 / 24 = 1.5$$

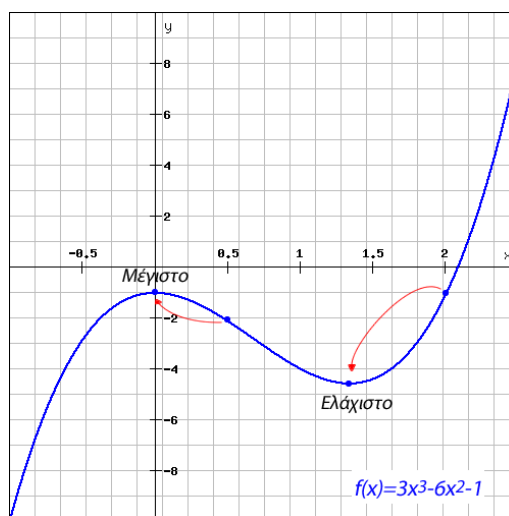
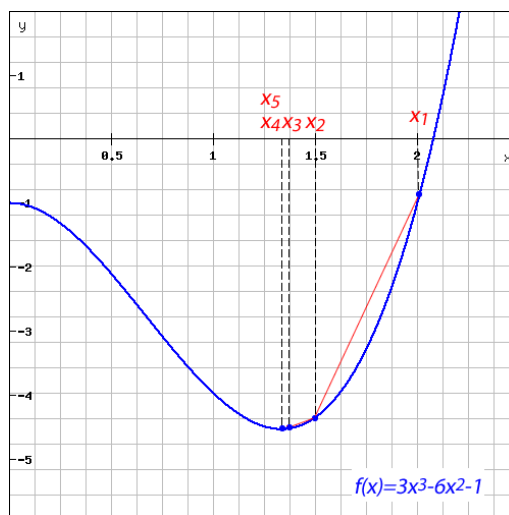
$$x_3 = x_2 - f'(x_2) / f''(x_2) = 1.5 - 2.25 / 15 = 1.35$$

$$x_4 = x_3 - f'(x_3) / f''(x_3) = 1.35 - 0.202 / 12.3 = 1.333$$

$$x_5 = x_4 - f'(x_4) / f''(x_4) = 1.333 - 0.004 / 11.994 = 1.333$$

$$x_{\min} = x_5, f(x_{\min}) = -4.555, f'(x_{\min}) = 0, f''(x_{\min}) = 12$$

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η απλή μέθοδος *Newton-Raphson* δεν εξασφαλίζει τον εντοπισμό ελαχίστου. Έτσι, αν εκκινήσουμε την ελαχιστοποίηση με αρχική τιμή $x_1 = 0.5$,



$$f(x) = 3x^3 - 6x^2 - 1 \Rightarrow f'(x) = 9x^2 - 12x \Rightarrow f''(x) = 18x - 12$$

$$x_1 = 0.5$$

$$x_2 = x_1 - f'(x_1) / f''(x_1) = 0.5 - (-3.75 / (-3)) = -0.75$$

$$x_3 = x_2 - f'(x_2) / f''(x_2) = -0.75 - 14.063 / (-25.5) = -0.199$$

$$x_4 = x_3 - f'(x_3) / f''(x_3) = -0.199 - 2.737 / (-15.574) = -0.023$$

$$x_5 = x_4 - f'(x_4) / f''(x_4) = -0.023 - 0.278 / (-12.410) = 0.000$$

$$x_6 = x_5 - f'(x_5) / f''(x_5) = 0.000 - 0.000 / (-12.000) = 0.000$$

$$x_{\max} = x_6, f(x_{\max}) = -1, f'(x_{\max}) = 0, f''(x_{\max}) = -12$$

και η μέθοδος συγκλίνει σε μια τιμή x που αντιστοιχεί προφανώς στο μέγιστο της συνάρτησης ($x=0, f(0)=-1$), όπου η δεύτερη παράγωγος είναι αρνητική.

Μια συνάρτηση πολλών μεταβλητών, $3N$ ή $3N-6(5)$, όπως η PES ενός μορίου, σε ένα σημείο που ορίζεται από τη μήτρα στήλη \mathbf{x} , προσεγγίζεται επίσης με τους όρους μέχρι δεύτερη τάξη μιας σειράς Taylor, στην οποία υπεισέρχονται οι τιμές της συνάρτησης και των πρώτων και δεύτερων μερικών παραγώγων της στο σημείο αυτό. Ουσιαστικά θεωρείται ότι τοπικά, γύρω από κάθε σημείο \mathbf{x}_k η συνάρτηση είναι δευτεροβάθμια ως προς όλες τις μεταβλητές. Έτσι, η μορφή της συνάρτησης \mathbf{x}_k θα είναι μια δευτεροβάθμια συνάρτηση της μορφής:

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_k) + (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^t (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \quad (5.5)$$

Οι μήτρες στήλες \mathbf{x} και \mathbf{x}_k έχουν στοιχεία τις τιμές των $3N$ μεταβλητών στα δύο σημεία, ενώ η μήτρα σειρά $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^t$ είναι η μεταθετική της $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)$.

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{3N} \end{pmatrix}, \mathbf{x}_k = \begin{pmatrix} x_{k_1} \\ x_{k_2} \\ \vdots \\ x_{k_{3N}} \end{pmatrix}, (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) = \begin{pmatrix} x_1 - x_{k_1} \\ x_2 - x_{k_2} \\ \vdots \\ x_{3N} - x_{k_{3N}} \end{pmatrix}, (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^t = (x_1 - x_{k_1} \quad x_2 - x_{k_2} \quad \dots \quad x_{3N} - x_{k_{3N}}) \quad (5.6)$$

Η μήτρα στήλη $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$ έχει ως στοιχεία τις τιμές των μερικών πρώτων παραγώγων στο σημείο \mathbf{x}_k και συνήθως ονομάζεται κλίση (*gradient*), ενώ η μήτρα σειρά $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}^t$ είναι η μεταθετική της $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$. Τέλος, η τετραγωνική μήτρα $(\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k}$ έχει ως στοιχεία τις τιμές των μερικών δεύτερων παραγώγων στο σημείο \mathbf{x}_k και είναι η μήτρα *Hessian*.

$$(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k} = \begin{pmatrix} \partial f / \partial x_1 \\ \partial f / \partial x_2 \\ \vdots \\ \partial f / \partial x_{3N} \end{pmatrix}_{\mathbf{x}_k}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}^t = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \quad \frac{\partial f}{\partial x_2} \quad \dots \quad \frac{\partial f}{\partial x_{3N}} \right)_{\mathbf{x}_k}, (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N} \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_{3N}^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{x}_k} \quad (5.7)$$

Όπως και στην περίπτωση της συνάρτησης μιας μεταβλητής, αν θεωρηθεί ότι το σημείο \mathbf{x} αντιστοιχεί σε ελάχιστο και συνεπώς η μήτρα κλίσεων $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$ στο σημείο αυτό είναι μηδέν, προκύπτει:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_k - (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k}^{-1} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k} \quad (5.8)$$

και έτσι μια προσέγγιση \mathbf{x} του ελάχιστου υπολογίζεται από το \mathbf{x}_k , τη μήτρα κλίσεων $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$ στο \mathbf{x}_k και τη αντίστροφη της *Hessian* στο \mathbf{x}_k , $(\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k}^{-1}$.

Αν η προς ελαχιστοποίηση συνάρτηση είναι δευτεροβάθμια ως προς όλες τις μεταβλητές, όπως η $f(x,y)=x^2-2y^2$, η σειρά Taylor δεν είναι προσεγγιστική και η εύρεση του ελαχίστου επιτυγχάνεται σε ένα βήμα ανεξάρτητα με την τιμή του \mathbf{x}_k . Για παράδειγμα:

$$f(x,y) = x^2 + 2y^2$$

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = 2x, \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 4y \Rightarrow \mathbf{G} = \begin{pmatrix} 2x \\ 4y \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2} = 2, \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2} = 4, \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial xy} = 0 \Rightarrow \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} = (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_k} \Rightarrow \mathbf{H}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} = (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_k}$$

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_k} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$$

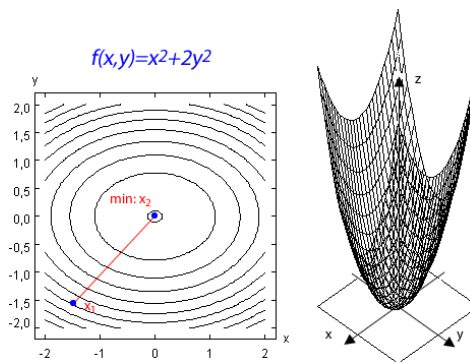
$$\text{Για } \mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix} -1.5 \\ -1.5 \end{pmatrix}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} -3 \\ -6 \end{pmatrix} \text{ και } \mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} -1.5 \\ -1.5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -3 \\ -6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.5 \\ -1.5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -1.5 \\ -1.5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Για } \mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ -4 \end{pmatrix} \text{ και } \mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ -4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Συνεπώς

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{x}_{\min}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_{\min}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_{\min}} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

και έτσι η συνάρτηση έχει ελάχιστη τιμή $f(0,0)=0$ στο σημείο $x_{\min}=0$ και $y_{\min}=0$. Το γεγονός μάλιστα ότι πρόκειται περί ελαχίστου πιστοποιείται από τις τιμές των ιδιοτιμών της *Hessian* που είναι όλες θετικές (η μήτρα *Hessian* στην περίπτωση αυτή είναι ήδη διαγωνοποιημένη με ιδιοτιμές 2 και 4).



Στην περίπτωση μιας προς ελαχιστοποίηση συνάρτησης που δεν είναι δευτεροβάθμια ως προς όλες τις μεταβλητές, το ελάχιστο δεν εντοπίζεται σε ένα βήμα. Για παράδειγμα αν εφαρμόσουμε τα παραπάνω για την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης $f(x,y)=x^4+4x^2y^2-2x^2+2y^2$ με αρχικές τιμές $x_1=1$ και $y_1=0.5$, προκύπτουν οι τιμές $x_1=1$ και $y_1=0.5$ που δεν αντιστοιχούν σε ελάχιστο αφού δεν μηδενίζεται η μήτρα των μερικών πρώτων παραγώγων $(\mathbf{G})_{\mathbf{x}_k}$.

$$f(x,y) = x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$$

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = 4x^3 + 8xy^2 - 4x, \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = 8x^2y + 4y$$

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2} = 12x^2 + 8y^2 - 4, \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2} = 8x^2 + 4, \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial xy} = 16xy$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 4x^3 + 8xy^2 - 4x \\ 8x^2y + 4y \end{pmatrix}, \mathbf{H} = \begin{pmatrix} 12x^2 + 8y^2 - 4 & 16xy \\ 16xy & 8x^2 + 4 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \end{pmatrix}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix}, (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 10 & 8 \\ 8 & 12 \end{pmatrix}, (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 0.214 & -0.143 \\ -0.143 & 0.179 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_1} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.214 & -0.143 \\ -0.143 & 0.179 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.430 \\ -0.288 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_2} = \begin{pmatrix} 6.9257 \\ -5.863 \end{pmatrix}$$

Έτσι, ο εντοπισμός του ελαχίστου επιτυγχάνεται με μια σειρά επαναληπτικών κύκλων. Σε κάθε έναν από αυτούς το νέο σημείο \mathbf{x}_{k+1} προκύπτει από το παλαιό, \mathbf{x}_k , και οι μήτρες κλίσης και *Hessian* στο σημείο \mathbf{x}_k . Η εύρεση του ελαχίστου επιτυγχάνεται όταν εκπληρωθούν *κριτήρια σύγκλισης*, όπως για παράδειγμα, όταν η τιμή της πρώτης

παρὰγωγού είναι μικρότερη από ένα μικρό αριθμό, ή (και) μια νέα τιμή \mathbf{x}_{k+1} διαφέρει από την προηγούμενη \mathbf{x}_k λιγότερο από ένα όριο.

Στη συνέχεια δίνεται αναλυτικά και γραφικά η επαναληπτική ελαχιστοποίηση *Newton-Raphson* της συνάρτησης $f(x)=x^4+4x^2y^2-2x^2+2y^2$ με αρχικές τιμές $x_1=1$ και $y_1=0.5$ και κριτήρια σύγκλισης $|x_{k+1}-x_k|<0.001$ και $f'(x)<0.001$.

$$\mathbf{x}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \end{pmatrix} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix}, (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 10 & 8 \\ 8 & 12 \end{pmatrix}, (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 0.214 & -0.143 \\ -0.143 & 0.179 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_1} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.214 & -0.143 \\ -0.143 & 0.179 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.430 \\ -0.288 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} 1.430 \\ -0.288 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_2} = \begin{pmatrix} 6.9257 \\ -5.863 \end{pmatrix} \text{ και } (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_2} = \begin{pmatrix} 21.202 & -6.589 \\ -6.589 & 20.359 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_2} = \begin{pmatrix} 0.052 & 0.017 \\ 0.017 & 0.055 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_3 = \mathbf{x}_2 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_2} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_2} = \begin{pmatrix} 1.430 \\ -0.288 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.052 & 0.017 \\ 0.017 & 0.055 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 6.9257 \\ -5.863 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.170 \\ -0.083 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_3 = \begin{pmatrix} 1.170 \\ -0.083 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_3} = \begin{pmatrix} 1.791 \\ -1.241 \end{pmatrix} \text{ και } (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_3} = \begin{pmatrix} 12.482 & -1.554 \\ -1.554 & 14.951 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_3} = \begin{pmatrix} 0.081 & 0.068 \\ 0.068 & 0.008 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_4 = \mathbf{x}_3 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_3} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_3} = \begin{pmatrix} 1.170 \\ -0.083 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.081 & 0.068 \\ 0.068 & 0.008 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.791 \\ -1.241 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.035 \\ -0.013 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_4 = \begin{pmatrix} 1.035 \\ -0.013 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_4} = \begin{pmatrix} 0.296 \\ -0.163 \end{pmatrix} \text{ και } (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_4} = \begin{pmatrix} 8.856 & -0.215 \\ -0.215 & 12.570 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_4} = \begin{pmatrix} 0.113 & 0.002 \\ 0.002 & 0.080 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_5 = \mathbf{x}_4 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_4} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_4} = \begin{pmatrix} 1.035 \\ -0.013 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.113 & 0.002 \\ 0.002 & 0.080 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.296 \\ -0.163 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.001 \\ -0.001 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_5 = \begin{pmatrix} 1.002 \\ -0.001 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_5} = \begin{pmatrix} 0.016 \\ -0.012 \end{pmatrix} \text{ και } (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_5} = \begin{pmatrix} 8.048 & -0.016 \\ -0.016 & 12.032 \end{pmatrix} \Rightarrow (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_5} = \begin{pmatrix} 0.124 & 0 \\ 0 & 0.083 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}_6 = \mathbf{x}_5 - (\mathbf{H}^{-1})_{\mathbf{x}_5} (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_5} = \begin{pmatrix} 1.002 \\ -0.001 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0.124 & 0 \\ 0 & 0.083 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.016 \\ -0.012 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.000 \\ 0.000 \end{pmatrix}$$

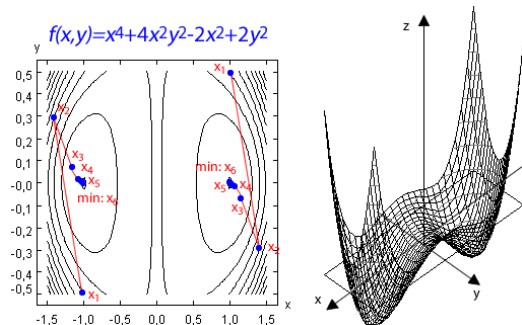
συνεπώς:

$$\mathbf{x}_6 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \mathbf{x}_{\min}, (\mathbf{G})_{\mathbf{x}_{\min}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, (\mathbf{H})_{\mathbf{x}_{\min}} = \begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 12 \end{pmatrix}$$

και έτσι η συνάρτηση έχει ελάχιστη τιμή $f(1,0)=-1$ στο σημείο $x_{\min}=1$ και $y_{\min}=0$. Το γεγονός μάλιστα ότι πρόκειται περί ελαχίστου πιστοποιείται από τις τιμές των ιδιοτιμών της *Hessian* που είναι όλες θετικές (η μήτρα *Hessian* στην περίπτωση αυτή είναι ήδη διαγωνοποιημένη με ιδιοτιμές 8 και 12).

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος *Newton-Raphson*, όπως και όλες οι μέθοδοι ελαχιστοποίησης, συγκλίνει στο στάσιμο σημείο που είναι πιο κοντά στο αρχικό σημείο εκκίνησης. Έτσι, αν εκκινήσουμε την ελαχιστοποίηση με αρχικές τιμές $x_1=-1$ και $y_1=-0.5$, η μέθοδος θα συγκλίνει στο σημείο $x_{\min}=-1$ και $y_{\min}=0$, όπου η συνάρτηση παρουσιάζει ένα δεύτερο ελάχιστο $f(-1,0)=-1$.

Η διαδικασία ελαχιστοποίησης της ενέργειας ενός μορίου προς εντοπισμό ενός στάσιμου σημείου συνοψίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.





Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της μεθόδου *Newton-Raphson* είναι το πλήθος των απαιτούμενων βημάτων, ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου η PES αποκλίνει από την δευτεροβάθμια συμπεριφορά, η μη εξασφάλιση σύγκλισης στο ελάχιστο και η ανάγκη υπολογισμού και αντιστροφής της *Hessian* σε κάθε βήμα. Στην προσπάθεια εξάλειψης των μειονεκτημάτων και μείωσης του υπολογιστικού χρόνου, έχουν αναπτυχθεί παραλλαγές της μεθόδου που θα συζητηθούν στη συνέχεια.

5.3.2 Παραλλαγές της μεθόδου *Newton-Raphson*

Στους σύγχρονους κβαντοχημικούς υπολογισμούς ή υπολογισμούς μοριακής μηχανικής εφαρμόζονται παραλλαγές της μεθόδου *Newton-Raphson* που καλούνται αλγόριθμοι ψευδο-*Newton-Raphson* (*quasi-Newton-Raphson*) με στόχο τη βελτίωση και επιτάχυνση της διαδικασίας βελτιστοποίησης.

Το εγγενές μειονέκτημα της μεθόδου *Newton-Raphson* προκύπτει από τη βασική παραδοχή ότι η PES ενός μορίου μπορεί να προσεγγισθεί, τουλάχιστον τοπικά, με δευτεροβάθμιες συναρτήσεις, γεγονός του γενικά απέχει από την πραγματικότητα. Κάτι τέτοιο όμως ισχύει μόνο τοπικά, δηλαδή κοντά στο σημείο \mathbf{x}_k στο οποίο υπολογίζονται οι κλίσεις και η *Hessian* ώστε να καθορισθεί το νέο σημείο \mathbf{x}_{k+1} του επαναληπτικού υπολογισμού. Έτσι, πολλές φορές το βήμα του υπολογισμού, $\Delta\mathbf{x} = |\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k+1}|$, είναι πολύ μεγάλο και το νέο σημείο δεν πλησιάζει το πραγματικό ελάχιστο καθώς είναι έξω από την περιοχή που ισχύει η δευτεροβάθμια προσέγγιση και καμιά φορά προς αντίθετη κατεύθυνση από αυτήν του ελάχιστου ή προς την περιοχή ενός μέγιστου. Τα προβλήματα αυτά διορθώνονται με την εισαγωγή ενός ορίου για το ελάχιστο βήμα που λέγεται *ακτίνα εμπιστοσύνης* (*trust radius*).

Ο υπολογισμός της *Hessian* είναι σχετικά εύκολος στους υπολογισμούς μοριακής μηχανικής καθώς είναι γνωστή η αναλυτική μορφή της συνάρτησης της ενέργειας. Αντίθετα, ο υπολογισμός και η αντιστροφή της *Hessian* σε κάθε βήμα της βελτιστοποίησης απαιτεί τεράστιους υπολογιστικούς χρόνους στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς της μοριακής δομής μορίων μετρίου ή μεγάλου μεγέθους. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί αλγόριθμοι στους οποίους η *Hessian* δεν υπολογίζεται επακριβώς σε κανένα βήμα υπολογισμού. Συγκεκριμένα, στο πρώτο βήμα (κύκλο) η *Hessian* υπολογίζεται σε ένα κατώτερο επίπεδο υπολογισμού (π.χ. με βάση τη μοριακή μηχανική ή ημιεμπειρικούς υπολογισμούς), ενώ σε κάθε επόμενο κύκλο η *Hessian* επικαιροποιείται με βάση αυτήν την *Hessian* και τις κλίσεις του προηγούμενου ή των προηγούμενων βημάτων. Οι χρήση των προσεγγιστικών αυτών *Hessian* είναι επιτυχής στις περισσότερες περιπτώσεις μορίων. Σε δύσκολες όμως περιπτώσεις βελτιστοποίησης συνηθίζεται ο υπολογισμός της ακριβούς *Hessian* στο πρώτο βήμα και να επικαιροποιείται στα επόμενα βήματα ή ακόμα και ο υπολογισμός των ακριβών *Hessian* σε όλους τους κύκλους υπολογισμού.

5.4 Κριτήρια σύγκλισης

Σε κάθε υπολογισμό βελτιστοποίησης τίθενται κάποια *κριτήρια σύγκλισης*, δηλαδή συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούν χαρακτηριστικά μεγέθη για να θεωρηθεί ότι η επαναληπτική διαδικασία συνέκλινε και πρέπει να τερματιστεί. Θεωρητικά η επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης της γεωμετρίας θεωρείται ότι συγκλίνει όταν οι πρώτες παράγωγοι της ενέργειας (*κλίσεις, gradients*) ως προς όλες τις μεταβλητές (συντεταγμένες) είναι μηδέν, $g_i = f'(x_i) = 0$, $i=1, \dots, 3N$. Στην πραγματικότητα όμως οι κλίσεις δεν εξισώνονται ποτέ με μηδέν αλλά τείνουν προς το

μηδέν. Έτσι, η επαναληπτική θεωρείται ότι συγκλίνει όταν οι κλίσεις είναι μικρότερες κατ' απόλυτη τιμή από έναν πολύ μικρό αριθμό (π.χ. 0.0001). Τα κριτήρια σύγκλισης που αφορούν τις κλίσεις είναι τα παρακάτω.

Μέγιστη κλίση (*maximum force*)

$$\max[g_i] < 0.0003, i = 1, \dots, 3N$$

Ρίζα των μέσων τετραγώνων (*root mean square force, RMS*)

$$|G| = \sqrt{(g_1^2 + \dots + g_{3N}^2) / 3N} < 0.0003$$

Μια άλλη ομάδα κριτηρίων αφορά το βήμα των επαναληπτικών κύκλων, δηλαδή τη διαφορά μιας γεωμετρίας \mathbf{x}_{k+1} από την προηγούμενη \mathbf{x}_k . Είναι προφανές ότι αν η διαφορά αυτή είναι πολύ μικρή ο υπολογισμός έχει συγκλίνει σε μια γεωμετρία. Η διαφορά των δύο γεωμετριών εκτιμάται με τις διαφορές των $3N$ συντεταγμένων, δηλαδή των μετατοπίσεων των ατόμων. Τα κριτήρια σύγκλισης που αφορούν τις μετατοπίσεις είναι τα παρακάτω.

Μέγιστη μετατόπιση (*maximum displacement*):

$$\max[(x_i)_{k+1} - (x_i)_k] < 0.002, i = 1, \dots, 3N$$

Ρίζα των μέσων τετραγώνων (*root mean square force, RMS*)

$$|R| = \sqrt{\{[(x_i)_{k+1} - (x_i)_k]^2 + \dots + [(x_{3N})_{k+1} - (x_{3N})_k]^2\} / 3N} < 0.001$$

5.5 Χαρακτηρισμός βελτιστοποιημένης γεωμετρίας ως ελάχιστου, μέγιστου ή σημείου καμπής ανώτερης τάξης.

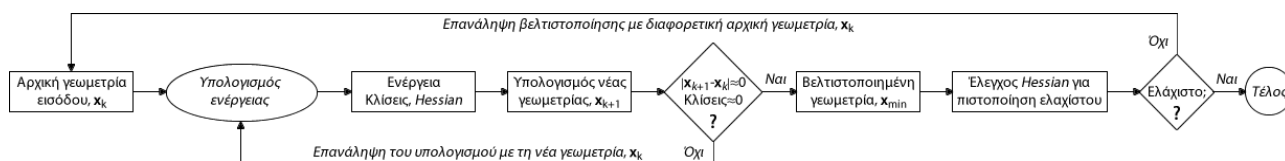
Μετά από κάθε βελτιστοποίηση γεωμετρίας πρέπει να διαπιστωθεί ότι η γεωμετρία αυτή αποτελεί πράγματι ένα ελάχιστο στην PES του μορίου. Όπως είδαμε στην παράγραφο 5.5, ο χαρακτηρισμός μιας βελτιστοποιημένης γεωμετρίας, δηλαδή ενός στάσιμου σημείου στην PES του μορίου, βασίζεται στο πρόσημο των ιδιοτιμών της *Hessian*. Σημειώνεται ότι, αν η βελτιστοποίηση γίνει με βάση τις $3N$ συντεταγμένες των ατόμων, η *Hessian* έχει διαστάσεις $3N \times 3N$. Έτσι, από τις ιδιοτιμές που προκύπτουν οι 6 (5 για γραμμικά μόρια) είναι μηδενικές και αντιστοιχούν στους μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου. Στα ελάχιστα όλες οι $3N-6$ ($3N-5$ για γραμμικά μόρια) ιδιοτιμές είναι θετικές, ενώ στα μέγιστα αρνητικές. Οι μεταβατικές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από μία μόνο αρνητική ιδιοτιμή, ενώ περισσότερες από μία αρνητικές ιδιοτιμές χαρακτηρίζουν σημεία καμπής ανώτερης τάξης που δεν έχουν χημικό ενδιαφέρον.

Για τον χαρακτηρισμό της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας πρέπει να χρησιμοποιηθεί η ακριβής *Hessian* και όχι η επικαιροποιημένη του τελευταίου κύκλου της ελαχιστοποίησης. Έτσι, μετά από κάθε βελτιστοποίηση πρέπει να ακολουθήσει ένας υπολογισμός της *Hessian*. Στην πράξη εκτελείται ένας υπολογισμός των συχνότητων δόνησης που εμπεριέχει τον υπολογισμό της *Hessian*. Επειδή όμως, όπως θα δούμε στη συνέχεια, οι συχνότητες εξαρτώνται από την τετραγωνική ρίζα των ιδιοτιμών της *Hessian* και συνεπώς μια αρνητική ιδιοτιμή οδηγεί σε μια μιγαδική συχνότητα, οι κανόνες χαρακτηρισμού της βελτιστοποιημένης γεωμετρίας επαναδιατυπώνονται όπως παρακάτω.

- ✓ Αν όλες οι συχνότητες είναι πραγματικές, το στάσιμο σημείο χαρακτηρίζεται ως ελάχιστο.
- ✓ Αν όλες οι συχνότητες είναι μιγαδικές, το στάσιμο σημείο χαρακτηρίζεται ως μέγιστο.
- ✓ Αν μία συχνότητα είναι μιγαδική και οι υπόλοιπες πραγματικές, το στάσιμο σημείο χαρακτηρίζεται ως σημείο καμπής πρώτης τάξης.

✓ Αν περισσότερες της μιας συχνότητες, έστω m , είναι μιγαδικές, το στάσιμο σημείο χαρακτηρίζεται ως σημείο καμψής ανώτερης τάξης (m τάξης).

Έτσι, η διαδικασία βελτιστοποίησης της γεωμετρίας ενός μορίου προς εντοπισμό ενός ελαχίστου στην PES συνοψίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



5.6 Βελτιστοποίηση προς εντοπισμό μεταβατικών καταστάσεων

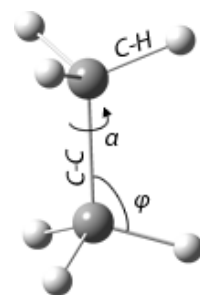
Πολλές φορές, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις μελέτης μηχανισμού αντιδράσεων ή αλληλομετατροπή μοριακών διαμορφώσεων (ισομερείωσης) απαιτείται ο εντοπισμός μεταβατικών καταστάσεων. Στις περιπτώσεις αυτές η ενέργεια του μορίου ελαχιστοποιείται ως προς όλες τις κατευθύνσεις και μεγιστοποιείται μόνο ως προς μία, η οποία μάλιστα συχνά δεν είναι γνωστή. Κατά τη βελτιστοποίηση μεταβατικών καταστάσεων εφαρμόζονται κατάλληλα διαμορφωμένοι αλγόριθμοι ψεύδο-Newton-Raphson που εξασφαλίζουν τη σύγκλιση προς ένα σημείο καμψής πρώτης τάξης.

Η επιτυχία του εντοπισμού μιας μεταβατικής κατάστασης εξαρτάται από την αρχική γεωμετρία (υπόθεση), η οποία συνήθως δομείται με βάση την χημική διαίσθησή μας. Έχουν όμως αναπτυχθεί και ειδικοί αλγόριθμοι οι οποίοι, με αρχικά δεδομένα τις γεωμετρίες των αντιδρώντων και των προϊόντων, δομούν την αρχική γεωμετρία και προχωρούν προς βελτιστοποίηση προς την μεταβατική κατάσταση. Τέλος, εφαρμόζονται και αλγόριθμοι όπου η βελτιστοποίηση προς την μεταβατική κατάσταση χρησιμοποιεί ως αρχικά δεδομένα τις γεωμετρίες των αντιδρώντων και προϊόντων και μια αρχική γεωμετρία (υπόθεση) για τη μεταβατική κατάσταση. Σε κάθε περίπτωση η βελτιστοποίηση μιας μεταβατικής κατάστασης είναι πολύ πιο δύσκολη από τη βελτιστοποίηση προς ένα ελάχιστο. Τέλος, επισημαίνεται ότι και σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να ακολουθηθεί ένας υπολογισμός της *Hessian* (υπολογισμός συχνότητων), ώστε να πιστοποιηθεί ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι πράγματι μεταβατική κατάσταση (μία αρνητική ιδιοτιμή της *Hessian*, ή μια μιγαδική συχνότητα).

5.7 Μερική βελτιστοποίηση γεωμετρίας (πάγωμα συντεταγμένων)

Κατά την πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας υπολογίζονται οι βέλτιστες τιμές όλων των $3N-6$ εσωτερικών συντεταγμένων που καθορίζουν τη γεωμετρία του ελαχίστου ή της μεταβατικής κατάστασης. Σε πολλές μελέτες όμως απαιτείται η βελτιστοποίηση μερικών μόνων εσωτερικών συντεταγμένων, δηλαδή μια μερική βελτιστοποίηση. Σε αυτήν ένας αριθμός M εσωτερικών συντεταγμένων βελτιστοποιείται και οι υπόλοιπες παραμένουν σταθερές (παγωμένες). Οι αλγόριθμοι που εφαρμόζονται είναι αυτοί της πλήρους βελτιστοποίησης με κατάλληλες μετατροπές.

Ένα απλό παράδειγμα μερικής βελτιστοποίησης είναι η μελέτη της εσωτερικής περιστροφής του αιθανίου περί τον δεσμό C-C. Μέτρο της περιστροφής είναι η διεδρη γωνία α (H-C-C-H). Η εκλειπτική διαμόρφωση αντιστοιχεί στη γωνία $\alpha=0^\circ$ και η διαβαθμισμένη σε γωνία $\alpha=60^\circ$. Σε μια μερική βελτιστοποίηση μπορεί να βελτιστοποιηθεί η γωνία α , ενώ οι υπόλοιπες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη C-C και C-H, γωνία φ), παραμένουν σταθερές. Ενδεικτικά αποτελέσματα μιας τέτοιας βελτιστοποίησης στο επίπεδο HF/3-21G είναι τα παρακάτω.



Αρχική γεωμετρία	Μερικώς βελτιστ. γεωμετρία
<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=45.0^\circ$	<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=60.0^\circ$
<u>Σταθερές</u> $\varphi =109.5^\circ$	<u>Σταθερές</u> $\varphi =109.5^\circ$
C-C=1.54Å	C-C=1.54Å
C-H=1.07 Å	C-H=1.07Å
	E=-78.7926155575

Μια διαφορετική μερική βελτιστοποίηση είναι αυτή όπου βελτιστοποιούνται η γωνία α και το μήκος δεσμού C-C ενώ οι υπόλοιπες γεωμετρικές παράμετροι (μήκη C-C και C-H, γωνία φ), παραμένουν σταθερές. Τα ενδεικτικά αποτελέσματα μιας τέτοιας βελτιστοποίησης στο επίπεδο HF/3-21G είναι τα παρακάτω, από όπου προκύπτει ότι η βελτιστοποίηση μιας ακόμα εσωτερικής συντεταγμένης οδηγεί σε μείωση της υπολογιζόμενης ενέργειας.

Αρχική γεωμετρία	Μερικώς βελτιστ. γεωμετρία
<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=45.0^\circ$	<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=60.0^\circ$
C-C=1.54Å	C-C=1.554Å
<u>Σταθερές</u> $\varphi =109.5^\circ$	<u>Σταθερές</u> $\varphi =109.5^\circ$
C-H=1.07°	C-H=1.07Å
	E=-78.7927232041

Τέλος, σημειώνεται ότι οι παραπάνω βελτιστοποιημένες δομές δεν αποτελούν πραγματικά ελάχιστα στην PES του μορίου, καθόσον μερικές εσωτερικές συντεταγμένες δεν έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως (μήκη C-C, C-H και γωνία φ στην πρώτη περίπτωση και μήκος C-C και γωνία φ στη δεύτερη). Τα αποτελέσματα μιας πλήρους βελτιστοποίησης στο επίπεδο HF/3-21G είναι τα παρακάτω.

Αρχική γεωμετρία	Πλήρως βελτιστ. γεωμετρία
<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=45.0^\circ$	<u>Μεταβλητές</u> $\alpha=60.0^\circ$
$\varphi =109.5^\circ$	$\varphi =109.5^\circ$
C-C=1.54Å	C-C=1.54Å
C-H=1.07 Å	C-H=1.07Å
	E=-78.7939479105

Είναι χαρακτηριστικό ότι η ενέργεια της πλήρως βελτιστοποιημένης γεωμετρίας είναι σαφώς χαμηλότερη από αυτήν των μερικώς βελτιστοποιημένων.

5.8 Σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας

Κατά τη μελέτη μηχανισμών αντιδράσεων ή ισομερειώσεων πολλές φορές είναι χρήσιμη η μελέτη της εξάρτησης της ενέργειας ενός μοριακού συστήματος από μια ή περισσότερες εσωτερικές συντεταγμένες. Έτσι, στην περίπτωση του αιθανίου ενδιαφέρει η εξάρτηση της ενέργειας από τη διεδρη γωνία α (H-C-C-H), δηλαδή ο υπολογισμός της ενέργειας για μια σειρά τιμών των γεωμετρικών παραμέτρων. Οι διαδικασία αυτή καλείται *σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (PES scan)*. Για τη μελέτη αυτή ακολουθούνται δύο προσεγγίσεις.

α) Εκτελείται μια σειρά υπολογισμών μερικής βελτιστοποίησης σε κάθε μια από τις οποίες μία ή περισσότερες γεωμετρικές παράμετροι (π.χ. η γωνία α) διατηρείται σταθερή ενώ όλες οι άλλες βελτιστοποιούνται. Σε κάθε μερική βελτιστοποίηση η σταθερή παράμετρος τίθεται ίση με μια νέα τιμή και έτσι, στο τέλος των υπολογισμών προκύπτει η ενέργεια του μορίου για όλη τη σειρά τιμών της υπό μελέτη παραμέτρου. Η διαδικασία αυτή καλείται *σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (relaxed PES scan)*, με την έννοια ότι όλες οι γεωμετρικές παράμετροι, εκτός των υπό σάρωση, αφήνονται να βελτιστοποιηθούν.

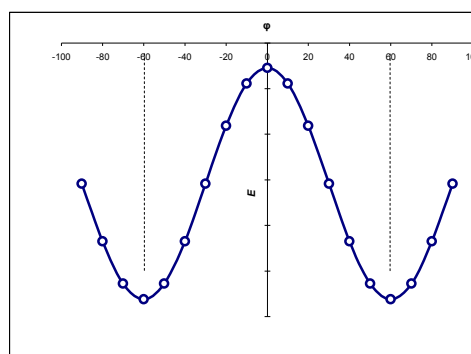
β) Εκτελείται μια σειρά υπολογισμών απλού σημείου σε μια σειρά γεωμετρίας. Σε κάθε γεωμετρία η προς σάρωση παράμετρος μεταβάλλεται με ένα σταθερό βήμα (π.χ. η γωνία α), ενώ όλες οι άλλες διατηρούνται σταθερές. Η διαδικασία αυτή καλείται *σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (non relaxed PES scan)*, με την έννοια ότι όλες οι γεωμετρικές παράμετροι, εκτός των υπό σάρωση, κρατούνται σταθερές και δε βελτιστοποιούνται.

Από τα ενδεικτικά αποτελέσματα μιας σάρωσης χωρίς χαλάρωση στο επίπεδο HF/3-21G σε ότι αφορά την εσωτερική γωνία περιστροφής α που δίνονται παρακάτω, φαίνεται καθαρά η σταθερότητα της διαβαθμισμένης δομής ($\alpha = \pm 60^\circ$) σε σχέση με αυτήν της εκλειπτικής ($\alpha = 0^\circ$).

Υπολογισμός σάρωσης χωρίς χαλάρωση

Παράμετρος προς σάρωση
 $\alpha = \text{από } 90^\circ \text{ έως } -90^\circ \text{ με βήμα } 10^\circ$

Υπόλοιπες παράμετροι
(σταθερές)
 $\varphi = 109.5^\circ$
 $C-C = 1.54 \text{ \AA}$
 $C-H = 1.07 \text{ \AA}$



5.9 Βελτιστοποίηση γεωμετρίας και συμμετρία

Σε όλους τους υπολογισμούς της μοριακής δομής η συμμετρία του μορίου διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο. Κατά τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων στους κβαντοχημικούς τυπολογισμούς, την κατάστρωση των διαφόρων μητρών, των κλίσεων και της *Hessian* λαμβάνεται υπόψη η συμμετρία ώστε ποσότητες που αντιστοιχούν σε συμμετρικά ισοδύναμα άτομα να μην επανυπολογίζονται για κάθε άτομο. Η συμμετρία του μορίου ενυπάρχει επίσης στα αποτελέσματα του υπολογισμού. Κάθε μοριακό τροχιακό που υπολογίζεται, κάθε συχνότητα δόνησης, κ.α. συμπεριφέρεται ως ένα από τα βασικά πρότυπα συμμετρίας της ομάδας σημείου του μορίου. Οι υπολογιζόμενες ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα ισοδύναμα άτομα είναι ίσες, όπως και οι τάξεις δεσμού μεταξύ ισοδύναμων ατόμων.

Σε όλα τα προγράμματα υπολογισμών η συμμετρία του μορίου καθορίζεται από τη γεωμετρία που εισάγεται στα δεδομένα του υπολογισμού, καθώς ειδικοί αλγόριθμοι εντοπίζουν τα ισοδύναμα άτομα στη γεωμετρία που εισάγεται και τελικά την ομάδα σημείου στην οποία ανήκει το μόριο.

Η συμμετρία έχει ιδιαίτερη σημασία κατά τη βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας καθώς, σε κάθε βήμα της βελτιστοποίησης η συμμετρία του μορίου είναι αυτή της αρχικής γεωμετρίας. Συνεπώς, η ομάδα σημείου του μορίου κατά τη βελτιστοποίηση δεν αλλάζει. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία και πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη. Έτσι, δεν πρέπει να περιμένουμε μια βελτιστοποίηση να συγκλίνει σε ένα ελάχιστο που έχει συμμετρία χαμηλότερη από την αρχική, ακόμα και αν αυτό είναι ένα πραγματικό ελάχιστο.

Για παράδειγμα, η πλήρης βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του αιθανίου με αρχική γεωμετρία ομάδας σημείου D_{3h} ($\alpha = 0.0^\circ$), οδηγεί σε μια βέλτιστη γεωμετρία, ομάδας σημείου επίσης D_{3h} , που αντιστοιχεί στη εκλειπτική διαμόρφωση του μορίου και αποτελεί μεταβατική κατάσταση στην PES του μορίου.

Αρχική γεωμετρία: D_{3h}	Πλήρως βελτιστ. γεωμετρία: D_{3h}
<u>Μεταβλητές</u>	<u>Μεταβλητές</u>
$\alpha=0.0^\circ$	$\alpha=0.0^\circ$
$\varphi=109.5^\circ$	$\varphi=109.5^\circ$
C-C=1.54Å	C-C=1.54Å
C-H=1.07 Å	C-H=1.07Å
	E=-78.7895652143
	Μία μιγαδική συχνότητα

Αντίθετα, όπως είδαμε στην παράγραφο 5.5, η παρακάτω πλήρης βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του αιθανίου με αρχική γεωμετρία ομάδας σημείου D_{3d} ($\alpha=45^\circ$), οδηγεί σε μια βέλτιστη γεωμετρία με χαμηλότερη ενέργεια, ομάδας σημείου επίσης D_{3d} , που αντιστοιχεί στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου και αποτελεί ένα πραγματικό ελάχιστο στην PES.

Αρχική γεωμετρία: D_{3d}	Πλήρως βελτιστ. γεωμετρία: D_{3d}
<u>Μεταβλητές</u>	<u>Μεταβλητές</u>
$\alpha=45.0^\circ$	$\alpha=60.0^\circ$
$\varphi=109.5^\circ$	$\varphi=109.5^\circ$
C-C=1.54Å	C-C=1.54Å
C-H=1.07 Å	C-H=1.07Å
	E=-78.7939479105
	Καμία μιγαδική συχνότητα

Τέλος, η πλήρης βελτιστοποίηση του μορίου της αμμωνίας, NH_3 , με αρχική γεωμετρία ομάδας σημείου D_{3h} (επίπεδη τριγωνική δομή), οδηγεί σε μια βέλτιστη γεωμετρία, ομάδας σημείου επίσης D_{3h} , που αντιστοιχεί σε μια επίπεδη μεταβατική κατάσταση, ενώ η πλήρης βελτιστοποίηση με αρχική γεωμετρία ομάδας σημείου C_{3v} (πυραμιδική δομή), οδηγεί σε μια βέλτιστη πυραμιδική γεωμετρία, ομάδας σημείου επίσης C_{3v} , που αντιστοιχεί στο πραγματικό ελάχιστο στην PES.

Τέλος, επισημαίνεται ότι η συμμετρία του μορίου καθορίζει και το πλήθος των γεωμετρικών παραμέτρων που βελτιστοποιούνται σε κάθε υπολογισμό ή με άλλα λόγια τους πραγματικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου, οι οποίοι είναι συνήθως λιγότεροι από $3N-6$. Για παράδειγμα, ενώ οι βαθμοί ελευθερίας του αιθανίου είναι $3N-6=18$, οι μεταβλητές (βαθμοί ελευθερίας) που βελτιστοποιούνται στην ελλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου με συμμετρία D_{3h} ($\alpha=0.0^\circ$) είναι μόλις 3, δηλαδή μία γωνία H-C-C, φ , εφόσον όλες οι γωνίες H-C-C τίθενται λόγω συμμετρίας ίσες, ένα μήκος δεσμού C-C και ένα μήκος δεσμού C-H, εφόσον όλα τα μήκη C-H τίθενται ίσα. Στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση με συμμετρία D_{3d} οι μεταβλητές (βαθμοί ελευθερίας) που βελτιστοποιούνται είναι 4, δηλαδή η γωνία στροφής, α , μία γωνία H-C-C, φ , εφόσον όλες οι γωνίες H-C-C τίθενται λόγω συμμετρίας ίσες, ένα μήκος δεσμού C-C και ένα μήκος δεσμού C-H, εφόσον όλα τα μήκη C-H τίθενται ίσα..

6. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ

6.1 Ο υπολογισμός των συχνοτήτων και κανονικών τρόπων δόνησης

Οι κανονικοί τρόποι δόνησης ενός μορίου είναι μια σειρά από $3N-6$ ($3N-5$ για γραμμικά μόρια) συνδυασμένες και σύγχρονες κινήσεις των πυρήνων. Ο όρος “συνδυασμένες” αναφέρεται στο γεγονός ότι σε κάθε κανονικό τρόπο δόνησης όλοι οι πυρήνες μετατοπίζονται παλινδρομικά ως προς ένα σημείο, αλλά με διαφορετικά πλάτη. Ο όρος “σύγχρονες” αναφέρεται στο γεγονός ότι όλοι οι πυρήνες μετατοπίζονται εν φάση, δηλαδή περνούν από τα άκρα και τα μέσα σημεία του εύρους μετατόπισής τους την ίδια χρονική στιγμή.

Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης μπορεί να διεγερθεί ανεξάρτητα από τους άλλους και να δονηθεί με μια συγκεκριμένη ιδιοσυχνότητα. Οι ιδιοσυχνότητες αυτές δεν είναι τίποτα άλλο από τις θεμελιώδεις συχνότητες δόνησης του μορίου και η απορρόφηση ακτινοβολίας ίσης με τις ιδιοσυχνότητες αυτές παρατηρείται πειραματικά στη δονητική φασματοσκοπία.

Οι συχνότητες δόνησης και οι κανονικοί τρόποι δόνησης μπορούν να υπολογισθούν με βάση τη *Hessian*, \mathbf{H} , που υπολογίζεται για την βέλτιστη γεωμετρία του μορίου στη βάση των $3N$ καρτεσιανών συντεταγμένων των ατόμων του μορίου. Ο υπολογισμός βασίζεται στην προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή που υποθέτει ότι οι μοριακές δονήσεις είναι αρμονικές.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3N}^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & \cdots & h_{13N} \\ h_{21} & h_{22} & \cdots & h_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{3N1} & h_{3N2} & \cdots & h_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Προς τούτο η *Hessian* μετατρέπεται στην *μήτρα σταθερών δύναμης* (*force constant matrix*), \mathbf{F} , που είναι μια ισοδύναμη μήτρα στη βάση *συντεταγμένων με βαρύτητα μάζας* (*mass-weighted coordinates*), με τη χρήση της διαγώνιας μήτρας ατομικών μαζών, \mathbf{M} , που έχει τη μορφή:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & m_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & m_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

όπου m_{11} , m_{22} , m_{33} η ατομική μάζα του πρώτου ατόμου 1, m_1 , και m_{3N-2} , m_{3N-1} , m_{3N} η ατομική μάζα του τελευταίου ατόμου $3N$, m_{3N} .

Η μήτρα \mathbf{F} υπολογίζεται ως:

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{M}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_{11}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{m_{22}} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/\sqrt{m_{3N3N}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & \cdots & h_{13N} \\ h_{21} & h_{22} & \cdots & h_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{3N1} & h_{3N2} & \cdots & h_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_{11}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{m_{22}} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/\sqrt{m_{3N3N}} \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} h_{11}/m_{11} & h_{12}/\sqrt{m_{11}m_{12}} & \cdots & h_{13N}/\sqrt{m_{11}m_{13N}} \\ h_{21}/\sqrt{m_{22}m_{11}} & h_{22}/m_{11} & \cdots & h_{23N}/\sqrt{m_{22}m_{23N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{3N1}/\sqrt{m_{3N3N}m_{11}} & h_{3N2}/\sqrt{m_{3N3N}m_{22}} & \cdots & h_{3N3N}/m_{3N3N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{22} & \cdots & f_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{3N1} & f_{3N2} & \cdots & f_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Στη συνέχεια η μήτρα \mathbf{F} διαγωνοποιείται και προκύπτουν οι μήτρες ιδιοτιμών, $\mathbf{\Lambda}$, και ιδιοδιανυσμάτων, \mathbf{A} .

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{A} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_{3N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{13N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{3N1} & a_{3N2} & \cdots & a_{3N3N} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{22} & \cdots & f_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{3N1} & f_{3N2} & \cdots & f_{3N3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{13N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{3N1} & a_{3N2} & \cdots & a_{3N3N} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Οι πρώτες έξι ιδιοτιμές (διαγώνια στοιχεία της μήτρας $\mathbf{\Lambda}$) είναι μηδενικές, καθώς αντιστοιχούν στην περιστροφική και μεταφορική κίνηση του μορίου, ενώ από τις υπόλοιπες $3N-6$ ($3N-5$) ιδιοτιμές υπολογίζονται οι συχνοτήτες δόνησης με βάση τη σχέση:

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}, \quad i=1, \dots, 3N-6 \quad (3N-5) \quad (6.6)$$

Σημειώνεται ότι ο παραπάνω υπολογισμός των συχνοτήτων δόνησης βασίζεται στην προσέγγιση ότι οι δονήσεις των ατόμων είναι αρμονικές, γεγονός που δεν αληθεύει στην πράξη. Έτσι, η ακρίβεια υπολογισμού των συχνοτήτων δόνησης σε σχέση με τις πειραματικές συχνοτήτες εξαρτάται εκτός από την ποιότητα του επιπέδου υπολογισμού, αλλά και το βαθμό αναρμονικότητας των δονήσεων του μορίου.

Η χρήση των ατομικών μαζών κατά τον υπολογισμό έχει σαν αποτέλεσμα οι συχνοτήτες δόνησης να εξαρτώνται από τις μάζες που θα χρησιμοποιηθούν, δηλαδή από το ισότοπο του ατόμου που θα ληφθεί υπόψη. Άλλωστε είναι γνωστό ότι και οι πειραματικές συχνοτήτες δόνησης εξαρτώνται τα ισότοπα των ατόμων. Στα προγράμματα υπολογισμών χρησιμοποιούνται τα ισότοπα με τη μεγαλύτερη αναλογία στη φύση. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να ορισθούν διαφορετικά ισότοπα ώστε να μελετηθούν οι ισοτοπικές μετατοπίσεις των συχνοτήτων.

Κάθε στήλη, i , της μήτρας των ιδιοδιανυσμάτων, \mathbf{A} , που καλείται και *μήτρα πλάτων* (*amplitudes matrix*), περιγράφει τον κανονικό τρόπο δόνησης με συχνότητα ν_i και δίνει τα πλάτη δόνησης κατά τους τρεις καρτεσιανούς άξονες κάθε ατόμου για τον κανονικό τρόπο δόνησης. Έτσι, για τον κανονικό τρόπο δόνησης με συχνότητα ν_i , στη στήλη i της μήτρας \mathbf{A} τα στοιχεία (a_{1i}, a_{2i}, a_{3i}) είναι τα πλάτη δόνησης κατά τους καρτεσιανούς άξονες (x_i, y_i, z_i) του πρώτου ατόμου, τα στοιχεία (a_{4i}, a_{5i}, a_{6i}) είναι τα πλάτη δόνησης του δεύτερου ατόμου και τα στοιχεία $(a_{3Ni}, a_{3N}, a_{3Ni})$ είναι τα πλάτη δόνησης του τελευταίου ατόμου N .

Τέλος, σε έναν κανονικό τρόπο δόνησης μπορεί οι πυρήνες μιας ομάδας ατόμων, όπως για παράδειγμα τα άτομα C και O ενός καρβονυλίου σε μια καρβονυλική ένωση, να μετατοπίζονται (δονούνται) με μεγάλο πλάτος σε σχέση με τα άλλα και έτσι να φαίνεται ότι ο κανονικός τρόπος δόνησης εντοπίζεται σε αυτά. Οι συχνοτήτες αυτών των κανονικών τρόπων δόνησης αποτελούν τις χαρακτηριστικές συχνοτήτες, όπως η $\nu(\text{CO})$, που είναι ενδεικτικές της υπαρχής αυτών των ομάδων ατόμων ή χαρακτηριστικών ομάδων.

6.2 Η ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου

Σύμφωνα με την προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή η ενέργεια του χαμηλότερου επιπέδου δόνησης ενός κανονικού τρόπου δόνησης με συχνότητα ν_i είναι ίση με $h\nu_i/2$ και αποτελεί τη δονητική ενέργεια κανονικού τρόπου δόνησης αυτού στο απόλυτο μηδέν (0K).

Το άθροισμα των ενεργειών αυτών για όλους τους κανονικούς τρόπους δόνησης ενός μορίου,

$$ZPVE = \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (6.7)$$

είναι η εσωτερική δονητική ενέργεια του μορίου στο απόλυτο μηδέν και καλείται ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου (zero point vibrational energy, ZPVE).

Το μέγεθος αυτό πρέπει να προστεθεί στην υπολογιζόμενη ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου, E_{elec} , ώστε να προκύψει η ολική εσωτερική ενέργεια του μορίου, E_0 ,

$$E_0 = E_{elec} + ZPVE = E_{elec} + \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (6.8)$$

η οποία καλείται και διορθωμένη λόγω ZPVE ενέργεια.

Η διόρθωση λόγω ZPVE είναι πολύ σημαντική όταν μελετώνται μηχανισμοί αντιδράσεων ή ισομερειώσεις καθόσον τα αντιδρώντα και προϊόντα (ελάχιστα) και οι μεταβατικές καταστάσεις μπορεί να έχουν αραιά διαφορετικό ενεργειακό δονητικό περιεχόμενο, που πρέπει να ληφθεί υπόψη όταν μελετάμε τις ενεργειακές διαφορές που υπεισέρχονται στις χημικές αυτές μεταβολές.

6.3 Υπολογισμός θερμοχημικών δεδομένων

Ένας κβαντοχημικός υπολογισμός με υπολογισμό συχνοτήτων δίνει ως αποτέλεσμα την ολική ενέργεια του μορίου και διάφορα ενεργειακά μεγέθη που επιτρέπουν τον θερμοχημικό χαρακτηρισμό του μορίου. Έτσι, για το μόριο H_2 (με μήκος $H-H=0.72996\text{\AA}$) στο επίπεδο HF/6-31G η ολική ενέργεια είναι:

$$\text{Ηλεκτρονιακή ενέργεια: } E_{elec} \rightarrow H_2 : -1.12682782541 \text{ hartree}$$

Η ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου είναι η δονητική ενέργεια σε θερμοκρασία 0K και είναι:

$$\text{Ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου (ZPVE): } ZPVE \rightarrow H_2 : 0.010585 \text{ hartree}$$

και η διορθωμένη λόγω ZPVE ενέργεια:

$$\text{Εσωτερική ενέργεια στους 0K: } E_0 = E_{tot} + ZPVE \rightarrow H_2 : -1.116243 \text{ hartree}$$

Στη συνέχεια, επειδή οι παραπάνω ενέργειες αναφέρονται σε θερμοκρασία 0K, η ενέργεια διορθώνεται ώστε να αναφέρεται στους 298.15K. Προς τούτο υπολογίζεται η συμβολή στη διόρθωση των βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (el) και στην δονητική (vib), περιστροφική (rot) και μεταφορική ($trans$) κίνηση του μορίου.

$$\text{Θερμική διόρθωση (0-298): } E(0-298) = \delta E_{el} + \delta E_{vib} + \delta E_{rot} + \delta E_{trans}$$

$$\delta E_{el} = 0, \quad \delta E_{vib} = R \sum_i \frac{h\nu_i}{k_B} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-h\nu_i/k_B T} - 1} \right), \quad \delta E_{rot} = RT, \quad \delta E_{trans} = \frac{3}{2} RT \quad (6.9)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός, k_B η σταθερά Boltzmann και $\tilde{\nu}$ οι υπολογιζόμενες συχνότητες δόνησης. Η πρώτη διόρθωση αναφέρεται στη συμμετοχή των ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων. Η συμμετοχή όμως αυτή είναι ελάχιστη σε θερμοκρασία δωματίου και έτσι λαμβάνεται ίση με μηδέν. Η διόρθωση λόγω δόνησης υπολογίζεται με βάση τις υπολογιζόμενες συχνότητες δόνησης. Η διορθώσεις λόγω περιστροφής και μεταφοράς υπολογίζονται προσεγγιστικά ως RT και $3/2RT$ αντιστοίχως. Τελικά, η διορθωμένη στους 298.15K ενέργεια είναι:

$$\text{Ενέργεια στους } 298.15\text{K: } E_{298} = E_0 + E(0 - 298) \rightarrow \text{H}_2 : -1.113883 \text{ hartree}$$

Η ενθαλπία στους 298.15K προκύπτει από την εξίσωση:

$$\text{Ενθαλπία στους } 298.15\text{K: } H_{298} = E_{298} + RT \rightarrow \text{H}_2 : -1.112938 \text{ hartree}$$

Τέλος, η ελεύθερη ενέργεια *Gibbs* στους 298.15K προκύπτει από την εξίσωση:

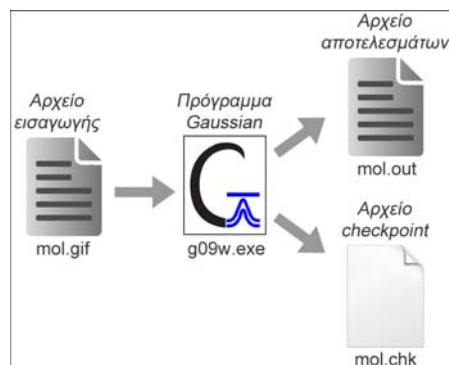
$$\text{Ελεύθερη ενέργεια } Gibbs \text{ στους } 298.15\text{K: } G_{298} = H_{298} + TS_{298} \rightarrow \text{H}_2 : -1.127698 \text{ hartree}$$

Όλα τα παραπάνω μεγέθη εμφανίζονται στα αποτελέσματα κάθε κβαντοχημικού υπολογισμού συχνότητων.

7. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΑΠΛΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ

7.1 Εισαγωγή στη χρήση του προγράμματος Gaussian

Για το σύνολο των παραδειγμάτων στις παρούσες σημειώσεις θα χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα *Gaussian09W* με το οποίο εκτελούνται τόσο κβαντοχημικοί υπολογισμοί διαφόρων επιπέδων όσο και υπολογισμοί μοριακής μηχανικής. Το εκτελέσιμο αρχείο του προγράμματος (έκδοση 2009) συνήθως υπάρχει στη θέση "C:/G09W/g09w.exe". Για κάθε υπολογισμό δημιουργείται ένα αρχείο κειμένου εισόδου (input) με επέκταση "*.gjf" (π.χ. mol.gjf), που περιέχει πληροφορίες για το είδος του υπολογισμού και τη γεωμετρία τού προς μελέτη μορίου. Το αρχείο αυτό εισάγεται στο πρόγραμμα *Gaussian09W* και κατά την εκτέλεση του υπολογισμού προκύπτει ένα αρχείο κειμένου εξόδου (output) με επέκταση "*.out" (π.χ. mol.out), συνήθως στον ίδιο φάκελο με το αρχείο εισόδου, που περιέχει τα αποτελέσματα του υπολογισμού. Κατά την εκτέλεση του υπολογισμού το πρόγραμμα δημιουργεί μια σειρά από προσωρινά (temporary) αρχεία, τα οποία μετά το τέλος του διαγράφονται αυτόματα. Αν στο αρχείο εισόδου υπάρχει η κατάλληλη οδηγία ένα από αυτά, το αρχείο Checkpoint, παραμένει στη θέση "C:/G09W/Scratch/" ή σε άλλη θέση που καθορίζεται από το χρήστη, με όνομα που καθορίζεται επίσης από το χρήστη και επέκταση "*.chk" (π.χ. mol.chk). Σε αυτό καταγράφονται όλα τα δεδομένα και αποτελέσματα κατά την πορεία του υπολογισμού και χρησιμοποιείται κυρίως για την επανεκκίνηση του υπολογισμού και για τη χρήση του από το πρόγραμμα *GaussView* για την οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων.



7.2 Η δομή του αρχείου εισόδου

Η δομή του αρχείου εισόδου για κάθε υπολογισμό με το πρόγραμμα Gaussian (π.χ. mol.gjf) δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Δομή αρχείου εισόδου (π.χ. mol.gjf)		
Τμήμα αρχείου	Παράδειγμα	Περιεχόμενο
Link0	%chk=mol.chk %mem=2000MB %nproc=4	Οδηγίες σχετικά με το αρχείο checkpoint και τα όρια των υπολογιστικών πόρων που θα χρησιμοποιηθούν (μνήμη, πλήθος επεξεργαστών, κ.λπ).
*Route	#p opt freq hf/3-21G pop=full	Λέξεις κλειδιά που καθορίζουν το είδος του υπολογισμού
*Κενή γραμμή		
*Τίτλοι	H-H (Zmat) opt HF/3-21G	Τίτλος του υπολογισμού
*Κενή γραμμή		
*Φορτίο και πολλαπλότητα	0 1	Φορτίο και πολλαπλότητα spin του μορίου
*Είδος ατόμων και γεωμετρία του μορίου	H H 1 HH	Καθορισμός όλων των ατόμων και της γεωμετρίας με τη μορφή καρτεσιανών συντεταγμένων, Z-matrix, ...
*Κενή γραμμή		
Τιμές μεταβλητών	HH 0.700	Αριθμητικές τιμές μεταβλητών
Κενή γραμμή		
Άλλα δεδομένα	...	Άλλα τυχόν απαιτούμενα δεδομένα

Τονίζεται ότι:

- Τα τμήματα και οι κενές σειρές που σημειώνονται με αστερίσκο "*" είναι υποχρεωτικά
- Κάθε σειρά των τμημάτων Link0 και Route πρέπει να αρχίζει με τα σύμβολα "%" και "#" αντιστοίχως
- Κάθε τμήμα, εκτός αυτού που αφορά φορτίο και πολλαπλότητα, μπορεί να καταλαμβάνει περισσότερες της μιας σειρές

- Το μέγιστο πλήθος χαρακτήρων κάθε σειράς είναι 80
- Η πολλαπλότητα spin είναι ίση με $2S+1$, όπου S είναι το συνολικό μορίου. Έτσι, η πολλαπλότητα ενός μορίου στο οποίο όλα τα ηλεκτρόνια έχουν ανά ζεύγος αντιπαράλληλο spin είναι απλή καθώς $S=0$ και $2S+1=1$. Η πολλαπλότητα αν υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο είναι διπλή καθώς $S=1/2$ και $2S+1=2$, η πολλαπλότητα αν υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με παράλληλο spin είναι τριπλή καθώς $S=1/2+1/2=1$ και $2S+1=3$.
- Για την εκτέλεση αρχικών τύπων υπολογισμών απαιτούνται επιπλέον δεδομένα και συνεπώς επιπλέον τμήματα στο αρχείο εισόδου.
- Αν το τμήμα Route αρχίζει από "#N" ή "#N" στο αρχείο αποτελεσμάτων καταγράφονται όλες οι απαραίτητες πληροφορίες και αποτελέσματα, αν αρχίζει από "#P" καταγράφονται επιπλέον πληροφορίες και αποτελέσματα, ενώ αν αρχίζει από "#T" καταγράφονται οι άκρως απαραίτητες πληροφορίες και αποτελέσματα.

7.3 Υπολογισμοί απλού σημείου μοριακής μηχανικής

Για την εκτέλεση ενός υπολογισμού μοριακής δυναμικής απλού σημείου στο πρόγραμμα *Gaussian09W* απαιτείται μόνο ο καθορισμός του πεδίου δυνάμεων που θα χρησιμοποιηθεί (τα καθολικά πεδία Dreiding ή UFF για όλα τα μόρια και το πεδίο AMBER για τα βιομόρια), το φορτίο, η πολλαπλότητα και η γεωμετρία του μορίου.

7.3.1 Η στερική ενέργεια του μορίου της μεθανάλης

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για τον υπολογισμό της στερικής ενέργειας μιας γεωμετρίας του μορίου της φορμαλδεύδης, $H_2C=O$, με βάση το πεδίο δυνάμεων Dreiding δίνεται παραπλευρώς (form_sp_dreid.gjf). Το σύμβολο "#p" εισάγεται ώστε να καταγραφούν στα αποτελέσματα οι τιμές όλων των όρων της στερικής ενέργειας. Σημειώνεται ότι κατά τη χρήση των πεδίων δυνάμεων Dreiding ή UFF δεν απαιτείται ο καθορισμός των ατομικών τύπων, καθώς αυτοί καθορίζονται αυτόματα από το πρόγραμμα. Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων form_sp_dreid.out) ενδιαφέρον παρουσιάζει το παρακάτω απόσπασμα όπου καταγράφεται η συμμετρία του μορίου (C_{2v}) και η *standard γεωμετρία* με βάση την οποία εκτελείται κάθε υπολογισμός με το *Gaussian09W* ανεξάρτητα με τη μέθοδο εισαγωγής της γεωμετρίας στο αρχείο εισαγωγής. Στη γεωμετρία αυτή το μόριο τοποθετείται στο σύστημα των καρτεσιανών συντεταγμένων με βάση τη συμμετρία του και με το κέντρο μάζας του να ταυτίζεται με την αρχή του συστήματος $[0, 0, 0]$.

Αρχείο εισόδου: form sp dreid.gjf				
#p dreiding				
Formaldehyde MM Dreiding FF				
0	1			
O	0.0000	0.6958	0.0000	
C	0.0000	-0.5625	0.0000	
H	0.9277	-1.0957	0.0000	
H	-0.9277	-1.0957	0.0000	

Αρχείο αποτελεσμάτων: form sp dreid.out						
.....						
Framework group C2V[C2(CO),SGV(H2)]						
Deg. of freedom 3						
Full point group C2V NOp 4						
Largest Abelian subgroup C2V NOp 4						
Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2						
Standard orientation:						

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)			
Number	Number	Type	X	Y	Z	

```

-----
      1      8      10081002      0.000000      0.000000      0.695800
      2      6      10061002      0.000000      0.000000     -0.562500
      3      1      10011000      0.000000      0.927700     -1.095700
      4      1      10011000      0.000000     -0.927700     -1.095700
-----
.....
Dreiding calculation of energy.
Energy per function type:
Direct non-bonded                      266.857731030
Non-bonded pair                        -266.857731030
Harmonic stretch II                    0.008778144
Harmonic bend II                        0.000001814
Energy per function class:
  Coulomb                               0.000000000
  Vanderwaals                           0.000000000
  Stretching                             0.008778144
  Bending                                0.000001814
Energy= 8.779957862E-03 NIter= 0.
.....
Normal termination of Gaussian 09 at Sat Mar 29 18:35:40 2014.

```

Στο τέλος του υπολογισμού καταγράφονται οι τιμές των διαφόρων ενεργειακών όρων της στερικτικής ενέργειας του μορίου και η ολική της τιμή (Energy=8.779957862E-03). Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα με το πεδίο UFF.

7.3.2 Η στερικτική ενέργεια του διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης

Για τον υπολογισμό της στερικτικής ενέργειας του διπεπτιδίου χρησιμοποιείται το εξειδικευμένο στα βιομόρια πεδίο δυνάμεων AMBER. Σε αυτό οι ατομικοί τύποι πρέπει να καθορίζονται αναλυτικά στο αρχείο εισόδου. Έτσι, για την κατάσταση του αρχείου εισόδου που δίνεται παρακάτω (leu-ala_sp_amber.gjf) χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα *GaussView*, το οποίο καθορίζει και τους ατομικούς τύπους.

```

Αρχείο εισόδου: leu-ala sp amber.gjf
#p amber

LEU-ALA dipeptide MM AMBER FF

0 1
N-N3-0.101000      0.00000000      0.00000000      0.00000000
H-H-0.214800      0.00000000      0.00000000      1.01000000
.....
O-O2--0.805500     -2.61925511      5.85835632     -0.05331545
O-O2--0.805500     -2.48148210      6.63062977      1.91392837

```

Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων leu-ala_sp_amber.out) καταγράφονται οι τιμές των διαφόρων ενεργειακών όρων της στερικτικής ενέργειας του μορίου και η ολική της τιμή (Energy=9.231450252E-02).

```

Αρχείο αποτελεσμάτων: form sp dreid.out
.....
AMBER calculation of energy.
Energy per function type:
Direct non-bonded                      1061.776897523
Non-bonded pair                        -1061.717091549
Harmonic stretch I                    0.016293194
Harmonic bend I                        0.007241638
Amber torsion                           0.008973696
Energy per function class:
  Coulomb                               -0.101499660
  Vanderwaals                           0.161305635
  Stretching                             0.016293194
  Bending                                0.007241638

```

```

Torsion          0.008973696
Energy=  9.231450252E-02 NIter=  0
.....
Normal termination of Gaussian 09 at Sat Mar 29 17:54:14 2014.

```

7.4 Κβαντοχημικοί υπολογισμοί απλού σημείου

Για την εκτέλεση ενός κβαντοχημικού υπολογισμού απλού σημείου στο πρόγραμμα *Gaussian09W* απαιτείται μόνο ο καθορισμός της μεθόδου και του συνόλου βάσης που θα χρησιμοποιηθεί, το φορτίο, η πολλαπλότητα και η γεωμετρία του μορίου.

7.4.1 Μελέτη του μορίου του νερού

Η κβαντοχημική μελέτη του μορίου του νερού σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία θα γίνει με τη μέθοδο HF, και τις μεθόδους ηλεκτρονιακής συσχέτισης MP4 και QCISD(D). Θα χρησιμοποιηθεί ένα μόνο αρχείο εισόδου που δίνεται παραπλεύρως (H2O_sp_all.gjf). Καταρχήν καθορίζεται στο τμήμα Link0 το όνομα του αρχείου Checkpoint που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια. Το σύμβολο "#p" εισάγεται ώστε να καταγραφούν στα αποτελέσματα λεπτομέρειες του υπολογισμού, ενώ η οδηγία pop=regular εισάγεται ώστε να καταγραφούν τα μοριακά τροχιακά. Το σύνολο βάσης είναι το 6-

```

Αρχείο εισόδου: H2O_sp_all.gjf
%chk=H2O.chk
#p MP4/6-311g(d,p) pop=regular
H2O MP4 6-311g(d,p)
0 1
O -0.00878398 0.00000000 -0.00620790
H 0.00620006 0.00000000 0.96054559
H 0.90751974 0.00000000 -0.31479227
--Link1--
%Chk=H2O
# QCISD(T)/6-311G(d,p) Geom=Check Guess=Read
H2O QCISD(T) 6-311g(d,p)
0 1

```

311G(d,p) και η μέθοδος είναι η MP4, κατά την εφαρμογή της οποίας εκτελούνται καταρχήν υπολογισμοί HF και MP2. Μετά την εισαγωγή φορτίου, πολλαπλότητας και γεωμετρίας και μια κενή γραμμή εισάγεται η σειρά --Link1-- που δηλώνει ότι αρχίζει η είσοδος δεδομένων για νέο υπολογισμό, όπου ορίζεται το ίδιο αρχείο Checkpoint και η μέθοδος QCISD(T). Η οδηγία Geom=Check δηλώνει ότι η γεωμετρία για το νέο υπολογισμό θα ληφθεί από το αρχείο Checkpoint και έτσι στη συνέχεια δίνεται μόνο το φορτίο και η πολλαπλότητα. Τέλος, η οδηγία Guess=Check δηλώνει ότι τα αρχικά μοριακά τροχιακά για τον υπολογισμό SCF στο νέο υπολογισμό θα ληφθούν επίσης από το αρχείο Checkpoint.

Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων H2O_sp_all.out) καταγράφονται καταρχήν το σύνολο βάση, η ανάλυσή του και η ενέργεια άπωσης μεταξύ των πυρήνων.

```

Standard basis: 6-311G(d,p) (5D, 7F)
.....
30 basis functions, 48 primitive gaussians, 31 cartesian basis functions
5 alpha electrons 5 beta electrons
nuclear repulsion energy 9.0958066818 Hartrees.

```

Στη συνέχεια καταστρώνονται τα αρχικά μοριακά τροχιακά για τον υπολογισμό SCF,

```

Initial guess orbital symmetries:
Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
Virtual (A1) (B2) (B2) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A2) (A1)
(B1) (B2) (B2) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (B2) (A1)
The electronic state of the initial guess is 1-A1.

```

και αρχίζει ο υπολογισμός SCF,

```

Closed shell SCF:

```

```

Cycle 10 Pass 1 IDiag 1:
E= -76.0453560233998 Delta-E= -0.0000000000001 Rises=F Damp=F

Cycle 11 Pass 1 IDiag 1:
E= -76,0453560233997 Delta-E= 0.0000000000000 Rises=F Damp=F

SCF Done: E (RHF) = -76.0453560234 A.U. after 11 cycles
Convgt = 0.8893D-09 -V/T = 2.0004

```

ο οποίος ολοκληρώνεται μετά από 11 κύκλους και προκύπτει η ενέργεια HF. Στη συνέχεια εκτελείται ο υπολογισμός MP2 και προκύπτει η αντίστοιχη ενέργεια.

```
E2 = -0.2176839030D+00 EUMP2 = -0.76263039926389D+02
```

Από τη εκτέλεση του υπολογισμού MP4 προκύπτει η ανρίστοιχη ενέργεια

```
E4 (SDTQ) = -0.79915701D-02 UMP4 (SDTQ) = -0.76275429202D+02
```

και στη συνέχεια καταγράφονται οι ενέργειες, οι συμμετρίες και οι κυματοσυναρτήσεις των μοριακών τροχιακών ως γραμμικοί συνδυασμοί των συναρτήσεων βάσης.

```

*****
Population analysis using the SCF density.
*****
Orbital symmetries:
Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
Virtual (A1) (B2) (B2) (A1) (A1) (B1) (B2) (A1) (A2) (A1)
(B1) (B2) (B2) (A1) (A1) (B2) (B1) (A2) (A1) (A1)
(B2) (B1) (A1) (B2) (A1)

The electronic state is 1-A1.
Alpha occ. eigenvalues -- -20.54473 -1.33391 -0.70708 -0.56355 -0.49779
Alpha virt. eigenvalues -- 0.14971 0.21552 0.56852 0.59795 1.00030
Alpha virt. eigenvalues -- 1.00471 1.10643 1.31327 1.50269 1.54179
Alpha virt. eigenvalues -- 1.73173 1.88978 2.25289 2.36114 2.61247
Alpha virt. eigenvalues -- 2.76703 3.47154 3.55362 3.69435 4.02894
Alpha virt. eigenvalues -- 4.23406 5.32614 5.71579 6.18929 51.54295

Molecular Orbital Coefficients:
          1          2          3          4          5
Eigenvalues -- (A1)--0 (A1)--0 (B2)--0 (A1)--0 (B1)--0
1 1 O 1S 0.55145 -0.11380 0.00000 -0.03688 0.00000
2 2S 0.47169 -0.19018 0.00000 -0.06267 0.00000
3 2PX 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.29214
4 2PY 0.00000 0.00000 0.22479 0.00000 0.00000
5 2PZ -0.00177 -0.03432 0.00000 0.25565 0.00000

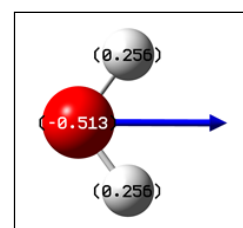
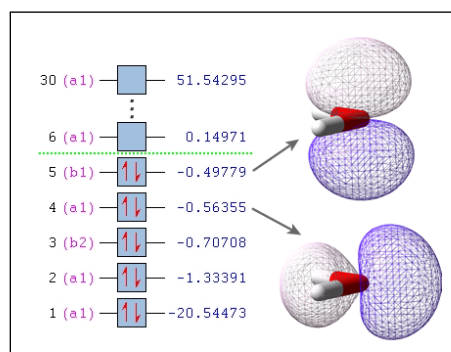
```

Από την ανάγνωση του αρχείου Checkpoint το πρόγραμμα GaussView μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οπτικοποίηση του διαγράμματος των MO, αλλά και οποιουδήποτε MO όπως φαίνεται παραπλεύρως. Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα της πληθυσμιακής ανάλυσης του Mulliken και συγκεκριμένα τα κλασματικά φορτία όλων των ατόμων, η τιμή της διπολικής ροπής και οι ανάλυσή της σε συνιστώσες κατά τους άξονες x, y και z, τα οποία μπορούν επίσης να οπτικοποιηθούν με το πρόγραμμα GaussView.

```

Mulliken atomic charges:
          1
1 O -0.512622
2 H 0.256311
3 H 0.256311
Sum of Mulliken atomic charges = 0.00000
.....
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= 0.0000 Y= .0000 Z= -2.1249 Tot= 2.1249

```



Ο πρώτος υπολογισμός ολοκληρώνεται και στη συνέχεια καταγράφονται τα αποτελέσματα του δεύτερου, όπου δηλώνεται ότι η γεωμετρία ελήφθη από το αρχείο Checkpoint.

```
H2O QCISD(T) 6-311g(d,p)
-----
Z-Matrix taken from the checkpoint file:
H2O.chk
```

και μετά τον υπολογισμό HF-SCF που είναι ο ίδιος με τον προηγούμενο ακολουθεί ο υπολογισμός QCISD(T) με αποτέλεσμα την αντίστοιχη ενέργεια.

```
QCISD(T) = -0.76275441822D+02
```

8. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

8.1. Βελτιστοποίηση γεωμετρίας με βάση υπολογισμούς μοριακής μηχανικής

8.1.1 Εισαγωγή

Στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα επιχειρείται η πλήρης βελτιστοποίηση μιας σειράς μορίων με βάση υπολογισμούς μοριακής μηχανικής. Η αρχική γεωμετρία των μορίων δομείται με τη χρήση του προγράμματος *GaussView* με βάση καρτεσιανές. Στα αρχεία εισόδου εκτός από τον ορισμό του πεδίου δυνάμεων υπάρχει και η λέξη κλειδί `opt`.

8.1.2 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του αιθανίου

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του διαβαθμισμένου αιθανίου με βάση το πεδίο δυνάμεων Dreiding δομείται στο πρόγραμμα *GaussView* και δίνεται παραπλεύρως. Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων `ethane_stag_opt_dreid.out`) καταγράφεται η πορεία της επαναληπτικής διαδικασίας βελτιστοποίησης και μετά το τέλος της η τελική στερική ενέργεια και η ανάλυσή της.

```
Αρχείο εισόδου: H2O_sp_all.gjf
-----
#p opt dreiding

H3C-CH3 staggered optimization

0 1
C-C_3 0.00000000 0.00000000 -0.76999997
H-H_ 0.00000000 1.00880580 -1.12666628
H-H_ -0.87365145 -0.50440290 -1.12666628
H-H_ 0.87365145 -0.50440290 -1.12666628
C-C_3 0.00000000 0.00000000 0.76999997
H-H_ -0.87365145 0.50440290 1.12666628
H-H_ -0.00000000 -1.00880580 1.12666628
H-H_ 0.87365145 0.50440290 1.12666628
```

```
Dreiding calculation of energy and first derivatives.
NRF= 0 NRA= 0 NVA= 8 HaveQM=F NVQ= 0
Convergence limit is 0.750E-04 MaxStp= 10000 StMxLn= 1.00D-04 StpMin= 1.00D-06.
Convergence criteria 0.00011250 0.00007500 0.00045000 0.00030000
Step NS ND Rises OKQ Scale Max. Force RMS Force Max. Disp. RMS Disp. Energy
1 0 0 F T 1.00D+00 0.01770936 0.00827771 0.01770936 0.00827771 0.0031743
2 0 0 F F 3.52D-01 0.01770936 0.00827771 0.00624106 0.00291720 0.0021355
.....
10 0 0 T F 3.89D-01 0.00007994 0.00004481 0.00031271 0.00016345 0.0015073
11 0 0 F T 8.91D+01 0.00000331 0.00000183 0.00029648 0.00016345 0.0015071
Energy per function type:
Direct non-bonded 513.406099919
Non-bonded pair -513.404714953
Harmonic stretch II 0.000045579
Harmonic bend II 0.000076511
Energy per function class:
Coulomb 0.000000000
Vanderwaals 0.001384966
Stretching 0.000045579
Bending 0.000076511
Energy= 1.507055654E-03 NIter= 0.
```

Τέλος, δίνεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία υπό τη μορφή καρτεσιανών συντεταγμένων.

Standard orientation:

```
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
```

1	6	10061003	0.000000	0.000000	0.769113
2	1	10011000	0.000000	1.025824	1.142105
3	1	10011000	0.888389	-0.512912	1.142105
4	1	10011000	-0.888389	-0.512912	1.142105
5	6	10061003	0.000000	0.000000	-0.769113
6	1	10011000	0.888389	0.512912	-1.142105
7	1	10011000	0.000000	-1.025824	-1.142105
8	1	10011000	-0.888389	0.512912	-1.142105

8.1.3 Η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου

Το αρχείο εισόδου (ethane_eclip_opt_dreid.out) για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του εκλειπτικού αιθανίου με βάση το πεδίο δυνάμεων Dreiding δομείται επίσης στο πρόγραμμα *GaussView*. Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων ethane_eclip_opt_dreid.out) καταγράφεται η τελική στερεική ενέργεια και η ανάλυσή της.

```

Convergence limit is 0.750E-04 MaxStp= 10000 StMxLn= 1.00D-04 StpMin= 1.00D-06.
Convergence criteria 0.00011250 0.00007500 0.00045000 0.00030000
Step  NS  ND Rises OKQ  Scale  Max. Force  RMS Force  Max. Disp.  RMS Disp.  Energy
  1   0   0   F   T  1.00D+00  0.01770936  0.00859908  0.01770936  0.00859908  0.0081929
  2   0   0   F   F  3.78D-01  0.01770936  0.00859908  0.00669946  0.00325304  0.0070590
.....
 10   0   0   T   F  3.13D-01  0.00005755  0.00003235  0.00022172  0.00011948  0.0061221
 11   0   0   F   T  4.64D+01  0.00000494  0.00000257  0.00023368  0.00011948  0.0061219
====
Energy per function type:
Direct non-bonded                511.050013913
Non-bonded pair                   -511.047504197
Harmonic stretch II              0.000136320
Harmonic bend II                  0.000288665
Dreiding torsion                  0.003187203
Energy per function class:
  Coulomb                          0.000000000
  Vanderwaals                      0.002509716
  Stretching                       0.000136320
  Bending                          0.000288665
  Torsion                          0.003187203
Energy= 6.121904234E-03 NIter= 0.

```

Η ενέργεια της εκλειπτικής διαμόρφωσης είναι μεγαλύτερη κατά 0,0046 au ή 2.9 kcal/mol. Ας σημειωθεί ότι η πειραματική διαφορά ενέργειας των δύο διαμορφωμένων είναι ταυτίζεται με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή.

8.1.4 Η γεωμετρία του διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης

Το αρχείο εισόδου (leu-ala_opt_amber.gjf) για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης με βάση το πεδίο δυνάμεων AMBER δομείται στο πρόγραμμα *GaussView*. Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων διπεπτιδίου λευκίνης - αλανίνης.out) καταγράφεται η τελική στερεική ενέργεια, η ανάλυσή της και η βελτιστοποιημένη γεωμετρία του μορίου.

```

Convergence limit is 0.750E-04 MaxStp= 10000 StMxLn= 1.00D-04 StpMin= 1.00D-06.
Convergence criteria 0.00011250 0.00007500 0.00045000 0.00030000
Step  NS  ND Rises OKQ  Scale  Max. Force  RMS Force  Max. Disp.  RMS Disp.  Energy
Energy  Flag
  1   0   0   F   T  1.00D+00  0.42656327  0.07454044  0.42656327  0.07454044  0.0923145
  2   0   0   F   F -4.03D-01  0.42656327  0.07454044  0.17197244  0.03005158  -0.0129123
619   0   0   F   F -2.46D-01  0.00007965  0.00002312  0.00013429  0.00003596  -0.1032326
620   0   0   F   T  2.14D+00  0.00006916  0.00001931  0.00040722  0.00011042  -0.1032326
====
Energy per function type:
Direct non-bonded                1072.207656170
Non-bonded pair                   -1072.322053938
Harmonic stretch I              0.000839219
Harmonic bend I                  0.006310188
Amber torsion                    0.003510191
Improper torsion                  0.000505594

```

```

Energy per function class:
  Coulomb          -0.119584195
  Vanderwaals      0.005186427
  Stretching       0.000839219
  Bending          0.006310188
  Torsion          0.003510191
  Out-of-plane     0.000505594
Energy= -0.103232576   NIter= 0.
.....
                        Standard orientation:
-----
Center   Atomic   Atomic   Coordinates (Angstroms)
Number   Number   Type      X           Y           Z
-----
      1       7    20001020   2.178014   2.426355   -0.631164
      2       1    20001029   2.262463   2.817452    0.299640
.....
     31       8    20001025   -1.912897  -1.529593   -1.038069
     32       8    20001025   -3.437517  -1.601710    0.596461

```

8.2. Βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας με βάση κβαντοχημικούς υπολογισμούς

8.2.1 Πλήρης βελτιστοποίηση με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες

8.2.1.1 Εισαγωγή

Στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα επιχειρείται η πλήρης βελτιστοποίηση μιας σειράς μορίων με το πρόγραμμα *Gaussian09W*. Η αρχική γεωμετρία των μορίων μπορεί να οριστεί με βάση καρτεσιανές συντεταγμένες ή τη Z-matrix. Ανεξάρτητα όμως του τρόπου ορισμού της αρχικής γεωμετρίας, εφόσον στο αρχείο εισόδου υπάρχει η λέξη κλειδί `opt` (χωρίς άλλη προσθήκη), η βελτιστοποίηση γίνεται με βάση πλεονάζουσες εσωτερικές συντεταγμένες, όπως μήκη δεσμών, $R(x,y)$, γωνίες δεσμών, $A(x,y,z)$, και διεδρες γωνίες, $D(x,y,z,v)$. Ο αριθμός και το είδος των πλεοναζουσών συντεταγμένων που θα χρησιμοποιηθούν σε κάθε υπολογισμό καθορίζεται από το πρόγραμμα.

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* ενός τέτοιου υπολογισμού για ένα μόριο (π.χ. MMM), που δίνεται στη συνέχεια, περιέχει τον ορισμό του αρχείου τύπου `chk`, όπου θα αποθηκευθεί σε δυαδική μορφή το σύνολο των αποτελεσμάτων (`%chk=...`), τον ορισμό της μεθόδου (`hf/3-21g`) και της λέξης κλειδί για την πλήρη βελτιστοποίηση (`opt`). Όπως σε όλες τις πλήρεις βελτιστοποιήσεις προστίθεται η λέξη κλειδί `freq` ώστε να υπολογισθούν και οι συχνότητες και να διαπιστωθεί ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι πράγματι ελάχιστο. Ακολουθεί ο τίτλος (`MMM ...`), το φορτίο και η πολλαπλότητα `spin` του μορίου (0 και 1 σε όλες τις περιπτώσεις) και τέλος η αρχική γεωμετρία του μορίου οριζόμενη με καρτεσιανές συντεταγμένες ή τη Z-matrix.

```

Αρχείο εισόδου: MMM cart full opt red freq.gjf (MMM Zmat full opt red freq)
%chk=MMM_cart_full_opt_red_freq.chk (%chk =MMM_Zmat_full_opt_red_freq.chk)
# hf/3-21g opt freq

MMM geom:Z-matrix full Opt:Redundant +Freq (MMM geom:Z-matrix full Opt:Redundant +Freq)
0 1
Ορισμός γεωμετρίας του μορίου MMM με καρτεσιανές συντεταγμένες (ή τη Z-matrix)

```

* Σε παρένθεση δίνονται τα στοιχεία στην περίπτωση που η γεωμετρία ορίζεται με τη Z-matrix.

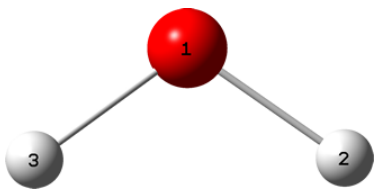
** Οι κενές γραμμές στα αρχεία εισόδου είναι απαραίτητες.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα δεδομένα εισόδου και τα αποτελέσματα μιας πλήρους βελτιστοποίησης γεωμετρίας των μορίων του νερού, H_2O , της αμμωνίας, NH_3 , (πυραμιδική και επίπεδη διαμόρφωση), της μεθανάλης, H_2CO , και του αιθανίου, CH_3CH_3 (εκλειπτική και διαβαθμισμένη διαμόρφωση).

8.2.1.2 Το μόριο του νερού

Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το μόριο H₂O δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

Αρχείο εισόδου: H2O_cart_full_opt_red_freq.gjf				
%chk=H2O_cart_full_opt_red_freq.chk				
# hf/3-21g opt freq				
H2O Cartesian Full Opt Redundant +Freq				
0 1				
O		-0.40369212	0.15527950	0.00528460
H		0.55630788	0.15527950	0.00528460
H		-0.72414671	1.06021533	0.00528460

Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

Αρχείο εισόδου: H2O_Zmat_full_opt_red_freq.gjf				
%chk=H2O_Zmat_full_opt_red_freq.chk				
# hf/3-21g opt freq				
H2O geom:Z-matrix full Opt:Redundant +Freq				
0 1				
O				
H		1	0.96000000	
H		1	0.96000000	2 109.5000032

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία H2O_cart_full_opt_red_freq.out και H2O_Zmat_full_opt_red_freq.out. Στα αποτελέσματα (όπως εμφανίζονται στο πρώτο αρχείο) ενδιαφέρον παρουσιάζει το παρακάτω απόσπασμα, όπου δηλώνεται ότι θα εκτελεσθεί υπολογισμός με τον αλγόριθμο Berny και καταγράφονται οι αρχικές παράμετροι, που δεν είναι τίποτα άλλο από τις πλεονάζουσες συντεταγμένες. Στην περίπτωση του τριατομικού μορίου H₂O, οι προς βελτιστοποίηση γεωμετρικοί παράμετροι είναι τα δύο μήκη δεσμού O-H και η γωνία H-O-H, έτσι σε αυτήν την περίπτωση οι πλεονάζουσες συντεταγμένες ισούνται με αυτές της Z-matrix και είναι 3X3-6=3. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

Berny optimization.				
Initialization pass.				

! Initial Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!

! R1	R(1,2)	0.96	estimate D2E/DX2	!
! R2	R(1,3)	0.96	estimate D2E/DX2	!
! A1	A(2,1,3)	109.5	estimate D2E/DX2	!

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου C_{2v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (2 αντί 3X3-6=3) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	2			
Full point group		C2V	NOp	4

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι ο προσανατολισμός του μορίου στο τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα δεν είναι πάντα αυτός που εισάγεται με καρτεσιανές ή εσωτερικές συντεταγμένες (*Input Orientation*), αλλά αυτός που επιβάλλεται από τη συμμετρία του μορίου στον οποίο το κέντρο των καρτεσιανών αξόνων ταυτίζεται με το κέντρο

μάζας του μορίου, ο κύριος άξονας συμμετρίας ταυτίζεται με τον άξονα z , κ.λ.π. Ο προσανατολισμός αυτός καλείται *πρότυπος προσανατολισμός* (Standard Orientation). Έτσι μετά την εύρεση και περιγραφή της συμμετρίας του μορίου εμφανίζονται οι καρτεσιανές συντεταγμένες του πρότυπου προσανατολισμού.

Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	8	0	0.000000	0.000000	0.110812	
2	1	0	0.000000	0.783976	-0.443248	
3	1	0	0.000000	-0.783976	-0.443248	

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

Maximum Force	0.000242	0.000450	YES			
RMS Force	0.000223	0.000300	YES			
Maximum Displacement	0.000673	0.001800	YES			
RMS Displacement	0.000627	0.001200	YES			
Predicted change in Energy=-1.643169D-07						
Optimization completed.						
-- Stationary point found.						
! Optimized Parameters !						
! (Angstroms and Degrees) !						
! Name	Definition	Value	Derivative Info.			
! R1	R(1,2)	0.9669	-DE/DX = -0.0002			
! R2	R(1,3)	0.9669	-DE/DX = -0.0002			
! A1	A(2,1,3)	107.724	-DE/DX = -0.0002			
.....						
Standard orientation:						
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)			
			X	Y	Z	
1	8	0	0.000000	0.000000	0.114039	
2	1	0	0.000000	0.780843	-0.456155	
3	1	0	0.000000	-0.780843	-0.456155	

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

SCF Done: E(RHF) = -75.5859595965 A.U. after 8 cycles

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

Normal termination of Gaussian 09 at Wed Mar 13 13:38:44 2013.

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού freq στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου, την οποία το πρόγραμμα διαβάζει, μαζί με το φορτίο και την πολλαπλότητα του μορίου, από το αρχείο H2O_full_Cart_red_freq.chk (H2O_full_Zmat_red_freq.chk).

Redundant internal coordinates taken from checkpoint file:

H2O_full_Cart_red_freq.chk

Charge = 0 Multiplicity = 1

O,0,-0.4099000214,0.1464955227,0.0052846

H,0,0.5568534654,0.1614795625,0.0052846

H,0,-0.7184843934,1.0627992449,0.0052846

Από τον υπολογισμό προκύπτουν οι τρεις συχνότητες (3x3-6=3) στο παρακάτω απόσπασμα, Harmonic frequencies (cm**⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering

.....	1	2	3
	A1	A1	B2
Frequencies --	1799.2006	3809.3891	3943.2818

Όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

Τέλος, ο υπολογισμός των τριών συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

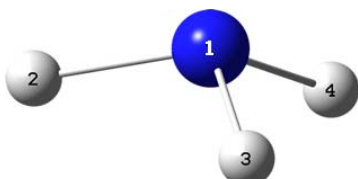
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Mar 13 13:38:46 2013.

8.2.1.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας (ελάχιστο)

Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το μόριο NH₃ στην πυραμιδική γεωμετρία του δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

Αρχείο εισόδου: NH3_pyr_cart_full_opt_red_freq.gjf			
%chk=NH3_pyr_cart_full_opt_red_freq.chk			
# hf/3-21g opt freq			
NH3 pyramidal Cartesian Full Opt Redundant +Freq			
0 1			
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	0.00000000	1.00000000
H	0.94280902	0.00000000	-0.33333339
H	-0.47140459	-0.81649656	-0.33333328



Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

Αρχείο εισόδου: NH3_pyr_Zmat_full_opt_red_freq.gjf					
%chk=NH3_pyr_Zmat_full_opt_red_freq.chk					
# hf/3-21g opt freq					
NH3 pyramidal Z-matrix Full Opt Redundant +Freq					
0 1					
N					
H	1	1.0			
H	1	1.0	2	109.4712241	
H	1	1.0	3	109.4712241	2 -120.0

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία NH3_pyr_cart_full_opt_red_freq.out και NH3_pyr_Zmat_full_opt_red_freq.out. Στην περίπτωση του τετρατομικού μορίου NH₃, οι προς βελτιστοποίηση πλεονάζουσες συντεταγμένες είναι επτά (7), δηλαδή περισσότερες από 3x4-6=6. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

Berny optimization.			
Initialization pass.			

	!	Initial Parameters	!
	!	(Angstroms and Degrees)	!

!	Name	Definition	Value Derivative Info.
!	R1	R(1,2)	1.0 estimate D2E/DX2
!	R2	R(1,3)	1.0 estimate D2E/DX2
!	R3	R(1,4)	1.0 estimate D2E/DX2
!	A1	A(2,1,3)	109.4712 estimate D2E/DX2

! A2	A(2,1,4)	109.4712	estimate D2E/DX2	!
! A3	A(3,1,4)	109.4712	estimate D2E/DX2	!
! D1	D(2,1,4,3)	-120.0	estimate D2E/DX2	!

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου C_{3v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (2 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	2			
Full point group		C3V	NOp	6

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

Maximum Force	0.000075	0.000450	YES
RMS Force	0.000055	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000625	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000404	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-5.918556D-08			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

! Optimized Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			

! Name	Definition	Value	Derivative Info.

! R1	R(1,2)	1.0026	-DE/DX = 0.0001
! R2	R(1,3)	1.0026	-DE/DX = 0.0001
! R3	R(1,4)	1.0026	-DE/DX = 0.0001
! A1	A(2,1,3)	112.3648	-DE/DX = 0.0
! A2	A(2,1,4)	112.3648	-DE/DX = 0.0
! A3	A(3,1,4)	112.3648	-DE/DX = 0.0
! D1	D(2,1,4,3)	-127.8947	-DE/DX = -0.0001

Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

SCF Done: E(RHF) = -55.8722034301	A.U. after	8 cycles
-----------------------------------	------------	----------

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

Normal termination of Gaussian 09	at Wed Mar 13 15:43:39 2013.
-----------------------------------	------------------------------

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού freq στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου και έτσι προκύπτουν οι έξι συχνότητες ($3 \times 4 - 6 = 6$) στο παρακάτω απόσπασμα.

Harmonic frequencies (cm ⁻¹)			
	1	2	3
	A1	E	E
Frequencies --	856.6572	1858.0656	1858.0656
.....			
	4	5	6
	A1	E	E
Frequencies --	3645.0484	3801.1365	3801.1365

Όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

Τέλος, ο υπολογισμός συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

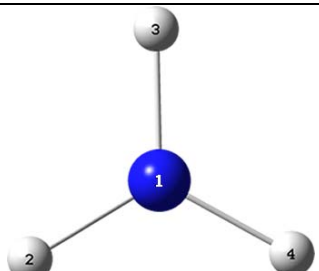
Normal termination of Gaussian 09	at Wed Mar 13 15:43:41 2013.
-----------------------------------	------------------------------

8.2.1.4 Η επίπεδη γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας (μεταβατική κατάσταση)

Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το μόριο NH₃ στην επίπεδη γεωμετρία του δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

Αρχείο εισόδου: NH3_plan_cart_full_opt_red_freq.gjf			
%chk=NH3_plan_cart_full_opt_red_freq.chk			
# hf/3-21g opt freq			
NH3 planar Cartesian Full Opt Redundant +Freq			
0 1			
N	0.00000000	0.00000000	0.00000000
H	0.00000000	0.00000000	1.04000000
H	0.90066642	0.00000000	-0.52000000
H	-0.90066642	0.00000000	-0.52000000



Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

Αρχείο εισόδου: NH3_plan_zmat_full_opt_red_freq.gjf					
chk=NH3_plan_zmat_full_opt_red_freq.chk					
# hf/3-21g opt freq					
NH3 planar Z-matrix Full Opt Redundant +Freq					
0 1					
N					
H	1	1.04			
H	1	1.04	2	120.0	
H	1	1.04	3	120.0	2 180.0

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία NH3_plan_full_opt_red_freq.out και NH3_plan_zmat_full_opt_red_freq.out. Στην περίπτωση του τετρατομικού μορίου NH₃, οι προς βελτιστοποίηση πλεονάζουσες συντεταγμένες είναι επτά (7), δηλαδή περισσότερες από $3 \times 4 - 6 = 6$. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

Berny optimization.			
Initialization pass.			

		! Initial Parameters !	
		! (Angstroms and Degrees) !	

! Name	Definition	Value	Derivative Info.
! R1	R(1,2)	1.04	estimate D2E/DX2
! R2	R(1,3)	1.04	estimate D2E/DX2
! R3	R(1,4)	1.04	estimate D2E/DX2
! A1	A(2,1,3)	120.0	estimate D2E/DX2
! A2	A(2,1,4)	120.0	estimate D2E/DX2
! A3	A(3,1,4)	120.0	estimate D2E/DX2
! D1	D(2,1,4,3)	180.0	estimate D2E/DX2

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου **D_{3h}**) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (1 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	1			
Full point group		D3H	NOp	12

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

```

Maximum Force      0.000010    0.000450    YES
RMS Force          0.000007    0.000300    YES
Maximum Displacement 0.000019    0.001800    YES
RMS Displacement  0.000012    0.001200    YES
Predicted change in Energy=-2.875173D-10
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

-----
! Name  Definition              Value              Derivative Info.  !
-----
! R1    R(1,2)                   0.9912            -DE/DX = 0.0      !
! R2    R(1,3)                   0.9912            -DE/DX = 0.0      !
! R3    R(1,4)                   0.9912            -DE/DX = 0.0      !
! A1    A(2,1,3)                  120.0             -DE/DX = 0.0      !
! A2    A(2,1,4)                  120.0             -DE/DX = 0.0      !
! A3    A(3,1,4)                  120.0             -DE/DX = 0.0      !
! D1    D(2,1,4,3)                180.0             -DE/DX = 0.0      !
-----

```

Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

```
SCF Done: E(RHF) = -55.8696422515 A.U. after 7 cycles
```

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

```
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Mar 13 15:36:26 2013.
```

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού `freq` στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου και έτσι προκύπτουν οι έξι συχνότητες ($3 \times 6 = 6$) στο παρακάτω απόσπασμα.

```

Harmonic frequencies (cm**-1)...
          1              2              3
          A2''           E'            E'
Frequencies -- -615.6744           1769.4180           1769.4180
.....
          4              5              6
          A1'            E'            E'
Frequencies -- 3754.8748           3965.5653           3965.5653

```

Μία από τις συχνότητες είναι μιγαδική (-615.6744 σημαίνει 615.6744i). Συνεπώς, η επίπεδη διαμόρφωση της αμμωνίας αποτελεί μια μεταβατική κατάσταση και όχι ελάχιστο στην PES με ενέργεια (-55.8696422515 au) μεγαλύτερη από αυτήν που υπολογίστηκε προηγουμένως για το ελάχιστο (-55.8722034301 au). Η παρούσα βελτιστοποίηση δεν συνέκλινε στην σταθερότερη πυραμιδική διαμόρφωση λόγω του περιορισμού της δοθείσης συμμετρίας (D_{3h}) που δεν επιτρέπει απόκλιση από την επιπεδότητα κατά την ελαχιστοποίηση.

Τέλος, ο υπολογισμός συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

```
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Mar 13 15:36:27 2013.
```

8.2.1.5 Το μόριο της μεθανάλης

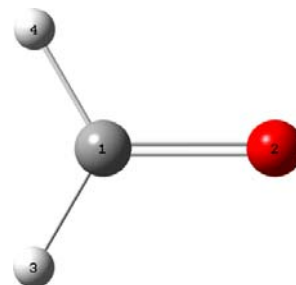
Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το επίπεδο μόριο H_2CO δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

```

Αρχείο εισόδου: H2CO cart_full_opt_red_freq.gjf
%chk=H2CO_cart_full_opt_red_freq.chk
# hf/3-21g opt freq

```



```
H2CO Cartesian Full Opt Redundant +Freq
0 1
C          0.00000000    0.00000000    0.56312500
O          0.00000000    0.00000000   -0.69687500
H         -0.92664719    0.00000000    1.09812499
H          0.92664719    0.00000000    1.09812499
```

Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

```
Αρχείο εισόδου: H2CO Zmat_full_opt_red_freq.gjf
%chk=H2CO_Zmat_full_opt_red_freq.chk
# hf/3-21g opt freq

H2CO Z-matrix Full Opt Redundant +Freq
0 1
C
O          1    1.26
H          1    1.07    2 120.0
H          1    1.07    2 120.0    3 180.0
```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία `H2CO_cart_full_opt_red_freq.out` και `H2CO_Zmat_full_opt_red_freq.out`. Στην περίπτωση του τετρατομικού μορίου H_2CO , οι προς βελτιστοποίηση πλεονάζουσες συντεταγμένες είναι επτά (7), δηλαδή περισσότερες από $3 \times 4 - 6 = 6$. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

```
Berny optimization.
Initialization pass.

!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !

-----
! Name  Definition              Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                  1.26      estimate D2E/DX2     !
! R2    R(1,3)                  1.07      estimate D2E/DX2     !
! R3    R(1,4)                  1.07      estimate D2E/DX2     !
! A1    A(2,1,3)                120.0     estimate D2E/DX2     !
! A2    A(2,1,4)                120.0     estimate D2E/DX2     !
! A3    A(3,1,4)                120.0     estimate D2E/DX2     !
! D1    D(2,1,4,3)              180.0     estimate D2E/DX2     !
-----
```

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου C_{2v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (3 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

```
Deg. of freedom    3
Full point group   C2V    NOp    4
```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

```
Maximum Force      0.000073    0.000450    YES
RMS Force          0.000028    0.000300    YES
Maximum Displacement 0.000075    0.001800    YES
RMS Displacement   0.000035    0.001200    YES
Predicted change in Energy=-3.343811D-09
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

!      Optimized Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !

-----
! Name  Definition              Value      Derivative Info.      !
-----
```

! R1	R(1,2)	1.2069	-DE/DX =	0.0	!
! R2	R(1,3)	1.0832	-DE/DX =	0.0	!
! R3	R(1,4)	1.0832	-DE/DX =	-0.0001	!
! A1	A(2,1,3)	122.5303	-DE/DX =	0.0	!
! A2	A(2,1,4)	122.5303	-DE/DX =	0.0	!
! A3	A(3,1,4)	114.9393	-DE/DX =	0.0	!
! D1	D(2,1,4,3)	180.0	-DE/DX =	0.0	!

Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

SCF Done: E(RHF) = -113.221820005 A.U. after 8 cycles

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

Normal termination of Gaussian 09 at Tue Mar 19 12:27:45 2013.

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού freq στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου και έτσι προκύπτουν οι έξι συχνότητες ($3 \times 4 - 6 = 6$) στο παρακάτω απόσπασμα.

Harmonic frequencies (cm ⁻¹)...			
	1	2	3
	B1	B2	A1
Frequencies --	1337.2826	1378.4358	1692.6044
.....			
	4	5	6
	A1	A1	B2
Frequencies --	1915.4451	3162.3640	3233.4183

Όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

Τέλος, ο υπολογισμός συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

Normal termination of Gaussian 09 at Fri Mar 15 13:16:49 2013.

8.2.1.6 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του αιθανίου. (ελάχιστο)

Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το αιθάνιο, H₃CCH₃, σε μια γεωμετρία με συμμετρία **D_{3d}** όπου το μόριο είναι στραμμένο εσωτερικά κατά 45° γύρω από το δεσμό C-C, δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

Αρχείο εισόδου: H3CCH3_D3_cart_full_opt_red_freq.gjf				
%chk=H3CCH3_D3_cart_full_opt_red_freq.chk				
# hf/3-21g opt freq				
H3CCH3 D3 Cartesian Full Opt Redundant +Freq				
0 1				
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000	
C	0.00000000	0.00000000	1.54000000	
H	1.00862640	0.00000000	-0.35717334	
H	0.71320656	0.71320656	1.89717334	
H	-0.50431320	-0.87349608	-0.35717334	
H	-0.50431320	0.87349608	-0.35717334	
H	-0.97425828	0.26105172	1.89717334	
H	0.26105172	-0.97425828	1.89717334	

Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

Αρχείο εισόδου: H3CCH3_D3_Zmat_full_opt_red_freq.gjf			
%chk=H3CCH3_D3_Zmat_full_opt_red_freq.chk			
# hf/3-21g opt freq			

```
H3CCH3 D3 Z-matrix Full Opt Redundant +Freq
0 1
C
C      1      1.540
H      1      1.070      2      109.5
H      2      1.070      1      109.5      3      45.0
H      1      1.070      2      109.5      3      120.0
H      1      1.070      2      109.5      3      -120.0
H      2      1.070      1      109.5      4      120.0
H      2      1.070      1      109.5      4      -120.0
```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία *H3CCH3_D3_cart_full_opt_red_freq.out* και *H3CCH3_D3_zmat_full_opt_red_freq.out*. Οι προς βελτιστοποίηση πλεονάζουσες συντεταγμένες είναι είκοσι οκτώ (28), δηλαδή περισσότερες από $3 \times 8 - 6 = 18$. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

```
Berny optimization.
Initialization pass.

!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !

-----
! Name  Definition              Value              Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                   1.54               estimate D2E/DX2      !
! R2    R(1,3)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! R3    R(1,5)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! R4    R(1,6)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! R5    R(2,4)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! R6    R(2,7)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! R7    R(2,8)                   1.07               estimate D2E/DX2      !
! A1    A(2,1,3)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A2    A(2,1,5)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A3    A(2,1,6)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A4    A(3,1,5)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! A5    A(3,1,6)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! A6    A(5,1,6)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! A7    A(1,2,4)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A8    A(1,2,7)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A9    A(1,2,8)                 109.5              estimate D2E/DX2      !
! A10   A(4,2,7)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! A11   A(4,2,8)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! A12   A(7,2,8)                 109.4424           estimate D2E/DX2      !
! D1    D(3,1,2,4)                45.0               estimate D2E/DX2      !
! D2    D(3,1,2,7)               165.0              estimate D2E/DX2      !
! D3    D(3,1,2,8)              -75.0              estimate D2E/DX2      !
! D4    D(5,1,2,4)               165.0              estimate D2E/DX2      !
! D5    D(5,1,2,7)              -75.0              estimate D2E/DX2      !
! D6    D(5,1,2,8)               45.0               estimate D2E/DX2      !
! D7    D(6,1,2,4)              -75.0              estimate D2E/DX2      !
! D8    D(6,1,2,7)               45.0               estimate D2E/DX2      !
! D9    D(6,1,2,8)               165.0              estimate D2E/DX2      !
-----
! D1
```

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου D_3) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (4 αντί $3 \times 8 - 6 = 18$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	4			
Full point group		D3	NOp	6

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

```

Maximum Force      0.000114      0.000450      YES
RMS Force          0.000056      0.000300      YES
Maximum Displacement 0.000407      0.001800      YES
RMS Displacement  0.000248      0.001200      YES
Predicted change in Energy=-1.173186D-07
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

                                -----
                                !   Optimized Parameters   !
                                ! (Angstroms and Degrees)  !
                                -----
! Name  Definition              Value              Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                  1.5423            -DE/DX = 0.0001       !
! R2    R(1,3)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! R3    R(1,5)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! R4    R(1,6)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! R5    R(2,4)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! R6    R(2,7)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! R7    R(2,8)                  1.084             -DE/DX = 0.0001       !
! A1    A(2,1,3)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A2    A(2,1,5)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A3    A(2,1,6)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A4    A(3,1,5)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! A5    A(3,1,6)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! A6    A(5,1,6)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! A7    A(1,2,4)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A8    A(1,2,7)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A9    A(1,2,8)                110.791           -DE/DX = 0.0           !
! A10   A(4,2,7)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! A11   A(4,2,8)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! A12   A(7,2,8)                108.1198          -DE/DX = 0.0           !
! D1    D(3,1,2,4)              59.9763           -DE/DX = 0.0           !
! D2    D(3,1,2,7)              179.9763          -DE/DX = 0.0           !
! D3    D(3,1,2,8)              -60.0237          -DE/DX = 0.0           !
! D4    D(5,1,2,4)              179.9763          -DE/DX = 0.0           !
! D5    D(5,1,2,7)              -60.0237          -DE/DX = 0.0           !
! D6    D(5,1,2,8)              59.9763           -DE/DX = 0.0           !
! D7    D(6,1,2,4)              -60.0237          -DE/DX = 0.0           !
! D8    D(6,1,2,7)              59.9763           -DE/DX = 0.0           !
! D9    D(6,1,2,8)              179.9763          -DE/DX = 0.0           !
-----

```

Σημειώνεται ότι οι βελτιστοποιημένες τιμές όλων των διεδρων γωνιών είναι 180° και 60° που σημαίνει ότι η βελτιστοποιημένη δομή είναι μια διαβαθμισμένη διαμόρφωση. Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

```
SCF Done: E(RHF) = -78.7939479105 A.U. after 7 cycles
```

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

```
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Mar 15 14:21:36 2013.
```

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού freq στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου και έτσι προκύπτουν οι δέκα οκτώ συχνότητες ($3 \times 8 - 6 = 18$) στο παρακάτω απόσπασμα.

```

Harmonic frequencies (cm**-1)...
          1              2              3
          A1             E             E
Frequencies --  311.2270          920.9222          920.9222
.....
.....
          16              17              18

```

	E	E	E
Frequencies --	3242.4460	3269.2990	3269.2990

Όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε και αντιστοιχεί στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση είναι ελάχιστο.

Τέλος, ο υπολογισμός συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

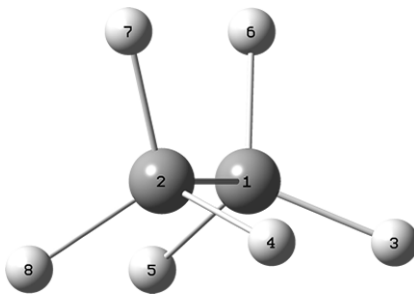
```
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Mar 15 14:21:38 2013.
```

8.2.1.7 Η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου. (μεταβατική κατάσταση)

Τα αρχεία εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το αιθάνιο, H_3CCH_3 , σε μια γεωμετρία με συμμετρία D_{3h} όπου το μόριο είναι στραμμένο εσωτερικά κατά 0° γύρω από το δεσμό C-C, δίνονται παρακάτω.

Ορισμός γεωμετρίας με καρτεσιανές συντεταγμένες

Αρχείο εισόδου: H3CCH3 D3h cart full opt red freq.gjf			
%chk=H3CCH3_D3h_cart_full_opt_red_freq.chk			
# hf/3-21g opt freq			
H3CCH3 D3h Cartesian Full Opt Redundant +Freq			
0 1			
C	0.00000000	0.00000000	0.00000000
C	0.00000000	0.00000000	1.54000000
H	1.00862640	0.00000000	-0.35717334
H	1.00862640	0.00000000	1.89717334
H	-0.50431320	-0.87349608	-0.35717334
H	-0.50431320	0.87349608	-0.35717334
H	-0.50431320	0.87349608	1.89717334
H	-0.50431320	-0.87349608	1.89717334



Ορισμός γεωμετρίας με τη Z-matrix

Αρχείο εισόδου: H3CCH3 D3h Zmat full opt red freq.gjf						
%chk=H3CCH3_D3h_Zmat_full_opt_Zmat_freq.chk						
# hf/3-21g opt freq						
H3CCH3 D3h Z-matrix Full Opt Z-matrix +Freq						
0 1						
C						
C	1	1.540				
H	1	1.070	2	109.5		
H	2	1.070	1	109.5	3	0.0
H	1	1.070	2	109.5	3	120.0
H	1	1.070	2	109.5	3	-120.0
H	2	1.070	1	109.5	4	120.0
H	2	1.070	1	109.5	4	-120.0

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση τα παραπάνω αρχεία εισόδου προκύπτουν πανομοιότυπα αποτελέσματα που εγγράφονται στα αρχεία *H3CCH3_D3h_cart_full_opt_red_freq.out* και *H3CCH3_D3h_Zmat_full_opt_red_freq.out*. Οι προς βελτιστοποίηση πλεονάζουσες συντεταγμένες είναι είκοσι οκτώ (28), δηλαδή περισσότερες από $3 \times 8 - 6 = 18$. Επίσης δηλώνεται ότι στον πρώτο κύκλο θα χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές δεύτερες παράγωγοι (estimate D2E/DX2).

```
Berny optimization.
Initialization pass.

-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
```

! Name	Definition	Value	Derivative	Info.	!
! R1	R(1,2)	1.54	estimate	D2E/DX2	!
! R2	R(1,3)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! R3	R(1,5)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! R4	R(1,6)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! R5	R(2,4)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! R6	R(2,7)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! R7	R(2,8)	1.07	estimate	D2E/DX2	!
! A1	A(2,1,3)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A2	A(2,1,5)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A3	A(2,1,6)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A4	A(3,1,5)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! A5	A(3,1,6)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! A6	A(5,1,6)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! A7	A(1,2,4)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A8	A(1,2,7)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A9	A(1,2,8)	109.5	estimate	D2E/DX2	!
! A10	A(4,2,7)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! A11	A(4,2,8)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! A12	A(7,2,8)	109.4424	estimate	D2E/DX2	!
! D1	D(3,1,2,4)	0.0	estimate	D2E/DX2	!
! D2	D(3,1,2,7)	120.0	estimate	D2E/DX2	!
! D3	D(3,1,2,8)	-120.0	estimate	D2E/DX2	!
! D4	D(5,1,2,4)	120.0	estimate	D2E/DX2	!
! D5	D(5,1,2,7)	-120.0	estimate	D2E/DX2	!
! D6	D(5,1,2,8)	0.0	estimate	D2E/DX2	!
! D7	D(6,1,2,4)	-120.0	estimate	D2E/DX2	!
! D8	D(6,1,2,7)	0.0	estimate	D2E/DX2	!
! D9	D(6,1,2,8)	120.0	estimate	D2E/DX2	! -----
					! D1

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου D_{3h}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (3 αντί $3 \times 8 - 6 = 18$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	3			
Full point group		D3H	NOp	12

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή εσωτερικών και καρτεσιανών συντεταγμένων.

Maximum Force	0.000241	0.000450	YES	
RMS Force	0.000070	0.000300	YES	
Maximum Displacement	0.000735	0.001800	YES	
RMS Displacement	0.000326	0.001200	YES	
Predicted change in Energy=-4.803911D-07				
Optimization completed.				
-- Stationary point found.				

! Optimized Parameters !				
! (Angstroms and Degrees) !				

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	1.557	-DE/DX = -0.0002	!
! R2	R(1,3)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! R3	R(1,5)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! R4	R(1,6)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! R5	R(2,4)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! R6	R(2,7)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! R7	R(2,8)	1.0831	-DE/DX = 0.0	!
! A1	A(2,1,3)	111.1594	-DE/DX = 0.0001	!
! A2	A(2,1,5)	111.1594	-DE/DX = 0.0001	!
! A3	A(2,1,6)	111.1594	-DE/DX = 0.0001	!
! A4	A(3,1,5)	107.7316	-DE/DX = -0.0001	!
! A5	A(3,1,6)	107.7316	-DE/DX = -0.0001	!
! A6	A(5,1,6)	107.7316	-DE/DX = -0.0001	!
! A7	A(1,2,4)	111.1594	-DE/DX = 0.0001	!

! A8	A(1,2,7)	111.1594	-DE/DX =	0.0001	!
! A9	A(1,2,8)	111.1594	-DE/DX =	0.0001	!
! A10	A(4,2,7)	107.7316	-DE/DX =	-0.0001	!
! A11	A(4,2,8)	107.7316	-DE/DX =	-0.0001	!
! A12	A(7,2,8)	107.7316	-DE/DX =	-0.0001	!
! D1	D(3,1,2,4)	0.0	-DE/DX =	0.0	!
! D2	D(3,1,2,7)	120.0	-DE/DX =	0.0	!
! D3	D(3,1,2,8)	-120.0	-DE/DX =	0.0	!
! D4	D(5,1,2,4)	120.0	-DE/DX =	0.0	!
! D5	D(5,1,2,7)	-120.0	-DE/DX =	0.0	!
! D6	D(5,1,2,8)	0.0	-DE/DX =	0.0	!
! D7	D(6,1,2,4)	-120.0	-DE/DX =	0.0	!
! D8	D(6,1,2,7)	0.0	-DE/DX =	0.0	!
! D9	D(6,1,2,8)	120.0	-DE/DX =	0.0	!

Σημειώνεται ότι οι βελτιστοποιημένες τιμές όλων των διεδρων γωνιών είναι 0° και 120° που σημαίνει ότι η βελτιστοποιημένη δομή είναι μια εκλειπτική διαμόρφωση. Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου.

```
SCF Done: E(RHF) = -78.7895652143 A.U. after 7 cycles
```

Τέλος ο υπολογισμός βελτιστοποίησης ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

```
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Mar 15 14:12:39 2013.
```

Η ύπαρξη της λέξης κλειδιού freq στο αρχείο εισόδου έχει σαν αποτέλεσμα την εκτέλεση ενός υπολογισμού συχνοτήτων με βάση τη βέλτιστη γεωμετρία του προηγούμενου και έτσι προκύπτουν οι δέκα οκτώ συχνότητες (3x8-6=18) στο παρακάτω απόσπασμα.

Harmonic frequencies (cm** ⁻¹)...			
	1	2	3
	A1''	A1'	E'
Frequencies --	-301.2192	993.5373	996.1127
.....			
.....			
	16	17	18
	E''	E'	E'
Frequencies --	3250.9284	3275.0131	3275.0131

Μία από τις συχνότητες είναι μιγαδική (-301.2192 σημαίνει 301.2192i). Συνεπώς, η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου αποτελεί μια μεταβατική κατάσταση και όχι ελάχιστο στην PES με ενέργεια (-78.95652143 au) μεγαλύτερη από αυτήν που υπολογίστηκε προηγουμένως για το ελάχιστο (-78.7939479105 au). Η παρούσα βελτιστοποίηση δεν συνέκλινε στην σταθερότερη διαβαθμισμένη διαμόρφωση λόγω του περιορισμού της δοθείσης συμμετρίας (D_{3h}) που δεν επιτρέπει απόκλιση από την επιπεδότητα κατά την ελαχιστοποίηση.

Τέλος, ο υπολογισμός συχνοτήτων ακολουθείται από έναν ακόμη κύκλο βελτιστοποίησης και ολοκληρώνεται με ενδεικτικό μήνυμα επιτυχούς ολοκλήρωσης.

```
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Mar 15 14:12:41 2013.
```

8.2.2 Πλήρης βελτιστοποίηση με βάση εσωτερικές συντεταγμένες (Z-matrix)

8.2.2.1 Εισαγωγή

Στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα επιχειρείται η πλήρης βελτιστοποίηση μιας σειράς μορίων με το πρόγραμμα *Gaussian09W*, όπου η αρχική γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση τη Z-matrix και η βελτιστοποίηση γίνεται με βάση τις 3N-6 εσωτερικές συντεταγμένες της Z-matrix και όχι τις πλεονάζουσες συντεταγμένες. Αυτό καθορίζεται με την εισαγωγή στα δεδομένα της παραλλαγμένης λέξης κλειδι `opt=z-matrix`.

Κατά τη συνοπτική ανάλυση των αποτελεσμάτων θα δοθεί έμφαση στη δόμηση της Z-matrix στις διαφορές των αποτελεσμάτων σε σχέση με τους προηγούμενους υπολογισμούς.

8.2.2.2 Το μόριο του νερού

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το μόριο H₂O, με τη γεωμετρία να ορίζεται με βάση τη Z-matrix, δίνεται παρακάτω. Σε αυτό δηλώνεται ότι η βελτιστοποίηση θα γίνει με βάση τη Z-matrix (*opt=Z-matrix*). Επίσης, αντί για τις τιμές των εσωτερικών συντεταγμένων της Z-matrix δίνονται ονόματα μεταβλητών (OH και HOH), οι τιμές των οποίων δίνονται σε άλλο τμήμα του αρχείου με την παρεμβολή μιας κενής γραμμής.

```

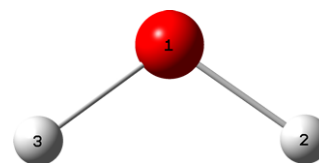
Αρχείο εισόδου: H2O Zmat full opt Zmat freq.gjf
%chk=H2O_Zmat_full_opt_Zmat_freq.chk
# hf/3-21g opt=Z-matrix freq

H2O geom:Z-matrix full Opt:Z-matrix +Freq

0 1
O
H           1   OH
H           1   OH   2   HOH

OH 0.96000000
HOH 109.50000032

```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο H2O_Zmat_full_opt_Zmat_freq.out. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι τώρα οι μεταβλητές της Z-matrix.

```

Berny optimization.
Initialization pass.

!          Initial Parameters          !
! (Angstroms and Degrees)           !

-----
!      Name          Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      OH            0.96   estimate D2E/DX2                       !
!      HOH          109.5   estimate D2E/DX2                       !
-----

```

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου (C_{2v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (2 αντί 3X3-6=3) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

```

Deg. of freedom      2
Full point group          C2V      NOp      4

```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```

Optimization completed.
Stationary point found.

!          Optimized Parameters          !
! (Angstroms and Degrees)           !

-----
!      Name          Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      OH            0.9667  -DE/DX =   -0.0001                       !
!      HOH          107.7372  -DE/DX =   -0.0002                       !
-----

```

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι ελάχιστα διαφορετική από αυτήν που υπολογίστηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες. Για παράδειγμα, το μήκος δεσμού O-H είναι τώρα 0.9667 Å, ενώ στην προηγούμενη

βελτιστοποίηση ήταν 0.9669 Å. Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και διαφέρει στο έβδομο δεκαδικό από αυτήν του ελαχίστου που βρέθηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες στην παράγραφο 8.2.1.2 (-75.58595965 au).

```
SCF Done: E(RHF) = -75.5859596626 A.U. after 7 cycles
```

Τέλος, οι τρεις συχνότητες ($3 \times 3 - 6 = 3$) που υπολογίζονται και δίνονται στο παρακάτω απόσπασμα, διαφέρουν κατά ελάχιστα cm^{-1} από αυτές της βελτιστοποιημένης με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες γεωμετρίας στην παράγραφο 8.2.1.2.

```
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering
.....
                1                2                3
                A1                A1                B2
Frequencies -- 1798.6973          3811.7961          3945.8008
```

Και πάλι όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

8.2.2.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για την πυραμιδική γεωμετρία του μορίου NH_3 , με τη γεωμετρία να ορίζεται με βάση τη Z-matrix, δίνεται παρακάτω. Σε αυτό δηλώνεται ότι η βελτιστοποίηση θα γίνει με βάση τη Z-matrix (opt=Z-matrix). Επίσης, αντί για τις τιμές των εσωτερικών συντεταγμένων της Z-matrix δίνονται ονόματα μεταβλητών (B για το μήκος δεσμού N-H, A για τις γωνίες H-N-H και D για τη διεδρη H-N-H), οι τιμές των οποίων δίνονται σε άλλο τμήμα του αρχείου με την παρεμβολή μιας κενής γραμμής.

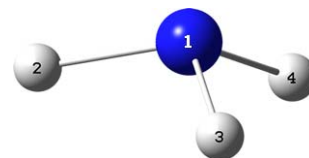
```
Αρχείο εισόδου: NH3_pyr_Zmat_full_opt_Zmat_freq.gjf
```

```
%chk=NH3_pyr_Zmat_full_opt_Zmat_freq.chk
# hf/3-21g opt=Z-matrix freq
```

```
NH3 pyramidal Z-matrix Full Opt Z-matrix +Freq
```

```
0 1
N
H      1      B
H      1      B      2      A
H      1      B      3      A      2      D

B      1.0
A      109.47122416
D      -120.00000000
```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `NH3_pyr_Zmat_full_opt_Zmat_freq.out`. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι τώρα οι μεταβλητές της Z-matrix.

```
Berny optimization.
```

```
Initialization pass.
```

```
-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
```

```
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      B      1.0      estimate D2E/DX2      !
!      A      109.4712      estimate D2E/DX2      !
!      D      -120.0      estimate D2E/DX2      !
-----
```

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου (C_{3v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (2 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

```
Deg. of freedom      2
Full point group      C3V      NOp      6
```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)      !
-----
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      B          1.0026      -DE/DX =      0.0      !
!      A          112.3862      -DE/DX =      0.0001      !
!      D          -127.9877      -DE/DX =      0.0      !
-----
```

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι ελάχιστα διαφορετική από αυτήν που υπολογίστηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες. Για παράδειγμα, οι γωνίες H-N-H είναι τώρα 112.3862°, ενώ στην προηγούμενη βελτιστοποίηση ήταν 112.3648°. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και διαφέρει στο όγδοο δεκαδικό από αυτήν του ελαχίστου που βρέθηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες στην παράγραφο 8.2.1.3 (-55.8722034301 au).

```
SCF Done: E(RHF) = -75.8722034889 A.U. after 8 cycles
```

Τέλος, οι έξι συχνότητες ($3 \times 4 - 6 = 6$) που υπολογίζονται και δίνονται στο παρακάτω απόσπασμα, διαφέρουν κατά ελάχιστα cm^{-1} από αυτές της βελτιστοποιημένης με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες γεωμετρίας στην παράγραφο 8.2.1.3.

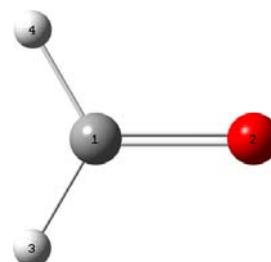
```
Harmonic frequencies (cm**-1)...

          1              2              3
          A'             A'             A''
Frequencies -- 854.7254      1857.8010      1857.9901
.....
          4              5              6
          A'             A'             A''
Frequencies -- 3644.6384      3800.8835      3800.9880
```

Και πάλι όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

8.2.2.4 Το μόριο της μεθανάλης

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το επίπεδο μόριο H_2CO , με τη γεωμετρία να ορίζεται με βάση τη Z-matrix, δίνεται παρακάτω. Σε αυτό δηλώνεται ότι η βελτιστοποίηση θα γίνει με βάση τη Z-matrix (opt=Z-matrix). Επίσης, αντί για τις τιμές των εσωτερικών συντεταγμένων της Z-matrix δίνονται ονόματα μεταβλητών (CH, CO, HCH και OCHH), οι τιμές των οποίων δίνονται σε άλλο τμήμα του αρχείου με την παρεμβολή μιας κενής γραμμής.



```
Αρχείο εισόδου: H2CO Zmat_full_opt Zmat_freq.gjf
%chk=H2CO_Zmat_full_opt_Zmat_freq.chk
# hf/3-21g opt=Z-matrix freq

H2CO Z-matrix Full Opt Z-matrix +Freq

0 1
C
O          1   CO
H          1   CH    2   HCO
H          1   CH    2   HCO    3   HCOH
```

```
CO 1.26
CH 1.07
HCO 120.0
HCOH 180.0
```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο *H2CO_pyr_zmat_full_opt_zmat_freq.out*. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι τώρα οι μεταβλητές της *Z*-matrix.

```
Berny optimization.
Initialization pass.

!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !

-----
!      Name      Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      CO        1.26   estimate D2E/DX2                          !
!      CH        1.07   estimate D2E/DX2                          !
!      HCO       120.0   estimate D2E/DX2                          !
!      HCOH      180.0   estimate D2E/DX2                          !
-----
```

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου (C_{3v}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (2 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

```
Deg. of freedom      3
Full point group     C2V      NOp      4
```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της *Z*-matrix.

```
Optimization completed.
-- Stationary point found.

!      Optimized Parameters    !
! (Angstroms and Degrees)    !

-----
!      Name      Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      CO        1.2067  -DE/DX = 0.0003                          !
!      CH        1.0832  -DE/DX = 0.0                          !
!      HCO       122.528 -DE/DX = 0.0001                          !
!      OCHH      180.0   -DE/DX = 0.0                          !
-----
```

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι ελάχιστα διαφορετική από αυτήν που υπολογίστηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες. Για παράδειγμα, το μήκος δεσμού C-O είναι τώρα 1.2067Å, ενώ στην προηγούμενη βελτιστοποίηση ήταν 1.2069Å. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και διαφέρει στο πέμπτο δεκαδικό από αυτήν του ελαχίστου που βρέθηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες στην παράγραφο 8.2.1.5 (-113.221820005 au).

```
SCF Done: E(RHF) = -113.221819948 A.U. after 8 cycles
```

Τέλος, οι έξι συχνότητες ($3 \times 4 - 6 = 6$) που υπολογίζονται και δίνονται στο παρακάτω απόσπασμα, διαφέρουν κατά ελάχιστα cm^{-1} από αυτές της βελτιστοποιημένης με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες γεωμετρίας στην παράγραφο 8.2.1.5.

```
Harmonic frequencies (cm**(-1))...
      1          2          3
      A''        A'        A'
Frequencies -- 1337.2928    1378.6138    1692.9288
.....
      4          5          6
      A'        A'        A'
```

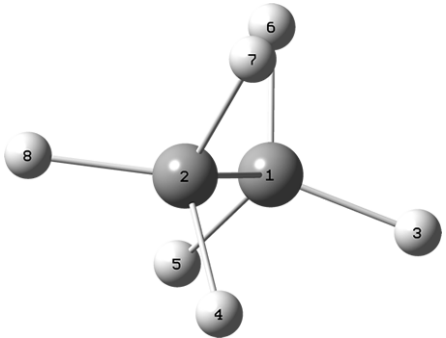
Frequencies --	1916.5421	3162.4090	3233.4417
----------------	-----------	-----------	-----------

Και πάλι όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

8.2.2.5 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου του αιθανίου

Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* για το αιθάνιο, H_3CCH_3 , σε μια γεωμετρία με συμμετρία D_3 όπου το μόριο είναι στραμμένο εσωτερικά κατά 45° γύρω από το δεσμό C-C. Η γεωμετρία ορίζεται με βάση τη Z-matrix, δίνεται παρακάτω. Σε αυτό δηλώνεται ότι η βελτιστοποίηση θα γίνει με βάση τη Z-matrix (opt=Z-matrix). Επίσης, αντί για τις τιμές των εσωτερικών συντεταγμένων της Z-matrix δίνονται ονόματα μεταβλητών (CC, CH, HCC, PHI και HCHH), οι τιμές των οποίων δίνονται σε άλλο τμήμα του αρχείου με την παρεμβολή μιας κενής γραμμής.

Αρχείο εισόδου: H2CO Zmat full opt Zmat freq.gjf						
%chk=H3CCH3_D3_Zmat_full_opt_Zmat_freq.chk						
# hf/3-21g opt=Z-matrix freq						
H3CCH3 D3 Z-matrix Full Opt Z-matrix +Freq						
0	1					
C						
C	1	CC				
H	1	CH	2	HCC		
H	2	CH	1	HCC	3	PHI
H	1	CH	2	HCC	3	HCHH
H	1	CH	2	HCC	3	-HCHH
H	2	CH	1	HCC	4	HCHH
H	2	CH	1	HCC	4	-HCHH
CC		1.540				
CH		1.070				
HCC		109.5				
PHI		45.0				
HCHH		120.0				



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο H3CCH3_D3_Zmat_full_opt_Zmat_freq.out. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι τώρα οι μεταβλητές της Z-matrix.

! Initial Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			

!	Name	Value	Derivative information (Atomic Units)
!	CC	1.54	estimate D2E/DX2
!	CH	1.07	estimate D2E/DX2
!	HCC	109.5	estimate D2E/DX2
!	PHI	45.0	estimate D2E/DX2
!	HCHH	120.0	estimate D2E/DX2

Στη συνέχεια καθορίζονται η συμμετρία (ομάδα σημείου του μορίου (D_{3d}) και οι πραγματικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου (4 αντί $3 \times 4 - 6 = 6$) με βάση τα οποία θα γίνει ο υπολογισμός.

Deg. of freedom	4		
Full point group	D3	NOp	6

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)      !
-----
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      CC      1.5426      -DE/DX = -0.0001      !
!      CH      1.0841      -DE/DX = 0.0001      !
!      HCC      110.792      -DE/DX = 0.0      !
!      PHI      59.9989      -DE/DX = 0.0      !
!      HCHH      120.0      -DE/DX = 0.0      !
-----
```

Η βελτιστοποιημένη γεωμετρία είναι η διαβαθμισμένη διαμόρφωση (PHI=60.0°) και είναι ελάχιστα διαφορετική από αυτήν που υπολογίστηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες. Για παράδειγμα, τα μήκη δεσμών C-C είναι τώρα 1.5426Å, ενώ στην προηγούμενη βελτιστοποίηση ήταν 1.5423Å. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και διαφέρει στο έκτο δεκαδικό από αυτήν του ελαχίστου που βρέθηκε όταν η βελτιστοποίηση έγινε με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες (-78.7939479105 au).

```
SCF Done: E (RHF) = -78.7939480163 A.U. after 6 cycles
```

Τέλος, οι δέκα οκτώ συχνότητες ($3 \times 8 - 6 = 18$) που υπολογίζονται και δίνονται στο παρακάτω απόσπασμα, διαφέρουν κατά ελάχιστα cm^{-1} από αυτές της βελτιστοποιημένης με βάση πλεονάζουσες συντεταγμένες γεωμετρίας.

```
Harmonic frequencies (cm**-1)...
      1              2              3
      A1              E              E
Frequencies -- 312.9133          921.3311          921.3311
.....
.....
      16              17              18
      E              E              E
Frequencies -- 3241.1859          3268.0302          3268.0302
```

Και πάλι όλες οι υπολογισθείσες συχνότητες είναι πραγματικές και έτσι επιβεβαιώνεται ότι το στάσιμο σημείο που εντοπίστηκε είναι ελάχιστο.

8.2.3 Μερική βελτιστοποίηση με βάση εσωτερικές συντεταγμένες (Z-matrix)

8.2.3.1 Εισαγωγή

Στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα επιχειρείται *μερική βελτιστοποίηση* μιας σειράς μορίων στην οποία βελτιστοποιούνται μερικές από τις εσωτερικές συντεταγμένες, ενώ οι υπόλοιπες παραμένουν σταθερές (frozen). Αυτό καθορίζεται με την εισαγωγή στα δεδομένα της παραλλαγμένης λέξης κλειδί `port`. Η αρχική γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση τη Z-matrix χρησιμοποιώντας μεταβλητές αντί τιμών για τα στοιχεία της. Μετά τη Z-matrix δίνονται οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που θα βελτιστοποιηθούν και στη συνέχεια, μετά την παρεμβολή μιας γραμμής, οι παράμετροι που θα μείνουν σταθερές.

```
Απόσπασμα αρχείου εισόδου για μερική βελτιστοποίηση
# hf/3-21g port
.....
.....
O      |
H      1   OH      | Z-matrix
H      1   OH      2   HOH  |
      | Κενή γραμμή
```

HOH 109.50	Παράμετρος προς βελτιστοποίηση
	Κενή γραμμή
OH 0.97	Παράμετρος που θα παραμείνει σταθερή (frozen)

8.2.3.2 Το μόριο του νερού

Κατά τη μερική βελτιστοποίηση του μορίου του νερού, H_2O , βελτιστοποιείται η γωνία H-O-H, ενώ παραμένει σταθερό το μήκος δεσμού O-H (0.97Å). Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* είναι το παρακάτω.

<pre> Αρχείο εισόδου: H2O_Zmat_part_HOH_opt_Zmat.gjf %chk=H2O_Zmat_part_HOH_opt_Zmat.chk # hf/3-21g poprt H2O Partial optimization of HOH 0 1 O H 1 OH H 1 OH 2 HOH HOH 109.5 OH 0.97 </pre>	
--	--

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `H2O_Zmat_part_HOH_opt_Zmat.out`. Η προς βελτιστοποίηση συντεταγμένη είναι τώρα μόνο η γωνία H-O-H.

<pre> Berny optimization. Initialization pass. ! Initial Parameters ! ! (Angstroms and Degrees) ! ----- ! Name Value Derivative information (Atomic Units) ! ----- ! HOH 109.5 estimate D2E/DX2 ! ! OH 0.97 Frozen ! ----- </pre>
--

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

<pre> Optimization completed. -- Stationary point found. ! Optimized Parameters ! ! (Angstroms and Degrees) ! ----- ! Name Value Derivative information (Atomic Units) ! ----- ! HOH 107.5257 -DE/DX = 0.0 ! ! OH 0.97 -DE/DX = -0.0064 ! ----- </pre>

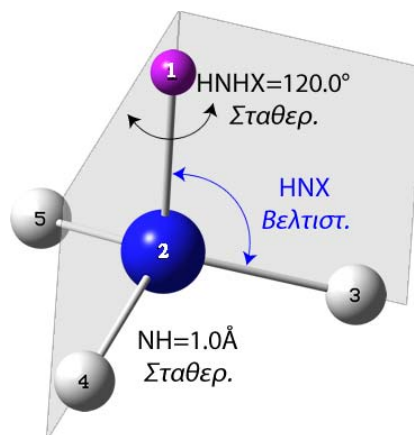
Η κλίση για τη μη βελτιστοποιημένη παράμετρο OH είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και είναι υψηλότερη από αυτήν που υπολογίσθηκε κατά την πλήρη βελτιστοποίηση του μορίου στην παράγραφο 8.2.2.2 (-75.58595965 au).

<pre> SCF Done: E (RHF) = -75.5859394643 A.U. after 7 cycles </pre>

Αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου και έτσι, όπως σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μερικής βελτιστοποίησης, δεν εκτελείται υπολογισμός συχνότητας.

8.2.3.3 Η πυραμιδική γεωμετρία του μορίου της αμμωνίας

Κατά τη μερική βελτιστοποίηση του μορίου της αμμωνίας, NH_3 , η Z-matrix δομείται με τη χρήση ενός ψευδοατόμου X (βλ. παρα. 1.2.2.4). Η θέση κάθε ατόμου H ορίζεται με βάση το μήκος N-H και τη γωνία H-N-X, η οποία και βελτιστοποιείται. Η γωνία αυτή ορίζει και το βαθμό πυραμιδοποίησης του μορίου, εφόσον για $\text{H-N-X}=90^\circ$ το μόριο είναι επίπεδο και για $\text{H-N-X}\neq 90^\circ$ το μόριο είναι επίπεδο. Το μήκος δεσμού N-H (1.0\AA) παραμένει σταθερό. Το μήκος N-X δεν υπεισέρχεται στον υπολογισμό, ενώ η διεδρη γωνία HNXH είναι σταθερή και ίση με 120° λόγω συμμετρίας (C_{3v}). Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* είναι το παρακάτω.



```

Αρχείο εισόδου: NH3 pyr Zmat part HNX opt Zmat.gjf
# hf/3-21g popt
NH3 Partial optimization of HNX
0 1
X
N      1      NX
H      2      NH      1      HNX
H      2      NH      1      HNX      3      HNXH
H      2      NH      1      HNX      3      -HNXH

      HNX      105.0

      NX      1.0
      NH      1.0
      HNXH     120.0

```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `NH3_pyr_Zmat_part_HNX_opt_Zmat.out`. Η προς βελτιστοποίηση συντεταγμένη είναι τώρα μόνο η γωνία H-N-X.

```

Berny optimization.
Initialization pass.

!      Initial Parameters      !
!      (Angstroms and Degrees) !

-----
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      HNX      105.0      estimate D2E/DX2      !
!      NX      1.0      Frozen      !
!      NH      1.0      Frozen      !
!      HNXH     120.0      Frozen      !
-----

```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```

Optimization completed.
-- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters      !
!      (Angstroms and Degrees)  !

```

!	Name	Value	Derivative information (Atomic Units)	!
!	HNX	106.1368	-DE/DX = 0.0	!
!	NX	1.0	-DE/DX = 0.0	!
!	NH	1.0	-DE/DX = 0.0066	!
!	HNXH	120.0	-DE/DX = 0.0	!

Η κλίση για τη μη βελτιστοποιημένη παράμετρο NH είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου. Η ηλεκτρονική ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και είναι υψηλότερη από αυτήν που υπολογίσθηκε κατά την πλήρη βελτιστοποίηση του μορίου στην παράγραφο 8.2.2.3 (-55.8722034889 au).

SCF Done: E(RHF) = - 55.8721874376 A.U. after 8 cycles

Αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου και έτσι, όπως σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μερικής βελτιστοποίησης, δεν εκτελείται υπολογισμός συχνοτήτων.

8.2.3.4 Το μόριο της μεθανάλης

Κατά τη μερική βελτιστοποίηση του μορίου της μεθανάλης, H₂CO, βελτιστοποιούνται το μήκος δεσμού C-O και η γωνία H-C-O, ενώ παραμένει σταθερό το μήκος δεσμού C-H (1.1Å). Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* είναι το παρακάτω.

```

Αρχείο εισόδου: H2CO part CO HCO opt Zmat.gjf
%chk=H2CO_part_CO_HCO_opt_Zmat.chk
# hf/3-21g pop

H2CO Partial optimization of CO and HCO

0 1
C
O          1    CO
H          1    CH    2    HCO
H          1    CH    2    HCO    3    HCOH

CO  1.26
HCO 120.0

CH  1.1
HCOH 180.0

```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο H2CO_part_CO_HCO_opt_Zmat.out. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι τώρα το μήκος δεσμού C-O και η γωνία H-C-O.

```

Berny optimization.
Initialization pass.

```

!	Name	Value	Derivative information (Atomic Units)	!
!	CO	1.26	estimate D2E/DX2	!
!	HCO	120.0	estimate D2E/DX2	!
!	CH	1.1	Frozen	!
!	HCOH	180.0	Frozen	!

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```
Optimization completed.
  -- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters      !
!      (Angstroms and Degrees)  !
-----
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      CO        1.2055     -DE/DX = 0.0003      !
!      HCO       122.6634    -DE/DX = 0.0001      !
!      CH        1.1        -DE/DX = -0.0218     !
!      HCOH      180.0      -DE/DX = 0.0         !
-----
```

Η κλίση για τη μη βελτιστοποιημένη παράμετρο CH είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και είναι υψηλότερη από αυτήν που υπολογίσθηκε κατά την πλήρη βελτιστοποίηση του μορίου στην παράγραφο 8.2.2.4 (-113.22181948 au).

```
SCF Done: E(RHF) = -113.221468781 A.U. after 8 cycles
```

Αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου και έτσι, όπως σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μερικής βελτιστοποίησης, δεν εκτελείται υπολογισμός συχνοτήτων.

8.2.3.5 Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση του μορίου του αιθανίου

Κατά τη μερική βελτιστοποίηση της διαβαθμισμένης διαμόρφωσης του μορίου του αιθανίου, H_3CCH_3 , βελτιστοποιούνται το μήκος δεσμού C-C και η diedρη γωνία H-C-C-H (PHI). Η γωνία αυτή ορίζει και το βαθμό εσωτερικής περιστροφής του μορίου γύρω από το δεσμό C-C, εφόσον για $PHI=0^\circ$ το μόριο υιοθετεί την εκλειπτική διαμόρφωση και για $PHI=60^\circ$ τη διαβαθμισμένη διαμόρφωση. Το μήκος δεσμού C-H (1.0Å) παραμένει σταθερό, ενώ η diedρη γωνία HCHH είναι σταθερή και ίση με 120° λόγω συμμετρίας (D_{3d}). Το αρχείο εισόδου του προγράμματος *Gaussian09W* είναι το παρακάτω.

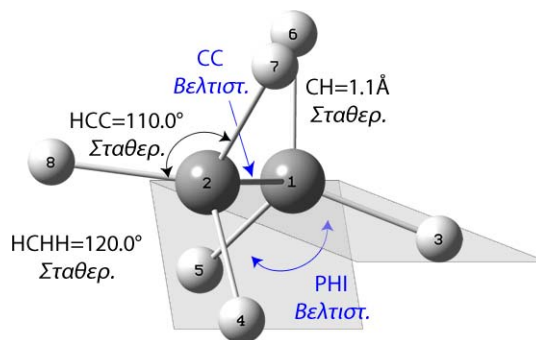
```
Αρχείο εισόδου: H3CCH3_D3_part_CC_PHI_opt_Zmat.gjf
%chk=H3CCH3_D3_part_CC_PHI_opt_Zmat.chk
# hf/3-21g opt

Ethane Partial optimization of CC and PHI

0 1
C
C      1      CC
H      1      CH      2      HCC
H      2      CH      1      HCC      3      PHI
H      1      CH      2      HCC      3      HCHH
H      1      CH      2      HCC      3      -HCHH
H      2      CH      1      HCC      4      HCHH
H      2      CH      1      HCC      4      -HCHH

CC      1.55
PHI     45.0

CH      1.1
HCC     110.0
HCHH    120.0
```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `H3CCH3_D3_part_CC_PHI_opt_Zmat.out`. Οι προς βελτιστοποίηση συντεταγμένες είναι το μήκος δεσμού C-C και η γωνία PHI.

```
Berny optimization.
Initialization pass.

!           Initial Parameters           !
! (Angstroms and Degrees)              !

-----
!      Name      Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      CC        1.55   estimate D2E/DX2                       !
!      PHI        45.0   estimate D2E/DX2                       !
!      CH         1.1    Frozen                               !
!      HCC        110.0  Frozen                               !
!      HCHH       120.0  Frozen                               !
-----
```

Ακολουθεί ο επαναληπτικός υπολογισμός βελτιστοποίησης που ολοκληρώνεται όταν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, οπότε και καταγράφεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία με μορφή της Z-matrix.

```
Optimization completed.
-- Stationary point found.

!           Optimized Parameters           !
! (Angstroms and Degrees)              !

-----
!      Name      Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      CC        1.5466  -DE/DX = 0.0002                       !
!      PHI        59.9771 -DE/DX = 0.0                               !
!      CH         1.1    -DE/DX = -0.0677                      !
!      HCC        110.0  -DE/DX = 0.032                       !
!      HCHH       120.0  -DE/DX = 0.0                               !
-----
```

Η κλίση για τις μη βελτιστοποιημένες παραμέτρους CH και HCC είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου. Η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου εντοπίζεται στον τελευταίο υπολογισμό SCF πριν την εύρεση του ελαχίστου και είναι υψηλότερη από αυτήν που υπολογίστηκε κατά την πλήρη βελτιστοποίηση του μορίου στην παράγραφο 8.2.2.5 (-78.7939480163 au).

```
SCF Done: E (RHF) = - 78.7926950521 A.U. after 7 cycles
```

Αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αυτή απέχει από το πραγματικό ελάχιστο του μορίου και έτσι, όπως σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μερικής βελτιστοποίησης, δεν εκτελείται υπολογισμός συχνοτήτων.

8.2.4 Σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (PES scan)

8.2.4.1 Εισαγωγή

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (*relaxed PES scan*) στο πρόγραμμα *Gaussian09W* επιτυγχάνεται με δύο τρόπους. Αν η προς σάρωση γεωμετρική παράμετρος είναι μια από τις πλεονάζουσες συντεταγμένες χρησιμοποιείται η λέξη κλειδί `opt=ModRedundant` και μετά την εισαγωγή της γεωμετρίας δίνονται ο χαρακτηρισμός της υπό σάρωση παραμέτρου, το πλήθος και το μέγεθος των βημάτων με τη μορφή, π.χ. (1 2 3 s 10 0.5), όπου 1, 2, και 3 είναι αριθμοί ατόμων. Αυτό σημαίνει ότι θα γίνουν 11 βελτιστοποιήσεις. Η πρώτη είναι μια μερική βελτιστοποίηση όπου η γωνία 1-2-3 παραμένει σταθερή και ίση με αυτήν στη γεωμετρία εισαγωγής. Στις υπόλοιπες 10 μερικές βελτιστοποιήσεις η γωνία 1-2-3 αυξάνει με βήμα 0.5 και παραμένει επίσης σταθερή κατά τη βελτιστοποίηση.

Σε περίπτωση όπου η παραπάνω μεθοδολογία δε μπορεί να εφαρμοσθεί, εκτελείται μια σειρά ανεξάρτητων βελτιστοποιήσεων με βάση τη Z-matrix χρησιμοποιώντας τη λέξη κλειδί `opt=z-matrix`, αλλά χρησιμοποιώντας ένα αρχείο εισόδου. Η πρώτη είναι μια απλή μερική βελτιστοποίηση με την προς σάρωση παράμετρο να παραμένει σταθερή. Για κάθε μια τις υπόλοιπες βελτιστοποιήσεις στο αρχείο εισόδου χρησιμοποιείται η λέξη κλειδί `--Link1--`, για να δηλωθεί ότι ξεκινά ένας νέος υπολογισμός, η λέξη κλειδί `opt=z-matrix` και η λέξη κλειδί `geom=modify`, για να δηλωθεί ότι η γεωμετρία είναι αυτή του προηγούμενου υπολογισμού που θα διαβασθεί από το αρχείο καταγραφής αποτελεσμάτων (`chk`). Τέλος, δίνεται η νέα τιμή της προς σάρωση γεωμετρικής παραμέτρου.

Για παράδειγμα:

```
--Link1--
%chk=NH3_scan_relax_HNX_Zmat.chk
# hf/3-21g geom=modify opt=z-matrix

NH3 relaxed PES scan of HNX

0 1

HNX          72.0
```

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (*non relaxed PES scan*) γίνεται πάντα με βάση τη Z-matrix και επιτυγχάνεται με τη χρήση της λέξης κλειδί `scan`. Για την υπό σάρωση παράμετρο δίνονται η αρχική τιμή της, το πλήθος και το μέγεθος των βημάτων με τη μορφή, π.χ. (`HNX 70.0 10 0.5`). Αυτό σημαίνει ότι θα γίνουν 11 υπολογισμοί απλού σημείου. Στον πρώτο η γωνία H-N-X είναι ίση με 70°. Στους υπόλοιπους 10 η γωνία H-N-X αυξάνει με βήμα 0.5.

8.2.4.2 Το μόριο του νερού

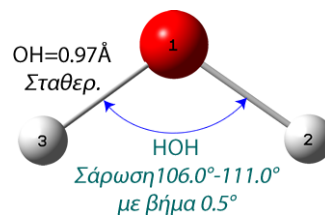
Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (*non relaxed PES scan*) για το μόριο H₂O σε ότι αφορά τη γωνία H-O-H και συγκεκριμένα τη μεταβολή της από 106.0° έως 111.0° με βήμα 0.5° επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί `scan`. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

```
Αρχείο εισόδου: H2O_Zmat_scan_HOH_Zmat.gjf
%chk=H2O_Zmat_scan_HOH_Zmat.chk
# hf/3-21g scan

H2O scan of HOH

0 1
O
H      1   OH
H      1   OH      2   HOH

HOH 106.0 10 0.5
OH 0.97
```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `H2O_Zmat_scan_HOH_Zmat.out`. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή:

```
Summary of the potential surface scan:
  N      HOH      SCF
----  -
  1      106.0000  -75.58587
  2      106.5000  -75.58591
  3      107.0000  -75.58593
  4      107.5000  -75.58594
  5      108.0000  -75.58593
  6      108.5000  -75.58591
  7      109.0000  -75.58587
```

8	109.5000	-75.58582
9	110.0000	-75.58576
10	110.5000	-75.58568
11	111.0000	-75.58558
----	-----	-----

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (*relaxed PES scan*) για το μόριο H₂O σε ότι αφορά τη γωνία H-O-H και συγκεκριμένα τη μεταβολή της από 106.0° έως 111.0° με βήμα 0.5° επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί `opt=modredundant`. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

```
Αρχείο εισόδου: H2O Zmat scan relax HOH red.gjf
```

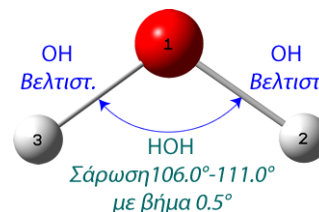
```
%chk=H2O_Zmat_scan_relax_HOH_red.chk
# hf/3-21g opt=modredundant
```

```
H2O relaxed PES scan of HOH
```

```
0 1
O
H          1   OH
H          1   OH    2   HOH
```

```
HOH 106.0
OH 0.97
```

```
3 1 2 s 10 0.5
```

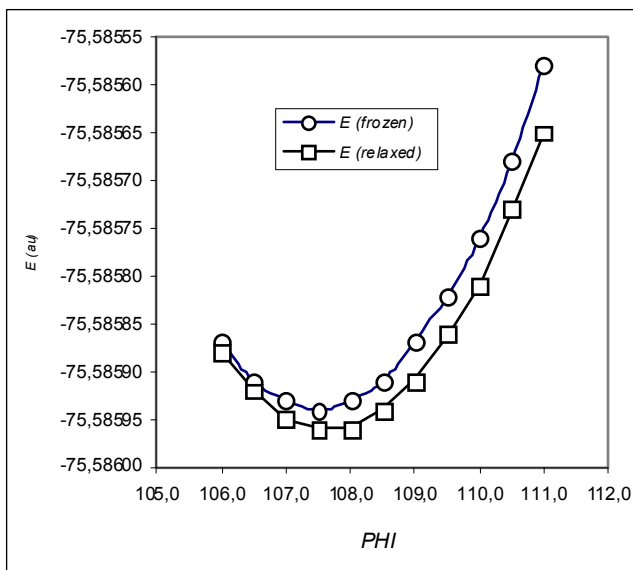


Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `H2O_Zmat_scan_relax_HOH_red.out`. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου, των βελτιστοποιημένων τιμών των υπολοίπων και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή:

```
Summary of Optimized Potential Surface Scan
```

	1	2	3	4	5
Eigenvalues	-75.58588	-75.58592	-75.58595	-75.58596	-75.58596
R1	0.96796	0.96746	0.96717	0.96691	0.96622
R2	0.96796	0.96746	0.96717	0.96691	0.96622
A1	106.00000	106.50000	107.00000	107.50000	108.00000
	6	7	8		
Eigenvalues	-75.58594	-75.58591	-75.58586		
R1	0.96633	0.96569	0.96533		
R2	0.96633	0.96569	0.96533		
A1	108.50000	109.00000	109.50000		
	9	10	11		
Eigenvalues	-75.58581	-75.58573	-75.58565		
R1	0.96497	0.96461	0.96425		
R2	0.96497	0.96461	0.96425		
A1	110.00000	110.50000	111.00000		

Τα αποτελέσματα των δύο σαρώσεων υπό μορφή διαγράμματος δίνονται παραπλεύρως. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι οι ενέργειες της σάρωσης με χαλάρωση είναι πάντα μικρότερες από αυτή χωρίς χαλάρωση, καθώς σε κάθε σημείο έχουν βελτιστοποιηθεί όλες οι γεωμετρικές παράμετροι. Επίσης, το ελάχιστο της σάρωσης χωρίς χαλάρωση ($\approx 107.5^\circ$) διαφέρει ελαφρώς από αυτό της σάρωσης με χαλάρωση ($\approx 107.7^\circ$) με το τελευταίο να είναι πιο κοντά στο πραγματικό που υπολογίστηκε στην παράγραφο 8.2.2.2 (107.7372°).



8.2.4.3 Το μόριο της αμμωνίας

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (*non relaxed PES scan*) για το μόριο NH₃ αφορά τη γωνία H-N-X. Η γωνία αυτή ορίζει και το βαθμό πυραμιδοποίησης. Η γωνία αυτή θα μεταβληθεί από 70.0° έως 110.25° με βήμα 1.75° ώστε να γίνει εμφανής η μεταβολή της ενέργειας κατά την αναστροφή του μορίου από μια πυραμιδική γεωμετρία (HNX<90°) σε μια άλλη ισοδύναμη (HNX>90°). Η σάρωση επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί *scan*. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

Αρχείο εισόδου: NH3_Zmat_scan_HNX_Zmat.gjf							
%chk=NH3_Zmat_scan_HNX_Zmat.chk							
# hf/3-21g scan							
NH3 scan of HNX							
0	1						
X							
N	1	NX					
H	2	NH	1	HNX			
H	2	NH	1	HNX	3	HNXH	
H	2	NH	1	HNX	3	-HNXH	
HNX			70.0	23	1.75		
NX			1.0				
NH			1.0				
HNXH			120.0				

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο NH3_Zmat_scan_HNX_Zmat.out. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή.

Summary of the potential surface scan:		
N	HOH	SCF
---	-----	-----
1	70.0000	-55.87141
2	71.7500	-55.87198
3	73.5000	-55.87218
4	75.2500	-55.87211
...		
11	87.5000	-55.86956
12	89.2500	-55.86944
13	91.0000	-55.86945
...		
21	105.0000	-55.87214
22	106.7500	-55.87217
23	108.5000	-55.87192
24	110.2500	-55.87130
---	-----	-----

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (*relaxed PES scan*) σε ότι αφορά τη γωνία πυραμιδοποίησης δεν είναι δυνατή με βάση τη λέξη κλειδί *opt=ModRedundant*, καθώς στο πρόγραμμα *Gaussian09W* η χρήση πλεοναζουσών συντεταγμένων δεν υποστηρίζει ψευδοάτομα. Έτσι, εκτελείται μια σειρά ανεξάρτητων βελτιστοποιήσεων με βάση τη Z-matrix χρησιμοποιώντας τις λέξεις κλειδιά *opt=z-matrix* και *geom=modify*, χρησιμοποιώντας ένα αρχείο εισόδου με τα δεδομένα κάθε νέου υπολογισμού να χωρίζονται από αυτά του προηγούμενου με τη λέξη κλειδί *--Link1--*. Σε κάθε βελτιστοποίηση η γωνία HNX παραμένει σταθερή και βελτιστοποιείται το μήκος NH. Τμήμα του αρχείου αυτού είναι το παρακάτω.

Αρχείο εισόδου: NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.gjf	
%chk=NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.chk	
# hf/3-21g opt=z-matrix	
NH3 relaxed PES scan of HNX	

```

0 1
X
N 1 NX
H 2 NH 1 HNX
H 2 NH 1 HNX 3 HNXH
H 2 NH 1 HNX 3 -HNXH

NH 1.0

HNX 70.0
NX 1.0
HNXH 120.0

--Link1--
%chk=NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.chk
# hf/3-21g geom=modify opt=Z-matrix

NH3 relaxed PES scan of HNX

0 1

HNX 71.75

... ..
--Link1--
%chk=NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.chk
# hf/3-21g geom=modify opt=Z-matrix

NH3 relaxed PES scan of HNX

0 1

HNX 110.25

```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα 24 υπολογισμών που εγγράφονται στο αρχείο `NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.out`. Σε κάθε έναν από αυτούς η γεωμετρία διαβάζεται από το αρχείο `chk` και η τιμή της γωνίας `HNX` μεταβάλλεται, όπως φαίνεται στη συνέχεια.

```

Z-Matrix taken from the checkpoint file:
NH3_Zmat_scan_relax_HNX_Zmat.chk
Charge = 0 Multiplicity = 1
Replacement values for variables:
HNX 71.75
X
N,1,NX
H,2,NH,1,HNX
H,2,NH,1,HNX,3,HNXH,0
H,2,NH,1,HNX,3,-HNXH,0
Variables:
NH=1.00803686
Constants:
HNX=71.75
NX=1.
HNXH=120.

```

Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει συνοπτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της σάρωσης και έτσι τα ενεργειακά δεδομένα πρέπει να αναζητηθούν σε κάθε υπολογισμό. Οι υπολογισθείσες τιμές δίνονται στη συνέχεια.

```

HNX E (relaxed)
70.00 -55.87158
71.75 -55.87205
73.50 -55.87220
75.25 -55.87211
77.00 -55.87185
... ..
87.50 -55.86976

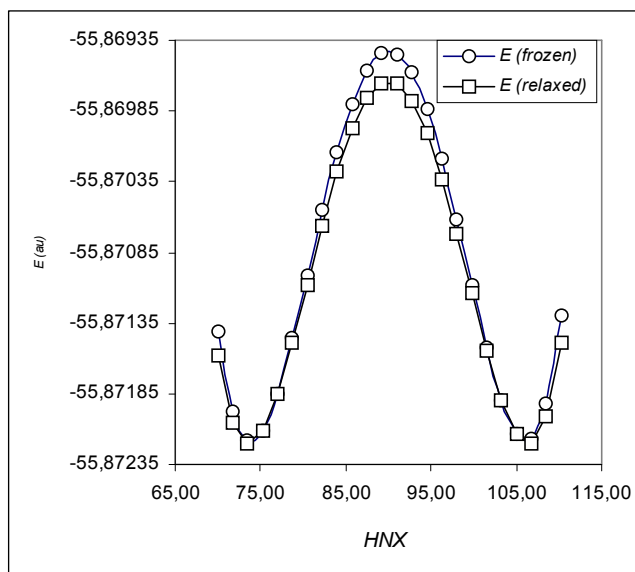
```

```

89.25 -55.86965
91.00 -55.86966
92.75 -55.86978
...
103.25 -55.87190
105.00 -55.87214
106.75 -55.87220
108.50 -55.87201
110.25 -55.87149

```

Στα αποτελέσματα των δύο σαρώσεων υπό μορφή διαγράμματος που δίνονται παραπλεύρως φαίνεται ξεκάθαρα η αναστροφή του μορίου μέσω της δομής της μεταβατικής κατάστασης με επίπεδη γεωμετρία ($\text{HNX}=90^\circ$). Οι ενέργειες της σάρωσης με χαλάρωση είναι πάντα μικρότερες από αυτή χωρίς χαλάρωση, καθώς σε κάθε σημείο έχουν βελτιστοποιηθεί όλες οι γεωμετρικές παράμετροι. Τα ελάχιστα της σάρωσης με και χωρίς χαλάρωση διαφέρουν ελάχιστα.



8.2.4.4 Το μόριο της μεθανάλης

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (*non relaxed PES scan*) για το μόριο της μεθανάλης αφορά τη γωνία H-C-O. Η γωνία αυτή θα μεταβληθεί από 112.0° έως 132.0° με βήμα 2.0° . Σημειώνεται ότι λόγω συμμετρίας οι γωνίες 3-1-2 και 4-1-2 είναι ίσες. Η σάρωση επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί *scan*. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

```

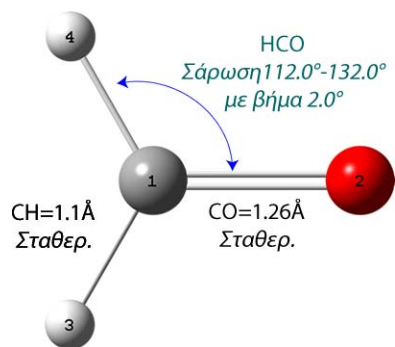
Αρχείο εισόδου: H2CO_Zmat_scan_HCO_Zmat.gjf
%chk=H2CO_Zmat_scan_HCO_Zmat.chk
# hf/3-21g scan

H2CO scan of HCO

0 1
C
O          1    CO
H          1    CH    2    HCO
H          1    CH    2    HCO    3    HCOH

CO      1.26
HCO    112.0 10 2.0
CH      1.1
HCOH   180.0

```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο *H2CO_Zmat_scan_HCO_Zmat.out*. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή.

```

Summary of the potential surface scan:
  N      HOH      SCF
-----
  1      112.0000 -113.20509
  2      114.0000 -113.20936
  3      116.0000 -113.21273
  4      118.0000 -113.21515
  5      120.0000 -113.21660
  6      122.0000 -113.21703
  7      124.0000 -113.21643
  8      126.0000 -113.21474

```

9	128.0000	-113.21191
10	130.0000	-113.20790
11	132.0000	-113.20265
----	-----	-----

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (*relaxed PES scan*) σε ότι αφορά τη γωνία H-C-O δεν είναι δυνατή με βάση τη λέξη κλειδί `opt=ModRedundant`. Υπάρχουν δύο συντεταγμένες για αυτή την γωνία, A(3-1-2) και A(4-1-2), και από τη συνημεταβολή τους (11 τιμές) θα προέκυπταν 11x11=121 υπολογισμοί. Σε 110 από αυτούς τους υπολογισμούς όπου A(3-1-2) ≠ A(4-1-2) η γεωμετρία αποκλίνει από την επιθυμητή συμμετρία του μορίου (C_{2v}). Έτσι, εκτελείται μια σειρά ανεξάρτητων βελτιστοποιήσεων με βάση τη Z-matrix χρησιμοποιώντας τις λέξεις κλειδιά `opt=Z-matrix` και `geom=modify`, χρησιμοποιώντας ένα αρχείο εισόδου με τα δεδομένα κάθε νέου υπολογισμού να χωρίζονται από αυτά του προηγούμενου με τη λέξη κλειδί `--Link1--`. Σε κάθε βελτιστοποίηση η γωνία HCO παραμένει σταθερή και βελτιστοποιούνται τα μήκη δεσμών C-O και C-H. Τμήμα του αρχείου αυτού είναι το παρακάτω.

```

Αρχείο εισόδου: H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.gjf
%chk=H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.chk
# hf/3-21g opt=Z-matrix

H2CO relaxed PES scan of HCO
0 1
C
O          1    CO
H          1    CH    2    HCO
H          1    CH    2    HCO    3    HCOH

CO  1.26
CH  1.1
HCOH 180.0

HCO  112.0

--Link1--
%chk=H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.chk
# hf/3-21g geom=modify opt=Z-matrix

H2CO relaxed PES scan of HCO
0 1

HCO          114.0

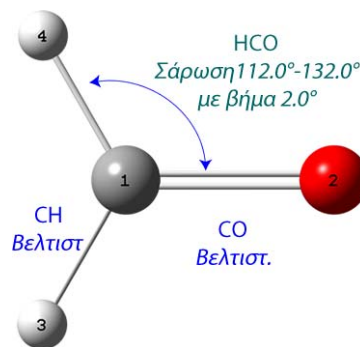
.....

--Link1--
%chk=H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.chk
# hf/3-21g geom=modify opt=Z-matrix

H2CO relaxed PES scan of HCO
0 1

HCO          132.0

```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα 11 υπολογισμών που εγγράφονται στο αρχείο `H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.out`. Σε κάθε έναν από αυτούς η γεωμετρία διαβάζεται από το αρχείο `chk` και η τιμή της γωνίας HNX μεταβάλλεται, όπως φαίνεται στη συνέχεια.

```

Z-Matrix taken from the checkpoint file:
H2CO_Zmat_scan_relax_HCO_Zmat.chk

```

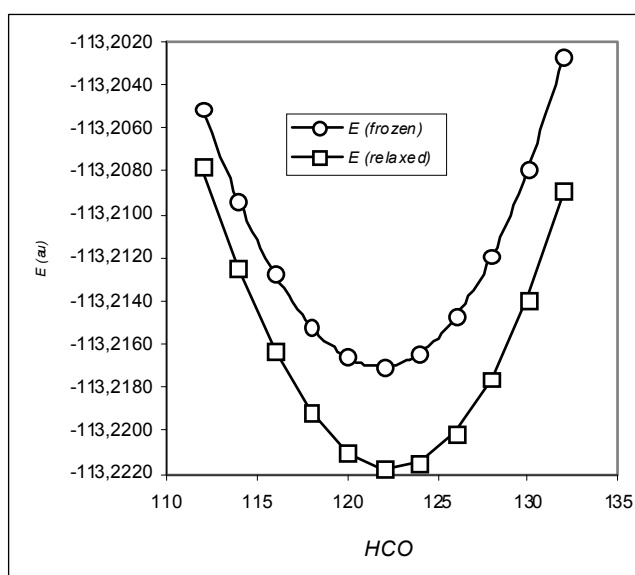
```

Charge = 0 Multiplicity = 1
Replacement values for variables:
HCO 114.
C
O,1,CO
H,1,CH,2,HCO
H,1,CH,2,HCO,3,HCOH,0
Variables:
CO=1.22399989
CH=1.07834621
HCOH=180.
Constants:
HCO=114.

```

Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει συνοπτικός πίνακας των αποτελεσμάτων της σάρωσης και έτσι τα ενεργειακά δεδομένα πρέπει να αναζητηθούν σε κάθε υπολογισμό. Οι υπολογισθείσες τιμές δίνονται στη συνέχεια.

HNX	E (relaxed)
112.0000	-113,2078
114.0000	-113,2125
116.0000	-113,2163
118.0000	-113,2191
120.0000	-113,2210
122.0000	-113,2218
124.0000	-113,2215
126.0000	-113,2201
128.0000	-113,2176
130.0000	-113,2139
132.0000	-113,2089



Τα αποτελέσματα των δύο σαρώσεων υπό μορφή διαγράμματος δίνονται παραπλεύρως. Οι ενέργειες της σάρωσης με χαλάρωση είναι πάντα μικρότερες από αυτή χωρίς χαλάρωση, καθώς σε κάθε σημείο έχουν βελτιστοποιηθεί όλες οι γεωμετρικές παράμετροι. Τα ελάχιστα της σάρωσης με και χωρίς χαλάρωση διαφέρουν ελάχιστα.

8.2.4.5 Το μόριο του αιθανίου

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας χωρίς χαλάρωση (*non relaxed PES scan*) για το μόριο του αιθανίου σε ότι αφορά τη γωνία PHI, η οποία ορίζει την εσωτερική στρέψη του μορίου γύρω από το δεσμό C-C, και συγκεκριμένα τη μεταβολή της από 0.0° έως 240.0° με βήμα 10.0° επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί *scan*. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

Αρχείο εισόδου: H3CCH3 Zmat scan PHI Zmat.gjf

```

%chk=H3CCH3_Zmat_scan_PHI_Zmat.chk
# hf/3-21g scan

```

H3CCH3 scan of PHI

```

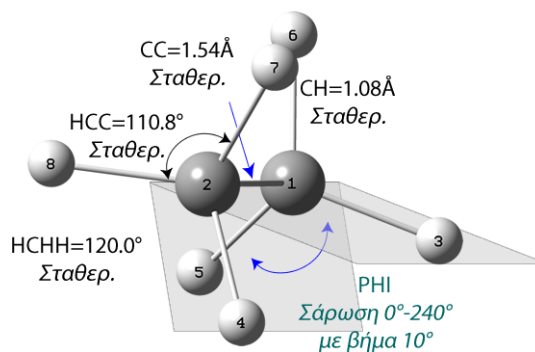
0 1
C
C 1 CC
H 1 CH 2 HCC
H 2 CH 1 HCC 3 PHI
H 1 CH 2 HCC 3 HCHH
H 1 CH 2 HCC 3 -HCHH
H 2 CH 1 HCC 4 HCHH
H 2 CH 1 HCC 4 -HCHH

```

```

CC 1.540
CH 1.080

```



```
HCC 110.8
PHI 0.0 24 10.0
HCHH 120.0
```

Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο `H3CCH3_Zmat_scan_PHI_Zmat.out`. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή.

Summary of the potential surface scan:

N	PHI	SCF
1	0.0000	-78.78928
2	10.0000	-78.78958
3	20.0000	-78.79043
4	30.0000	-78.79158
5	40.0000	-78.79273
6	50.0000	-78.79357
7	60.0000	-78.79387
8	70.0000	-78.79357
9	80.0000	-78.79273
10	90.0000	-78.79158
11	100.0000	-78.79043
12	110.0000	-78.78958
13	120.0000	-78.78928
14	130.0000	-78.78958
15	140.0000	-78.79043
16	150.0000	-78.79158
17	160.0000	-78.79273
18	170.0000	-78.79357
19	180.0000	-78.79387
20	190.0000	-78.79357
21	200.0000	-78.79273
22	210.0000	-78.79158
23	220.0000	-78.79043
24	230.0000	-78.78958
25	240.0000	-78.78928

Η σάρωση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας με χαλάρωση (*relaxed PES scan*) για το μόριο του αιθανίου σε ότι αφορά τη γωνία PHI (γωνία 4-2-1-3) και συγκεκριμένα τη μεταβολή της από 0.0° έως 240.0° με βήμα 10.0° επιτυγχάνεται με το πρόγραμμα *Gaussian09W* και τη λέξη κλειδί `opt=modredundant`. Το αρχείο εισόδου είναι το παρακάτω.

Αρχείο εισόδου: `H3CCH3_Zmat_scan_relax_PHI_red.gjf`

```
%chk=H3CCH3_Zmat_scan_relax_PHI_red.chk
# hf/3-21g opt=modredundant
```

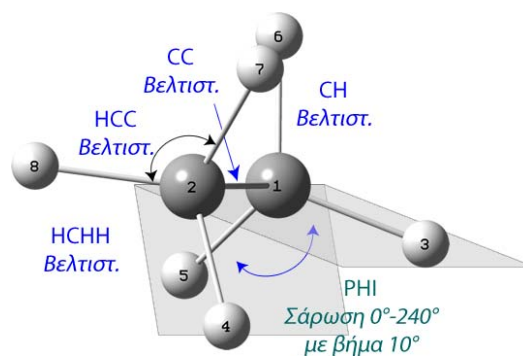
Ethane relaxed PES scan of PHI

```
0 1
```

```
C
C 1 CC
H 1 CH 2 HCC
H 2 CH 1 HCC 3 PHI
H 1 CH 2 HCC 3 HCHH
H 1 CH 2 HCC 3 -HCHH
H 2 CH 1 HCC 4 HCHH
H 2 CH 1 HCC 4 -HCHH
```

```
CC 1.540
CH 1.080
HCC 110.8
PHI 0.0
HCHH 120.0
```

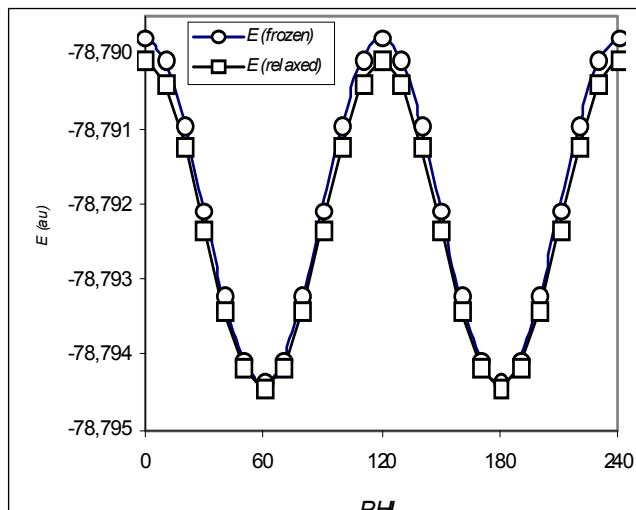
```
4 2 1 3 s 24 10.0
```



Από την εκτέλεση των υπολογισμών με το πρόγραμμα *Gaussian09W* με βάση το παραπάνω αρχείο εισόδου προκύπτουν τα αποτελέσματα που εγγράφονται στο αρχείο *H3CCH3_zmat_scan_relax_PHI_red.out*. Τα αποτελέσματα με τη μορφή ενός πίνακα των τιμών της υπό σάρωση παραμέτρου, των βελτιστοποιημένων τιμών των υπολοίπων και των ενεργειών βρίσκονται στο τέλος του αρχείου και έχουν τη μορφή.

Summary of Optimized Potential Surface Scan					
	1	2	3	4	5
Eigenvalues --	-78,78957	-78,78988	-78,79071	-78,79182	-78,79290
...					
D1	0,00000	10,00013	20,00030	30,00041	40,00035
...					
	6	7	8	9	10
Eigenvalues --	-78,79367	-78,79395	-78,79367	-78,79290	-78,79182
...					
A12	108,09386	108,13285	108,09882	108,04691	107,93271
D1	50,00025	60,00037	70,00016	80,00036	90,00028
...					
	11	12	13	14	15
Eigenvalues --	-78,79071	-78,78988	-78,78957	-78,78988	-78,79071
R1	1,55260	1,55493	1,55656	1,55509	1,55246
...					
D1	100,00037	110,00026	120,00033	130,00032	140,00031
...					
	16	17	18	19	20
Eigenvalues --	-78,79182	-78,79290	-78,79367	-78,79395	-78,79367
...					
D1	150,00026	160,00034	170,00028	179,99973	169,99968
...					
	21	22	23	24	25
Eigenvalues --	-78,79290	-78,79182	-78,79071	-78,78988	-78,78957
...					
D1	-159,99976	-149,99968	-139,99968	-129,99975	-119,99970
...					

Τα αποτελέσματα των δύο σαρώσεων υπό μορφή διαγράμματος δίνονται παραπλεύρως. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι οι ενέργειες της σάρωσης με χαλάρωση είναι πάντα μικρότερες από αυτή χωρίς χαλάρωση, καθώς σε κάθε σημείο έχουν βελτιστοποιηθεί όλες οι γεωμετρικές παράμετροι. Τα ελάχιστα και στις δύο σαρώσεις απαντούν σε γωνίες 60° και 180° , δηλαδή σε διαβαθμισμένη διαμόρφωση, ενώ τα μέγιστα απαντούν σε γωνίες 0° , 120° και 240° , δηλαδή σε εκλειπτική διαμόρφωση.



9. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ, ΚΑΝΟΝΙΚΩΝ ΤΡΟΠΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

9.1 Ο υπολογισμός των συχνοτήτων

9.1.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί ο υπολογισμός συχνοτήτων αποτελεί απαραίτητη συνέχεια ενός υπολογισμού βελτιστοποίησης για να διαπιστωθεί αν η βελτιστοποιημένη γεωμετρία αποτελεί ελάχιστο, μεταβατική κατάσταση ή σημείο καμψής ανώτερης τάξης στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας του μορίου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση της λέξης κλειδί freq μαζί με την λέξη κλειδί opt. Παρόλα αυτά ο υπολογισμός συχνοτήτων μπορεί να εκτελεσθεί αυτόνομα, με χρήση μόνο της λέξης κλειδί freq, με στόχο τη μελέτη της φασματοσκοπίας δόνησης των μορίων. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να εισαχθεί μια βελτιστοποιημένη γεωμετρία με αντιγραφή της από ένα αρχείο αποτελεσμάτων βελτιστοποίησης, η να διαβαστεί από ένα αρχείο chk του υπολογισμού βελτιστοποίησης με τη χρήση της λέξης κλειδί Geom=AllCheck ή Geom=Checkpoint, όπως φαίνεται παρακάτω.

```
%chk=H2O_cart_full_opt_red_freq.chk  
# hf/3-21g freq geom=AllCheck
```

ή

```
%chk=H3CCH3H2O_cart_full_opt_red_freq.chk  
# hf/3-21g freq geom=Checkpoint
```

```
Frequency calculation of H2O
```

```
0 1
```

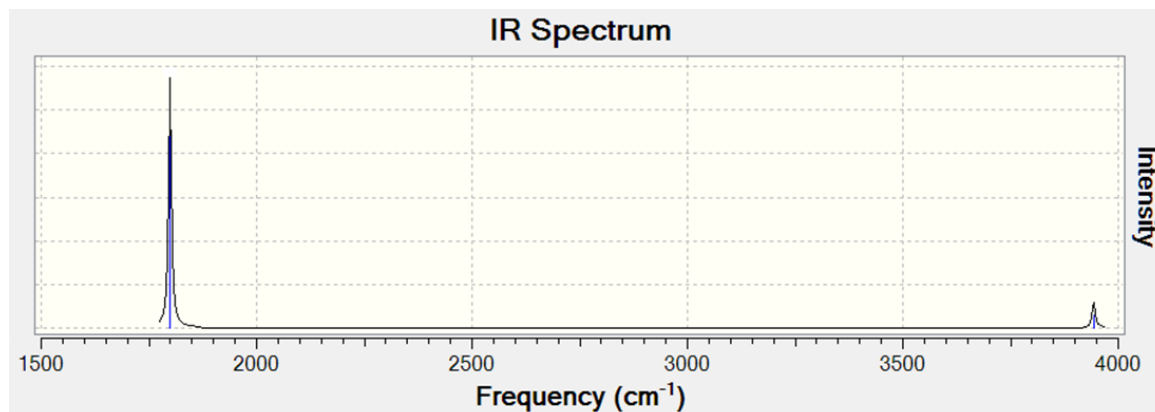
Στη συνέχεια θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών συχνοτήτων που έγιναν μετά την βελτιστοποίηση των μορίων με βάση καρτεσιανές συντεταγμένες.

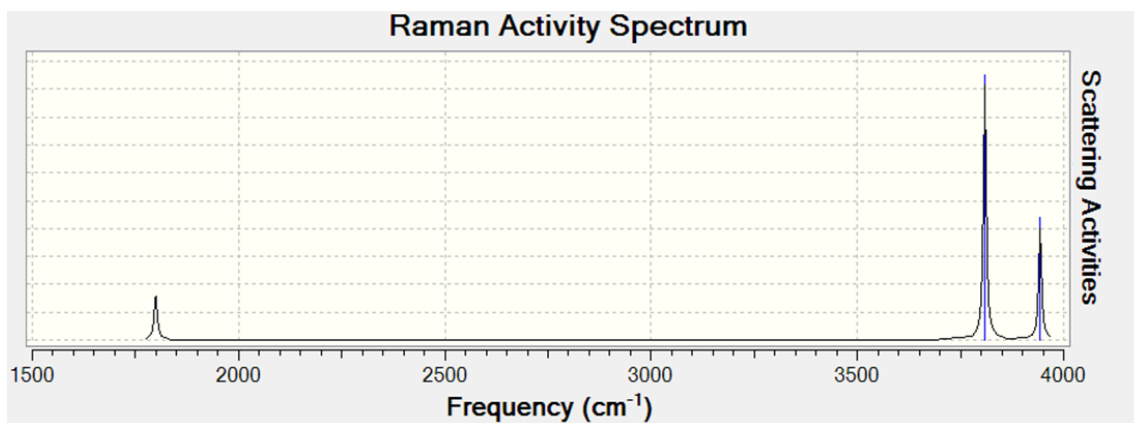
9.1.2 Το μόριο του νερού

Οι συχνότητες δόνησης, οι εντάσεις των ταινιών απορρόφησης στο φάσμα IR και οι ενεργότητες στο φάσμα Raman, για το βελτιστοποιημένο μόριο του νερού, όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων H2O_full_Cart_red_freq.chk, δίνονται παρακάτω.

```
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering  
.....  
                1                2                3  
                A1                A1                B2  
Frequencies -- 1799.2006          3809.3891          3943.2818  
IR Inten    -- 79.9885            0.0475            9.2023  
Raman Activ -- 11.4963            95.8049           44.0802
```

Τα φάσματα IR και Raman που προκύπτουν δίνονται στη συνέχεια.



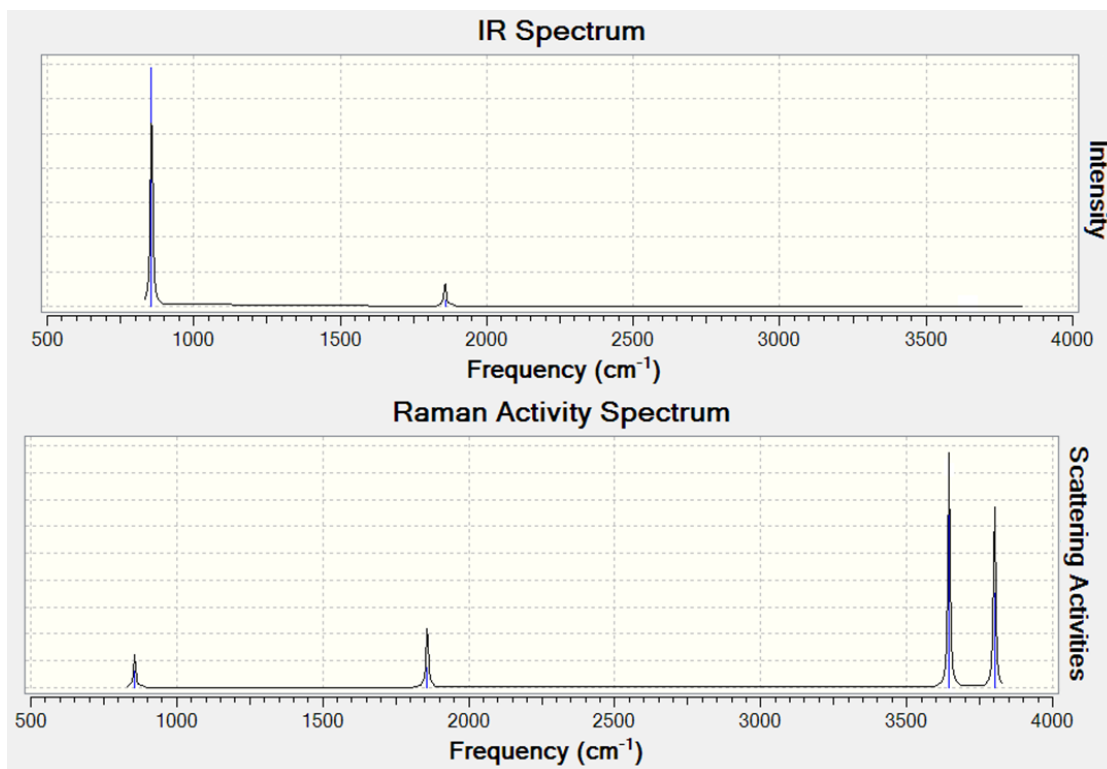


9.1.3 Το μόριο της αμμωνίας (πυραμιδική γεωμετρία)

Η πυραμιδική γεωμετρία της αμμωνίας αποτελεί όπως είδαμε το ελάχιστο στην PES του μορίου. Οι συχνότητες δόνησης, οι εντάσεις των ταινιών απορρόφησης στο φάσμα IR και οι ενεργότητες στο φάσμα Raman, όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων NH3_pyr_full_Cart_red_freq.chk, δίνονται παρακάτω.

Harmonic frequencies (cm** ⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering			
.....	1	2	3
	A1	E	E
Frequencies --	856.6572	1858.0656	1858.0656
IR Inten --	380.3858	22.6986	22.6986
Raman Activ --	8.8429	10.4181	10.4181
	4	5	6
	A1	E	E
Frequencies --	3645.0484	3801.1365	3801.1365
IR Inten --	0.2728	0.9298	0.9298
Raman Activ --	108.6812	47.2105	47.2105

Τα φάσματα IR και Raman που προκύπτουν δίνονται στη συνέχεια.

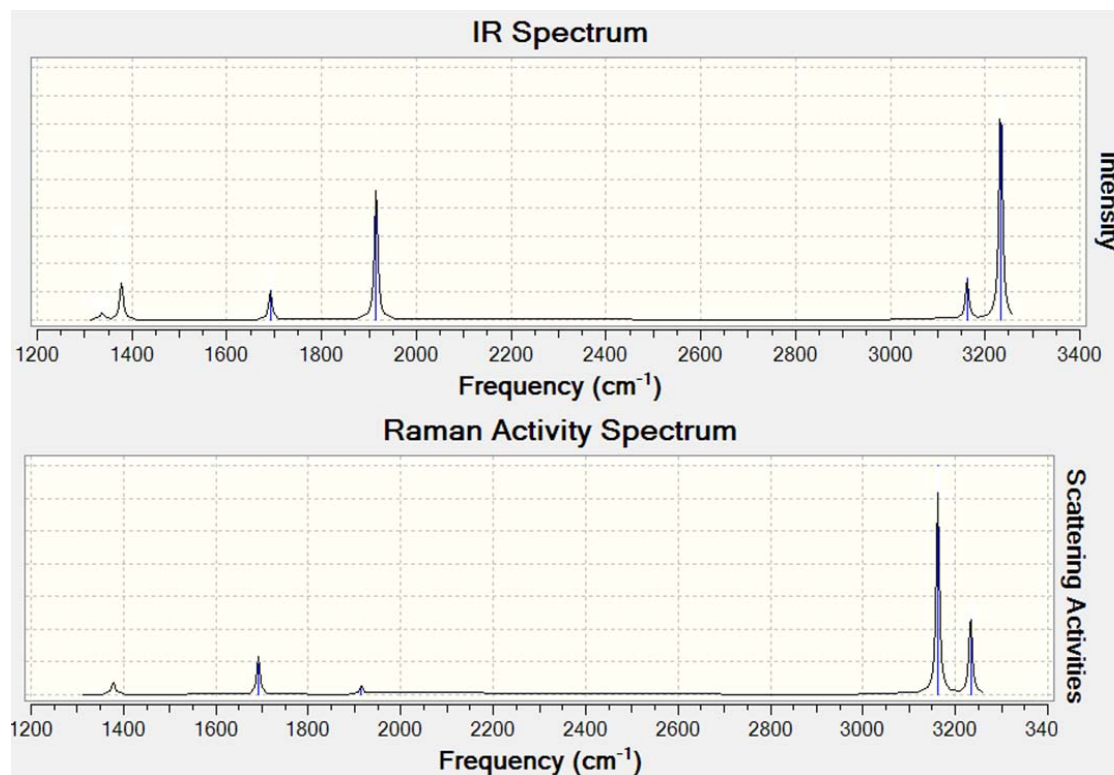


9.1.4 Το μόριο της μεθανάλης

Οι συχνότητες δόνησης, οι εντάσεις των ταινιών απορρόφησης στο φάσμα IR και οι ενεργότητες στο φάσμα Raman, για το βελτιστοποιημένο μόριο της μεθανάλης, όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων H2CO_full_Cart_red_freq.chk, δίνονται παρακάτω.

Harmonic frequencies (cm ⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering			
.....	1	2	3
	B1	B2	A1
Frequencies --	1337.2826	1378.4358	1692.6043
IR Inten --	4.9149	20.1068	15.9095
Raman Activ --	0.1422	5.2221	16.7684
	4	5	6
	A1	A1	B2
Frequencies --	1915.4451	3162.3640	3233.4183
IR Inten --	69.3640	21.6139	120.4197
Raman Activ --	4.7404	120.6603	49.3047

Τα φάσματα IR και Raman που προκύπτουν δίνονται στη συνέχεια.



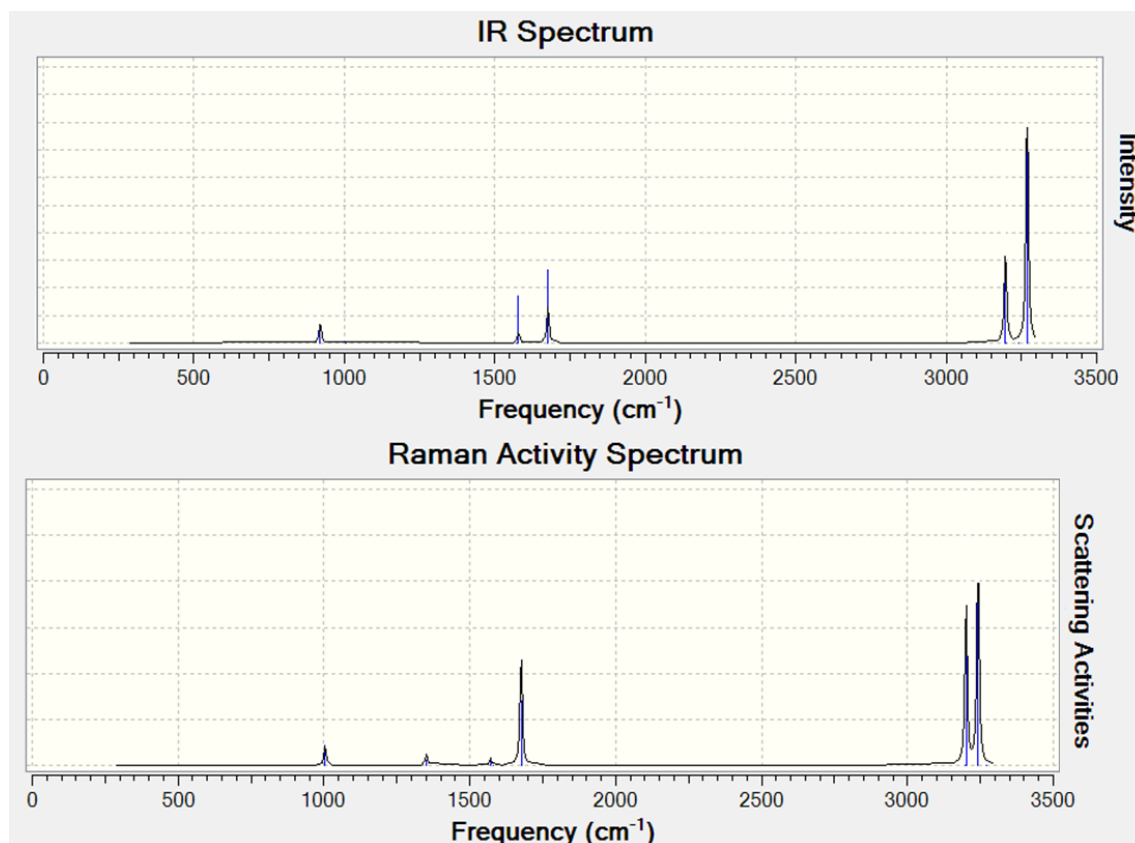
9.1.5 Το μόριο του αιθανίου (Διαβαθμισμένη διαμόρφωση)

Η διαβαθμισμένη γεωμετρία του αιθανίου αποτελεί όπως είδαμε το ελάχιστο στην PES του μορίου. Οι συχνότητες δόνησης, οι εντάσεις των ταινιών απορρόφησης στο φάσμα IR και οι ενεργότητες στο φάσμα Raman, όπως εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων H3CCH3_D3_full_Cart_red_freq.chk, δίνονται παρακάτω.

Harmonic frequencies (cm ⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering			
.....	1	2	3
	A1	E	E
Frequencies --	311.2270	920.9222	920.9222
IR Inten --	0.0000	6.7603	6.7603
Raman Activ --	0.0000	0.0000	0.0000
	4	5	6
	A1	E	E
Frequencies --	1004.7570	1351.3610	1351.3610
IR Inten --	0.0000	0.0000	0.0000
Raman Activ --	14.5056	4.0304	4.0304

	7	8	9
	A1	A2	E
Frequencies --	1571.1228	1579.5433	1676.8901
IR Inten --	0.0000	6.5456	0.0002
Raman Activ --	5.4924	0.0000	47.3399
	10	11	12
	E	E	E
Frequencies --	1676.8901	1677.8357	1677.8357
IR Inten --	0.0002	10.6242	10.6242
Raman Activ --	47.3399	0.0010	0.0010
	13	14	15
	A2	A1	E
Frequencies --	3197.6499	3201.8305	3242.4460
IR Inten --	53.3854	0.0000	0.0000
Raman Activ --	0.0000	199.8794	135.7778
	16	17	18
	E	E	E
Frequencies --	3242.4460	3269.2990	3269.2990
IR Inten --	0.0000	70.2741	70.2741
Raman Activ --	135.7778	0.0000	0.0000

Τα φάσματα IR και Raman που προκύπτουν δίνονται στη συνέχεια.



9.2 Η οπτικοποίηση των κανονικών τρόπων δόνησης

9.2.1 Εισαγωγή

Στα αποτελέσματα ενός υπολογισμού συχνοτήτων για κάθε υπολογιζόμενη συχνότητα δόνησης δίνονται και τα πλάτη της κίνησης κατά τους καρτεσιανούς άξονες x , y , z των ατόμων του μορίου στον συγκεκριμένο κανονικό τρόπο δόνησης. Παράδειγμα ενός κανονικού τρόπου δόνησης του μορίου του νερού δίνεται παραπλεύρως.

		1			
		A1			
Frequencies --		1799.2006			
...					
IR Inten --		79.9885			
Raman Activ --		11.4963			
...					
Atom	AN	X	Y	Z	
1	8	0.00	0.00	0.07	
2	1	0.00	-0.39	-0.59	
3	1	0.00	0.39	-0.59	



4: CO τάση



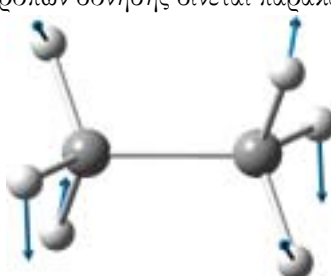
5: CH2 Συμμετρική τάση



6: CH2 Ασύμμετρη τάση

9.2.5 Το μόριο του αιθανίου (διαβαθμισμένη διαμόρφωση)

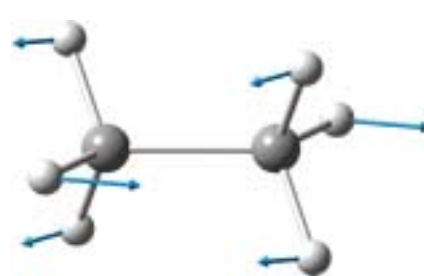
Τα πλάτη των κανονικών τρόπων δόνησης για το μόριο του αιθανίου, στη διαβαθμισμένη διαμόρφωση που αποτελεί όπως είδαμε το ελάχιστο στην PES του μορίου, εμφανίζονται στο αρχείο αποτελεσμάτων H3CCH3_D3_full_Cart_red_freq.chk. Με βάση αυτά η οπτικοποίηση και ο χαρακτηρισμός των κανονικών τρόπων δόνησης δίνεται παρακάτω.



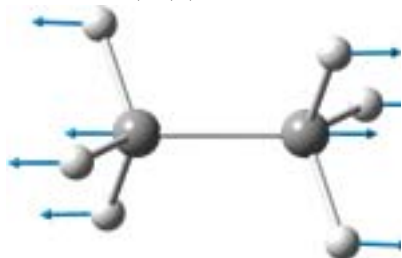
1: CH3 Στρέψη



2: CH3 Λικνιζόμενη κάμψη



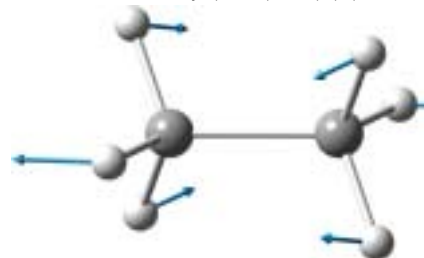
3: CH3 Λικνιζόμενη κάμψη



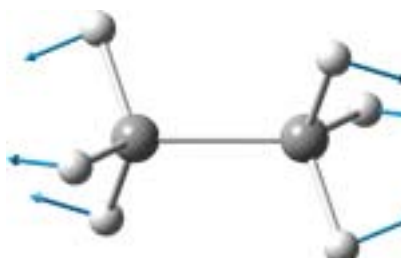
4: C-C τάση



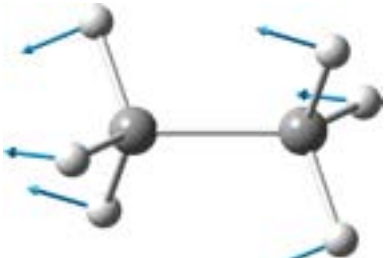
5: CH3 Λικνιζόμενη κάμψη



6: CH3 Λικνιζόμενη κάμψη



7: CH3 Συμ. παραμόρφωση



8: CH3 Συμ. παραμόρφωση



9: CH3 Διαγ. παραμόρφωση



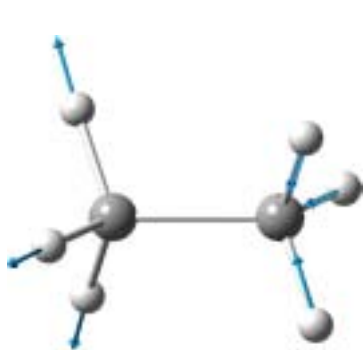
10: CH3 Διαγ. παραμόρφωση



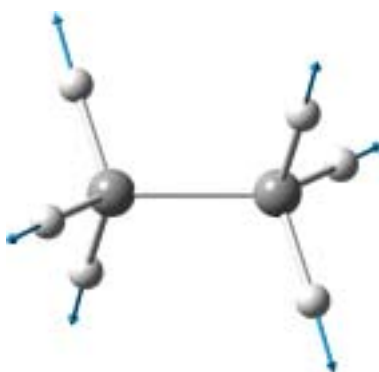
11: CH3 Διαγ. παραμόρφωση



12: CH3 Διαγ. παραμόρφωση



13: CH3 Συμμετρική τάση



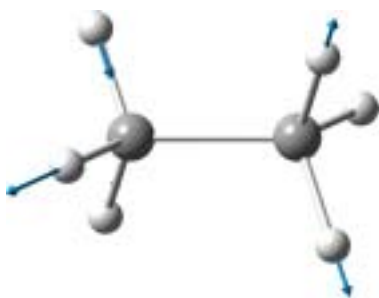
14: CH3 Συμμετρική τάση



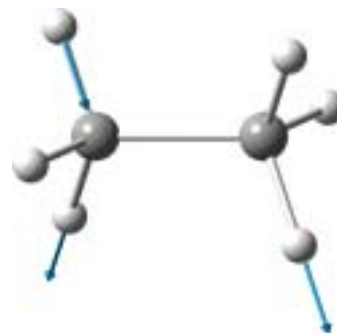
15: CH3 Διαγώνια τάση



16: CH3 Διαγώνια τάση



17: CH3 Διαγώνια τάση



18: CH3 Διαγώνια τάση

9.3. Εύρεση ελαχίστων με βάση μια μεταβατική κατάσταση

9.3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη διαπιστωθεί σε μερικές περιπτώσεις κατά την αναζήτηση ενός ελαχίστου στην PES προκύπτει μια γεωμετρία η οποία είναι μια μεταβατική κατάσταση ή ένα σημείο κάμψης ανώτερης τάξης με βάση τις υπολογιζόμενες μιγαδικές συχνότητες. Η μεταβατική κατάσταση είναι ελάχιστο ως προς όλες τις κατευθύνσεις εκτός από μια ως προς την οποία είναι μέγιστο. Η μοναδική αυτή κατεύθυνση συνδέει δύο ελάχιστα.

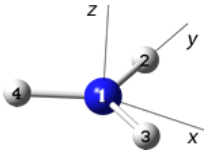
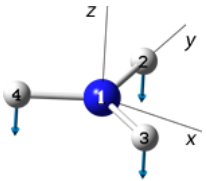
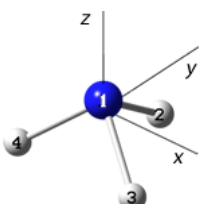
Με βάση τα παραπάνω η διαταραχή τη γεωμετρίας της μεταβατικής κατάστασης προς την κατεύθυνση των ελαχίστων και στη συνέχεια η βελτιστοποίηση της διαταραγμένης γεωμετρίας θα οδηγήσει σε ένα ελάχιστο. Η κατεύθυνση όμως της διαταραχής περιγράφεται από τα πλάτη του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί στη μιγαδική συχνότητα και έτσι η νέα αρχική γεωμετρία προκύπτει, όπως θα δούμε στη συνέχεια, από το άθροισμα των συντεταγμένων x , y , z κάθε ατόμου με τα πλάτη x , y , z του ατόμου που αντιστοιχούν στη μιγαδική συχνότητα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι οι καρτεσιανές συντεταγμένες που αθροίζονται πρέπει να είναι αυτές του πρότυπου προσανατολισμού (*Standard orientation*) του υπολογισμού συχνοτήτων καθώς τα πλάτη των κανονικών τρόπων δόνησης δίνονται με βάση αυτόν και όχι τον προσανατολισμό εισαγωγής. Τέλος, στην περίπτωση ενός σημείου κάμψης ανώτερης τάξης η γεωμετρία διαταράσσεται με βάση τα πλάτη του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί σε μία από τις μιγαδικές συχνότητες.

9.3.2 Το μόριο της αμμωνίας

Στην παράγραφο 8.2.1.4 βελτιστοποιήθηκε η επίπεδη γεωμετρία της αμμωνίας (αρχείο αποτελεσμάτων NH3_plan_cart_full_opt_red_freq.out). Από τον υπολογισμό συχνοτήτων προέκυψε μια μιγαδική συχνότητα και έτσι η γεωμετρία αυτή χαρακτηρίστηκε ως μεταβατική κατάσταση. Από την εξέταση των πλατών δόνησης του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί στη συχνότητα αυτή προκύπτει ότι συνίστανται στην

απόκλιση των ατόμων υδρογόνου από το επίπεδο και συνεπώς στην πυραμιδοποίηση του μορίου. Η άθροιση των καρτεσιανών συντεταγμένων του πρότυπου προσανατολισμού της μεταβατικής κατάστασης αθροίζονται με τα πλάτη του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί στη μιγαδική συχνότητα (-615.6744cm^{-1}) και προκύπτει μια νέα διαταραγμένη γεωμετρία όπως φαίνεται παρακάτω.

Πρότυπος προσανατολισμός μεταβατικής κατάστασης	Standard orientation: ----- Coordinates (Angstroms) Atom X Y Z ----- 1 0.000000 0.000000 0.000000 2 0.000000 0.991246 0.000000 3 0.858444 -0.495623 0.000000 4 -0.858444 -0.495623 0.000000 -----	
Πλάτη κανονικού τρόπου δόνησης με μιγαδική συχνότητα	1 A2" Frequencies -- -615.6744 Atom X Y Z 1 0.00 0.00 0.12 2 0.00 0.00 -0.57 3 0.00 0.00 -0.57 4 0.00 0.00 -0.57	
Διαταραγμένη γεωμετρία	----- Coordinates (Angstroms) Atom X Y Z ----- 1 0.000000 0.000000 0.120000 2 0.000000 0.991246 -0.570000 3 0.858444 -0.495623 -0.570000 4 -0.858444 -0.495623 -0.570000 -----	

Η γεωμετρία αυτή εισάγεται σε ένα νέο υπολογισμό βελτιστοποίησης από τον οποίο προκύπτει μια βελτιστοποιημένη πυραμιδική γεωμετρία (αρχεία NH3_TStoMin_cart_full_opt_red_freq.gjf και NH3_TStoMin_cart_full_opt_red_freq.out). Η γεωμετρία αυτή αποτελεί ελάχιστο (0 μιγαδικές συχνότητες) και ταυτίζεται πλήρως με την πυραμιδική δομή που βελτιστοποιήθηκε στην παράγραφο 8.2.1.3 (αρχείο αποτελεσμάτων NH3_pyr_cart_full_opt_red_freq.out).

9.3.3 Το μόριο του αιθανίου

Στην παράγραφο 8.2.1.7 βελτιστοποιήθηκε η εκλειπτική διαμόρφωση του αιθανίου (αρχείο αποτελεσμάτων H3CCH3_D3h_cart_full_opt_red_freq.out). Από τον υπολογισμό συχνοτήτων προέκυψε μια μιγαδική συχνότητα και έτσι η γεωμετρία αυτή χαρακτηρίστηκε ως μεταβατική κατάσταση. Από την εξέταση των πλατών δόνησης του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί στη συχνότητα αυτή προκύπτει ότι συνίστανται στην εσωτερική στρέψη του μορίου γύρω από το δεσμό C-C και στην απόκλιση του από την εκλειπτική διαμόρφωση. Η άθροιση των καρτεσιανών συντεταγμένων του πρότυπου προσανατολισμού της μεταβατικής κατάστασης αθροίζονται με τα πλάτη του κανονικού τρόπου δόνησης που αντιστοιχεί στη μιγαδική συχνότητα (-301.2192cm^{-1}) και προκύπτει μια νέα διαταραγμένη γεωμετρία όπως φαίνεται παρακάτω.

Πρότυπος προσανατολισμός	Standard orientation: ----- Coordinates (Angstroms) Atom X Y Z ----- 1 0.000000 0.000000 0.778510 2 0.000000 0.000000 -0.778510 3 0.000000 1.010069 1.169465 4 0.000000 1.010069 -1.169465 5 -0.874745 -0.505034 1.169465 6 0.874745 -0.505034 1.169465 7 0.874745 -0.505034 -1.169465 8 -0.874745 -0.505034 -1.169465 -----	
	1 A1" Frequencies -- -301.2192 Atom X Y Z 1 0.00 0.00 0.00 2 0.00 0.00 0.00 3 0.41 0.00 0.00 4 -0.41 0.00 0.00 5 -0.20 0.35 0.00 6 -0.20 -0.35 0.00 7 0.20 0.35 0.00 8 0.20 -0.35 0.00	
Διαταραγμένη γεωμετρία	----- Coordinates (Angstroms) Atom X Y Z ----- 1 0.000000 0.000000 0.778510 2 0.000000 0.000000 -0.778510 3 0.410000 1.010069 1.169465 4 -0.410000 1.010069 -1.169465 5 -1.074745 -0.155034 1.169465 6 0.674745 -0.855034 1.169465 7 1.074745 -0.155034 -1.169465 8 -0.674745 -0.855034 -1.169465 -----	

Η γεωμετρία αυτή εισάγεται σε ένα νέο υπολογισμό βελτιστοποίησης από τον οποίο προκύπτει μια βελτιστοποιημένη διαβαθμισμένη γεωμετρία (αρχείο H3CCH3_TStoMin_cart_full_opt_red_freq.gjf και H3CCH3_TStoMin_cart_full_opt_red_freq.out). Η γεωμετρία αυτή αποτελεί ελάχιστο (0 μιγαδικές συχνότητες) και ταυτίζεται πλήρως με τη διαβαθμισμένη δομή που βελτιστοποιήθηκε στην παράγραφο 8.2.1.6 (αρχείο αποτελεσμάτων H3CCH3_D3_cart_full_opt_red_freq.out).

9.4 Παραδείγματα υπολογισμού θερμοχημικών δεδομένων

9.4.1 Εισαγωγή

Όλα τα δεδομένα για τον υπολογισμό των θερμοχημικών δεδομένων ενός μορίου περιέχονται στο αρχείο αποτελεσμάτων του υπολογισμού συχνοτήτων που ακολουθεί αυτόν της βελτιστοποίησης. Στη συνέχεια παρατίθενται τα δεδομένα για τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες που αποτελούν ελάχιστα στην PES των μορίων που μελετήθηκαν προηγουμένως

9.4.2 Το μόριο του νερού

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού συχνοτήτων για τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία του νερού (παρ. 8.2.1.2) υπάρχουν στο αρχείο H2O_cart_full_opt_red_freq.out. Με βάση αυτά υπολογίζονται τα παρακάτω θερμοχημικά δεδομένα.

E_{elec}	H ηλεκτρονιακή ενέργεια από τον υπολογισμό SCF: SCF Done: E(RHF) = -75.5859595965 A.U. after 1 cycles	
ZPVE	Ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου: Zero-point correction= 0.021761 (Hartree/Particle) Πολλαπλασιασμός με τον αριθμό Avogadro και μετατροπή σε <i>Joules/mol</i> ή <i>Kcal/mol</i> : Zero-point vibrational energy 57132.9 (Joules/Mol) 13.65509 (Kcal/Mol)	
E_0	Εσωτερική ενέργεια στους 0K, $E_0 = E_{tot} + ZPVE$: Sum of electronic and zero-point Energies=	-75.564199 (A.U.)
$E(0-298)$	Θερμική διόρθωση (0-298), $E(0-298) = \delta E_{el} + \delta E_{vib} + \delta E_{rot} + \delta E_{trans}$: Thermal correction to Energy= 0.024595 (A.U.) (Σημειώνεται ότι εμπεριέχει την ZPVE)	
E_{298}	Ενέργεια στους 298.15K, $E_{298} = E_{elec} + E(0-298)$: Sum of electronic and thermal Energies=	-75.561365 (A.U.)
H_{298}	Ενθαλπία στους 298.15K, $H_{298} = E_{298} + RT$: Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-75.560421 (A.U.)
G_{298}	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs στους 298.15K: $G_{298} = H_{298} + TS_{298}$: Sum of electronic and thermal Free Energies=	-75.581844 (A.U.)

9.4.3 Το μόριο της αμμωνίας (πυραμιδική γεωμετρία)

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού συχνοτήτων για τη βελτιστοποιημένη πυραμιδική γεωμετρία της αμμωνίας (παρ. 8.2.1.3) υπάρχουν στο αρχείο NH3_pyr_cart_full_opt_red_freq.out. Με βάση αυτά υπολογίζονται τα παρακάτω θερμοχημικά δεδομένα.

E_{elec}	H ηλεκτρονιακή ενέργεια από τον υπολογισμό SCF: SCF Done: E(RHF) = -55.8722034301 A.U. after 1 cycles	
ZPVE	Ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου: Zero-point correction= 0.036041 (Hartree/Particle) Πολλαπλασιασμός με τον αριθμό Avogadro και μετατροπή σε <i>Joules/mol</i> ή <i>Kcal/mol</i> : Zero-point vibrational energy 94625.3 (Joules/Mol) 22.61598 (Kcal/Mol)	
E_0	Εσωτερική ενέργεια στους 0K, $E_0 = E_{tot} + ZPVE$: Sum of electronic and zero-point Energies=	-55.836163 (A.U.)
$E(0-298)$	Θερμική διόρθωση (0-298), $E(0-298) = \delta E_{el} + \delta E_{vib} + \delta E_{rot} + \delta E_{trans}$: Thermal correction to Energy= 0.038939 (A.U.) (Σημειώνεται ότι εμπεριέχει την ZPVE)	
E_{298}	Ενέργεια στους 298.15K, $E_{298} = E_{elec} + E(0-298)$: Sum of electronic and thermal Energies=	-55.833264 (A.U.)
H_{298}	Ενθαλπία στους 298.15K, $H_{298} = E_{298} + RT$: Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-55.832320 (A.U.)
G_{298}	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs στους 298.15K: $G_{298} = H_{298} + TS_{298}$: Sum of electronic and thermal Free Energies=	-55.854166 (A.U.)

9.4.4 Το μόριο της μεθανάλης

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού συχνοτήτων για τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία της μεθανάλης (παρ. 8.2.1.5) υπάρχουν στο αρχείο H2CO_cart_full_opt_red_freq.out. Με βάση αυτά υπολογίζονται τα παρακάτω θερμοχημικά δεδομένα.

E_{elec}	Η ηλεκτρονιακή ενέργεια από τον υπολογισμό SCF: SCF Done: E (RHF) = -113.221820005 A.U. after 1 cycles	
ZPVE	Ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου: Zero-point correction= (Hartree/Particle)	0.028977
	Πολλαπλασιασμός με τον αριθμό Avogadro και μετατροπή σε <i>Joules/mol</i> ή <i>Kcal/mol</i> : Zero-point vibrational energy 76079.8 (Joules/Mol) 18.18351 (Kcal/Mol)	
E_0	Εσωτερική ενέργεια στους 0K, $E_0 = E_{tot} + ZPVE$: Sum of electronic and zero-point Energies=	-113.192843 (A.U.)
$E(0-298)$	Θερμική διόρθωση (0-298), $E(0-298) = \delta E_{el} + \delta E_{vib} + \delta E_{rot} + \delta E_{trans}$: Thermal correction to Energy= (Σημειώνεται ότι εμπεριέχει την ZPVE)	0.024595 (A.U.)
E_{298}	Ενέργεια στους 298.15K, $E_{298} = E_{elec} + E(0-298)$: Sum of electronic and thermal Energies=	-113.189989 (A.U.)
H_{298}	Ενθαλπία στους 298.15K, $H_{298} = E_{298} + RT$: Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-113.189045 (A.U.)
G_{298}	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs στους 298.15K: $G_{298} = H_{298} + TS_{298}$: Sum of electronic and thermal Free Energies=	-113.213818 (A.U.)

9.4.5 Το μόριο του αιθανίου (διαβαθμισμένη διαμόρφωση)

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού συχνοτήτων για τη βελτιστοποιημένη διαβαθμισμένη διαμόρφωση της του αιθανίου (παρ. 8.2.1.6) υπάρχουν στο αρχείο H3CCH3_D3_cart_full_opt_red_freq.out. Με βάση αυτά υπολογίζονται τα παρακάτω θερμοχημικά δεδομένα.

E_{elec}	Η ηλεκτρονιακή ενέργεια από τον υπολογισμό SCF: SCF Done: E (RHF) = -78.7939479105 A.U. after 1 cycles	
ZPVE	Ενέργεια δόνησης μηδενικού σημείου: Zero-point correction= (Hartree/Particle)	0.080063
	Πολλαπλασιασμός με τον αριθμό Avogadro και μετατροπή σε <i>Joules/mol</i> ή <i>Kcal/mol</i> : Zero-point vibrational energy 210205.6 (Joules/Mol) 50.24035 (Kcal/Mol)	
E_0	Εσωτερική ενέργεια στους 0K, $E_0 = E_{tot} + ZPVE$: Sum of electronic and zero-point Energies=	-78.713885 (A.U.)
$E(0-298)$	Θερμική διόρθωση (0-298), $E(0-298) = \delta E_{el} + \delta E_{vib} + \delta E_{rot} + \delta E_{trans}$: Thermal correction to Energy= (Σημειώνεται ότι εμπεριέχει την ZPVE)	0.083473 (A.U.)
E_{298}	Ενέργεια στους 298.15K, $E_{298} = E_{elec} + E(0-298)$: Sum of electronic and thermal Energies=	-78.710475 (A.U.)
H_{298}	Ενθαλπία στους 298.15K, $H_{298} = E_{298} + RT$: Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-78.709531 (A.U.)
G_{298}	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs στους 298.15K: $G_{298} = H_{298} + TS_{298}$: Sum of electronic and thermal Free Energies=	-78.735286 (A.U.)

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Geometry Optimization, H. B. Schlegel, *WTREs Computational Molecular Science*, 1, 790, 2011.

Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models, C. J. Cramer, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., 2004.

Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, E. Lewars, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.

Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data, J. Cioslowski, ed., Kluwer Academic Publishers, 2002.

Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, David C. Young, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., 2001.

Molecular Modelling. Principles and Applications, A. R. Leach, 2nd ed., Prentice Hall, 2001.

Introduction to Computational Chemistry, F. Jensen, John Wiley & Sons Inc., 1999.

Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, J. B. Foresman, Aeleen Frish, Gaussian Inc., 1996.

A Computational Approach to Chemistry, D. H. Hirst, Blackwell Scientific Pubs, 1990.

Ανάλυση Κανονικών Συντεταγμένων και Υπολογισμός Σταθερών Δύναμης Πολυατομικών Μορίων, Μ. Π. Σιγάλας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1988.