



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της Ενεργειακής Υπερεπιφάνειας του Οξειδίου του Πυριτίου

ΟΛΓΑ ΦΑΛΑΓΚΑΡΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

2017

"Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν.5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2"

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 751^Α/22.06.2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Δρ. Βασίλειος Σ. Μελισσάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Δρ. Απόστολος Αυγερόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Δρ. Ιωάννης Ν. Δημητρόπουλος, τ. Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 02.07.2009

Θέμα: «Μελέτη της Ενεργειακής Υπερεπιφάνειας του Οξειδίου του Πυριτίου»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 950^Α/26.05.2017

Δρ. Βασίλειος Σ. Μελισσάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπων)

Δρ. Απόστολος Αυγερόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Κωνσταντίνος Χ. Βλάχος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Ιωάννης Ν. Δημητρόπουλος, τ. Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Δρ. Γεώργιος Κ. Μπουλουγούρης, Λέκτορας του Τμήματος Μοριακής Βιολογίας και Γενετικής του Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης

Δρ. Δημήτριος Κ. Παπαγιάννης, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δρ. Λουκάς Δ. Περιστεράς, Ερευνητής Γ' του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 16-06-2017

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία – Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Βαμβέτσου Ζωή – Βαλεντίνα

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1	εισαγωγή	1
1.1	μοριακές προσομοιώσεις	1
1.2	κλασσική Μοριακή Δυναμική	3
1.3	Μοριακή Δυναμική από πρώτες αρχές	3
1.3.1	Μοριακή Δυναμική με χρήση του συναρτησιακού της πυκνότητας (Kohn- Sham).....	4
1.3.2	Μοριακή Δυναμική Car-Parrinello.....	5
1.4	μεθοδολογία και δομή της εργασίας	6
2	πολυμορφικές δομές της silica	7
2.1	κρυσταλλική δομή.....	8
2.1.1	χαλαζίας	8
2.1.2	τριδυμίτης.....	8
2.1.3	χριστοβαλίτης	9
2.1.4	κοεσίτης.....	10
2.1.5	στισοβίτης.....	10
2.2	ιδιότητες των πολυμορφικών δομών.....	11
2.3	διάγραμμα φάσης	11
3	διαμοριακές δυνάμεις	13
4	δυναμικά για τη silica	16
4.1	διάκριση σε κλάσεις ή γενιές	16
4.2	διάκριση ανάλογα με τον τρόπο που αντιμετωπίζονται οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας..	17
4.3	διάκριση ανάλογα με τον τρόπο προσδιορισμού των παραμέτρων	18
4.4	διάκριση ανάλογα με το εάν η τοπολογία των δεσμών είναι στατική ή δυναμική.....	18
4.5	δυναμικά που αφορούν στη silica.....	19
4.5.1	Woodcock	20
4.5.2	Stillinger-Weber.....	20
4.5.3	Lasaga & Gibbs	21
4.5.4	TTAM	23
4.5.5	Feuston & Garofalini	24
4.5.6	Tersoff	25
4.5.7	Kawamura.....	25
4.5.8	Vashista et al.....	26
4.5.9	BKS.....	27
4.5.10	Hill & Sauer	28
4.5.11	Demiralp.....	30

4.5.12	Watanabe et al.....	30
4.5.13	Tangney & Scandolo	32
4.5.14	ReaxFF _{SiO}	34
4.5.15	Pedone.....	35
4.5.16	Munetoh et al	36
4.5.17	CHIK.....	37
5	δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	38
5.1	μελέτη των δεσμικών αλληλεπιδράσεων	38
5.1.1	η δομή	39
5.1.2	η μεθοδολογία.....	41
5.1.3	η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης	41
5.2	γεωμετρία ισορροπίας	42
5.2.1	επίδραση της μεθόδου και του συνόλου βάσης στην γεωμετρία ισορροπίας	42
5.2.2	επίδραση του μεγέθους της δομής στην γεωμετρία ισορροπίας	53
5.3	καμπύλες αλληλεπίδρασης.....	55
5.3.1	επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στην καμπύλη αλληλεπίδρασης	55
5.3.2	επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης	61
5.3.3	επίδραση του μεγέθους της δομής στην καμπύλη αλληλεπίδρασης	62
5.3.4	επίδραση της διόρθωσης για την ενέργεια μηδενικού σημείου στην καμπύλη αλληλεπίδρασης	69
5.4	συναρτησιακή μορφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων	72
5.4.1	μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την έκταση δεσμού	72
5.4.2	μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την κάμψη γωνίας δεσμών.....	75
5.4.3	μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την μεταβολή της διεδρης γωνίας.....	78
5.5	παραμετροποίηση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων	79
5.5.1	καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους δεν περιλαμβάνεται ο συσχετισμός ηλεκτρονίων	80
5.5.2	καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους ο συσχετισμός ηλεκτρονίων περιλαμβάνεται μέσω του συναρτησιακού της πυκνότητας.....	89
5.5.3	καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους ο συσχετισμός περιλαμβάνεται μέσω της θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά.....	98
5.6	παραμετροποίηση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων - αξιολόγηση.....	108
5.6.1	αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου	111
5.6.2	αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου	111
5.6.3	αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.....	112

6	μή δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	113
6.1	μελέτη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	113
6.1.1	η δομή.....	114
6.1.2	η μεθοδολογία	114
6.1.3	η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης	119
6.2	σημαντικές παράμετροι της μη δεσμικής αλληλεπίδρασης	120
6.2.1	r_{infinity} - απόσταση στην οποία θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα και η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0	121
6.2.2	επίδρασή του επιλεγόμενου συνόλου βάσης στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0	126
6.2.3	επίδρασή του επιλεγόμενου συνόλου βάσης στην απόσταση ισορροπίας r_0	131
6.3	καμπύλες αλληλεπίδρασης	133
6.3.1	επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στις καμπύλες των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	133
6.3.2	επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης	134
6.3.3	επίδραση της διόρθωσης για το σφάλμα υπέρθεσης (BSSE) στις καμπύλες αλληλεπίδρασης	138
6.4	συναρτησιακή μορφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	154
6.4.1	μαθηματική μορφή της καμπύλης	154
6.4.2	προσδιορισμός της μαθηματικής μορφής των καμπύλων αλληλεπίδρασης	164
7	επικύρωση (validation) του δυναμικού.....	194
7.1	εσωτερική επικύρωση του δυναμικού	194
7.1.1	αναπαραγωγή της δομής ισορροπίας	195
7.1.2	αναπαραγωγή των καμπύλων δυναμικής ενέργειας (δεσμικές αλληλεπιδράσεις):	201
7.2	τροποποίηση του δυναμικού	204
7.2.1	εφαρμογές για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ενός κλασσικού δυναμικού από μεθόδους από πρώτες αρχές με τη μέθοδο force matching	205
7.2.2	τροποποίηση των παραμέτρων του δυναμικού.....	211
7.3	εξωτερική επικύρωση του δυναμικού	225
7.3.1	αναπαραγωγή της κρυσταλλικής δομής και της πυκνότητας του α -quartz.....	225
7.3.2	αναπαραγωγή της κρυσταλλικής δομής και της πυκνότητας του β -quartz.....	240
8	σύνοψη - συμπεράσματα	246
	παράρτημα Α: δεσμικές αλληλεπιδράσεις - συσχετισμός ηλεκτρονίων και καμπύλη αλληλεπίδρασης.....	248
	παράρτημα Β: δεσμικές αλληλεπιδράσεις - σύνολο βάσης και καμπύλη αλληλεπίδρασης	255
	παράρτημα Γ: μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις $-r_{\text{infinity}}$ και το βάθος του πηγαδιού ϵ_0	261
	παράρτημα Δ: μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις - συσχετισμός ηλεκτρονίων και καμπύλη αλληλεπίδρασης...	265

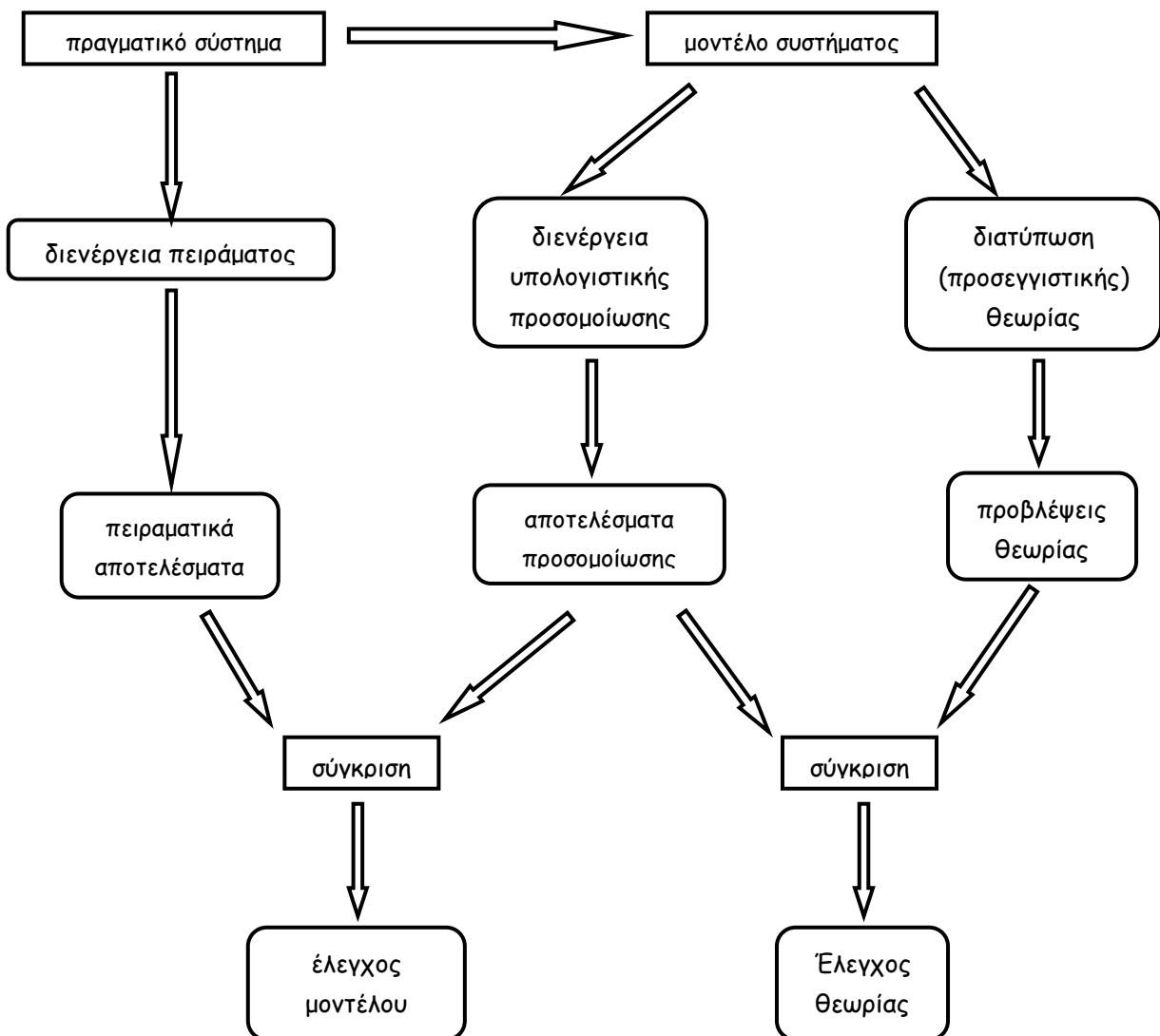
πίνακας περιεχομένων

παράρτημα Ε: έκταση δεσμού στην πολλαπλή τετραεδρική δομή.....	271
παράρτημα ΣΤ: η δίδεξη γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.....	276
κατάλογος πινάκων	280
κατάλογος σχημάτων.....	286
βιβλιογραφία.....	299

1 εισαγωγή

1.1 μοριακές προσομοιώσεις

Οι μοριακές προσομοιώσεις οδηγούν από τις μικροσκοπικές ιδιότητες ενός συστήματος (π.χ. ατομικές μάζες, αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, μοριακές γεωμετρίες) στις μακροσκοπικές ιδιότητες που έχουν πειραματικό ενδιαφέρον (π.χ. πυκνότητα, διάγραμμα φάσεων, παραμέτρους τάξης). Εκτός από την καθαρά ακαδημαϊκή αξία που έχει ένα «πείραμα στον υπολογιστή», οι προσομοιώσεις είναι χρήσιμες και τεχνολογικά αφού μπορούν να υποκαταστήσουν πειράματα που είναι δύσκολο έως αδύνατον να πραγματοποιηθούν (π.χ. σε ακραίες συνθήκες πίεσης ή θερμοκρασίας). Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται μία αναπαράσταση της σύνδεσης μεταξύ πειράματος, θεωρίας και προσομοίωσης.



σχήμα 1: σύνδεση μεταξύ πειράματος, θεωρίας και προσομοίωσης

Ένα ικανοποιητικό (αντιπροσωπευτικό) μοντέλο του πραγματικού συστήματος, πρέπει να οδηγεί σε μακροσκοπικές ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές που προσδιορίζονται από το πραγματικό σύστημα με τη βοήθεια ενός πειράματος. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την προσομοίωση για να αξιολογήσουμε τις παραδοχές της θεωρίας ή να χρησιμοποιήσουμε τις προβλέψεις της θεωρίας για να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Αντίστοιχα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα για να αξιολογήσουμε την ποιότητα του μοντέλου και της προσομοίωσης αλλά μπορούμε και να χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα μίας προσομοίωσης για να σχεδιάσουμε ένα πραγματικό σύστημα το οποίο να έχει επιθυμητές ιδιότητες (όπως αυτές προσδιορίζονται από ένα πείραμα) ή για να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα (π.χ. την προέλευση μίας κορυφής στο φάσμα Raman).

Μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής δεν είναι τίποτε άλλο από την μοντέρνα έκφραση μίας παλιάς, ιδιαίτερα παλαιομοδίτικης επιστημονικής ιδέας: μπορούμε να προβλέψουμε τη συμπεριφορά ενός συστήματος εάν γνωρίζουμε ένα σύνολο από αρχικές συνθήκες καθώς και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης για το σύστημα αυτό. Από την εποχή του Νεύτωνα έως σήμερα, αυτή η ντετερμινιστική μαθηματική ερμηνεία της φύσης έχει δεσπόζουσα θέση στην επιστήμη. Σε μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής υπολογίζονται οι κινήσεις ανεξάρτητων σωμάτων σε μοντέλα που περιγράφουν υλικά σε στερεή, αέρια ή υγρή φάση. Η βασική ιδέα είναι η κίνηση, η οποία και περιγράφει πως αλλάζει η ταχύτητα, η θέση και ο προσανατολισμός των σωμάτων με τον χρόνο. Ως αποτέλεσμα, η Μοριακή Δυναμική δημιουργεί μια ζωντανή εικόνα (τροχιά - trajectory) που παρακολουθεί τα μόρια καθώς αυτά κινούνται προς την μία ή την άλλη κατεύθυνση, αλλάζουν κατεύθυνση, συστρέφονται, συγκρούονται μεταξύ τους και πιθανόν και με το δοχείο που τα περιέχει. Κατόπιν, από την εικόνα αυτή, με χρήση στατιστικών μεθόδων εξάγονται ποσότητες οι οποίες μπορούν να μετρηθούν πειραματικά.

Σε μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής, όπου η δυναμική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$, η κατάσταση του συστήματος καθορίζεται από την εξίσωση του Νεύτωνα:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = -\nabla_V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) \quad (1)$$

και τα παρατηρήσιμα μεγέθη O υπολογίζονται από την

$$\langle O(\{\vec{R}_I\}) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt O(\{\vec{R}_I(t)\}) \quad (2)$$

Η συνάρτηση $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$ χρησιμοποιείται ως είσοδος για την προσομοίωση και καθορίζει (σε μεγάλο βαθμό) την ποιότητά της.

1.2 κλασσική Μοριακή Δυναμική

Στα πλαίσια της **Κλασσικής Μοριακής Δυναμικής**, η συνάρτηση $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$ καθορίζεται εμπειρικά ούτως ώστε να αναπαράγει πειραματικά δεδομένα και είναι σταθερή από την αρχή της προσομοίωσης μέχρι το τέλος. Το πρόβλημα είναι πως η ικανότητα τέτοιων δυναμικών συναρτήσεων να περιγράψουν συστήματα ή περιοχές του διαγράμματος φάσης που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη δημιουργία τους είναι σχετικά περιορισμένη. Επιπλέον, δεν έχουν την ικανότητα να προσομοιώσουν ικανοποιητικά διεργασίες κατά τη διάρκεια των οποίων η ηλεκτρονική δομή του συστήματος αλλάζει δραματικά.

1.3 Μοριακή Δυναμική από πρώτες αρχές

Κάποια από τα προβλήματα αυτά αίρονται εάν χρησιμοποιήσουμε **Μοριακή Δυναμική από πρώτες αρχές**, όπου οι δυνάμεις που δρουν πάνω σε κάθε πυρήνα υπολογίζονται κάθε στιγμή (on the fly) καθώς δημιουργείται η τροχιά της μοριακής δυναμικής. Με τον τρόπο αυτό, δεν χρειάζεται να προσδιοριστεί η πλήρης ενεργειακή υπερεπιφάνεια του συστήματος. Αρκούν τα σημεία της εκείνα από τα οποία διέρχεται το σύστημα καθώς εξελίσσεται.

Η δυναμική ενέργεια του συστήματος $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$ καθορίζεται από την θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος, δηλ:

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) = E_0(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) \quad (3)$$

Έτσι, η προσέγγιση μεταφέρεται από την επιλογή της δυναμικής επιφάνειας στην επιλογή του προσεγγιστικού τρόπου με τον οποίο θα προσδιοριστεί η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο θα επιλυθεί η εξίσωση του Schrodinger.

Η πρώτη προσέγγιση που απαιτείται να κάνουμε είναι η προσέγγιση των Born - Oppenheimer, όπου διαχωρίζουμε την κίνηση των ηλεκτρονίων από την κίνηση των πυρήνων. Κατόπιν, μπορούμε να ακολουθήσουμε δύο δρόμους : αυτόν της προσέγγισης των Kohn- Sham ή αυτόν της προσέγγισης των Car - Parrinello.

1.3.1 Μοριακή Δυναμική με χρήση του συναρτησιακού της πυκνότητας (Kohn- Sham)

Η μεθοδολογία αυτή, στηρίζεται στην θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας όπου το πολυηλεκτρονικό πρόβλημα αναπτύσσεται όχι ως προς τις 3N συντεταγμένες θέσης αλλά ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα $n(\vec{r})$.

Στην μεθοδολογία Kohn-Sham, η ενέργεια εκφράζεται ως προς ένα σύνολο n κατειλημμένων μόνο-ηλεκτρονιακών τροχιακών $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}), \dots, \psi_N(\vec{r})$ και των N θέσεων των πυρήνων $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ και έχει την μορφή:

$$E[\{\psi\}, \{\vec{R}\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) n(\vec{r}) \quad (4)$$

Η πυκνότητα $n(\vec{r})$ συνδέεται με τα τροχιακά με την

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (5)$$

και τα τροχιακά είναι μεταξύ του ορθοκανονικά.

Το V_{ext} είναι το εξωτερικό δυναμικό που οφείλεται στους N πυρήνες και δίνεται από την

$$V_{ext} = - \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (6)$$

όπου q_i είναι το φορτίο του πυρήνα i .

Ένας τρόπος για να συνδυάσουμε την ηλεκτρονική δομή και την μοριακή δυναμική, είναι ο ακόλουθος: για δεδομένες αρχικές θέσεις των πυρήνων $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$, ελαχιστοποιούμε το συναρτησιακό $E[\{\psi\}, \{\vec{R}\}]$ ούτως ώστε να πάρουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης $n_o(\vec{r})$ και των αντίστοιχων τροχιακών $\psi_1^{(0)}(\vec{r}), \psi_2^{(0)}(\vec{r}), \dots, \psi_N^{(0)}(\vec{r})$. Δεδομένων των ποσοτήτων αυτών, οι δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων προκύπτουν από το θεώρημα Hellman-Feynman:

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} E[\{\psi^{(0)}\}, \{\vec{R}\}] \quad (7)$$

Μαζί με ένα σύνολο αρχικών ταχυτήτων για τους πυρήνες, οι δυνάμεις εισάγονται σε μία διαδικασία αριθμητικής ολοκλήρωσης, και γίνεται ένα βήμα μοριακή δυναμικής, που δίνει καινούργιες θέσεις και ταχύτητες. Στις νέες θέσεις των πυρήνων, ελαχιστοποιούμε ξανά το

συναρτησιακό της ενέργειας και υπολογίζουμε ξανά τις δυνάμεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για το επόμενο βήμα της μοριακής δυναμικής. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούμε ολόκληρη την τροχιά.

1.3.2 Μοριακή Δυναμική Car-Parrinello

Στη μεθοδολογία των Car-Parrinello, αντί της ελαχιστοποίησης της ενέργειας για κάθε νέα θέση των πυρήνων, δημιουργούμε μία τεχνητή δυναμική για τα ηλεκτρονιακά τροχιακά, η οποία τους επιτρέπει να ακολουθούν στην κίνησή τους πυρήνες. Η δυναμική αυτή διαδικασία είναι τέτοια, ώστε εάν τα τροχιακά αρχικά επιλεγούν ούτως ώστε να αντιστοιχούν στην πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης στην αρχική διαμόρφωση των πυρήνων, εξακολουθούν να προσεγγίζουν την θεμελιώδη κατάσταση καθώς η πυρηνική διαμόρφωση εξελίσσεται στον χρόνο. Στην αρχική διατύπωση της μεθόδου Car-Parrinello, τα τροχιακά αναπτύσσονται σε μία βάση επίπεδων κυμάτων

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_g c_g^i \exp(i\vec{g}\vec{r}) \quad (8)$$

όπου τα c_g^i είναι οι συντελεστές ανάπτυξης. Στα πλαίσια αυτής της τεχνητής δυναμικής, εισάγουμε ένα σύνολο ταχυτήτων για τους συντελεστές $u_{c_g^i} = \dot{c}_g^i$ και μία αντίστοιχη παράμετρο μάζας μ . Οι Νευτώνειες εξισώσεις κίνησης διατυπώνονται τότε, ως

$$\begin{aligned} \mu \ddot{c}_g^i &= -\frac{\partial E}{\partial c_g^{*i}} + \sum_j \Lambda_{ij} c_g^j \\ M_l \ddot{R}_l &= -\frac{\partial E}{\partial R_l} \end{aligned} \quad (9)$$

όπου οι Λ_{ij} είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange που εξασφαλίζουν την ορθοκανονικότητα.

Μολονότι η Μοριακή Δυναμική από πρώτες αρχές εμφανίζεται ιδιαίτερα θελκτική, το υπολογιστικό της κόστος δεν είναι αμελητέο. Η σχετική κλίμακα ενέργειας είναι μικρή, πολύ μικρότερη από το $k_B T$. Οι μεγαλύτεροι περιορισμοί της είναι οι μικρές κλίμακες μεγέθους και χρόνου στις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί. Επιπλέον περιορίζεται σημαντικά μία πολύ ελκυστική πλευρά της κλασσικής μοριακής δυναμικής: η δυνατότητα να εξετάσει κανείς την επίδραση που έχει στο «πείραμα» κάποια μεταβολή στο δυναμικό. Έτσι, η δυνατότητα σύνδεσης των ιδιοτήτων ενός συστήματος με έναν απλό μηχανισμό (όπως αυτός αποτυπώνεται στο κλασσικό δυναμικό) καθίσταται δυσκολότερη στη Μοριακή Δυναμική από πρώτες αρχές.

1.4 μεθοδολογία και δομή της εργασίας

Μία άλλη προσέγγιση, μεταξύ εμπειρικού δυναμικού και Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές, είναι να χρησιμοποιήσουμε **μεθόδους από πρώτες αρχές** για να δημιουργήσουμε ένα δυναμικό που θα χρησιμοποιηθεί σε προσομοίωση **κλασσικής δυναμικής**. Τα βήματα για τη δημιουργία ενός τέτοιου δυναμικού συνοψίζονται στα εξής:

- Περιγραφή της ενεργειακής υπερεπιφάνειας με μεθόδους από πρώτες αρχές
- Παραμετροποίηση του δυναμικού
- Επικύρωση του δυναμικού

Στις επόμενες σελίδες θα ασχοληθούμε με τη δημιουργία ενός **δυναμικού από πρώτες αρχές** για τη silica.

Στο κεφάλαιο **πολυμορφικές δομές της silica** κάνουμε μία σύντομη αναφορά στις πολυμορφικές δομές της silica, την κρυσταλλική τους δομή και το διάγραμμα φάσης.

Στο κεφάλαιο **δυναμικά για τη silica** γίνεται μία σύντομη αναφορά στις κατηγορίες των δυναμικών καθώς και σε ενδεικτικά δυναμικά που έχουν δημιουργηθεί για τη silica.

Η περιγραφή της ενεργειακής υπερεπιφάνειας με μεθόδους από πρώτες αρχές και η παραμετροποίηση του δυναμικού παρουσιάζονται στα κεφάλαια **διαμοριακές δυνάμεις, δεσμικές αλληλεπιδράσεις και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις**. Στις διαμοριακές δυνάμεις περιγράφουμε τους όρους που περιέχει η ενεργειακή υπερεπιφάνεια ενός συστήματος και τους ξεχωρίζουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε αυτούς που προέρχονται από τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και σε αυτούς που προέρχονται από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος. Χρησιμοποιούμε μεθόδους από πρώτες αρχές για να δημιουργήσουμε τις καμπύλες που περιγράφουν τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις του υλικού μας και κατόπιν προσδιορίζουμε τη συναρτησιακή μορφή του δυναμικού και τις σχετικές αριθμητικές παραμέτρους που περιγράφουν βέλτιστα τις καμπύλες αυτές. Αντίστοιχα εργαζόμαστε και για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Στο κεφάλαιο **επικύρωση** εξετάζουμε την ικανότητα του δυναμικού μας να αναπαράγει τόσο τα κβαντομηχανικά δεδομένα από τα οποία προήλθε (εσωτερική επικύρωση) όσο και πειραματικά δεδομένα (εξωτερική επικύρωση).

Τέλος, στο κεφάλαιο **σύνοψη - συμπεράσματα** παρουσιάζουμε μία σύνοψη και τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης.

Τα πυριτικά άλατα (silicates) είναι χημικές ενώσεις που περιέχουν ανιονικές ενώσεις πυριτίου, είναι δε στην πλειονότητά τους οξειδία. Αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της σύστασης του φλοιού της γης (καθώς και άλλων γήινων - terrestrial - πλανητών Ερμή, Αφροδίτη και Άρη), αστεροειδών και φεγγαριών. Στην πλειονότητα των πυριτικών αλάτων το πυρίτιο σχηματίζει δεσμούς με τέσσερα ιόντα οξυγόνου σε τετραεδρική διάταξη.

2 πολυμορφικές δομές της silica

Οι διάφορες πολυμορφικές δομές της silica έχουν κοινή στοιχειομετρία αλλά διακριτική κρυσταλλική δομή, διακριτά οπτικά χαρακτηριστικά, διακριτές φυσικές ιδιότητες και είναι σταθερές σε διαφορετικές περιοχές του διαγράμματος ΡΤ. Σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής, σε κάθε σημείο του διαγράμματος ΡΤ (σε δεδομένες δηλαδή συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) μόνο **μία** πολυμορφική δομή της silica μπορεί να είναι σταθερή. **Δύο** πολυμορφικές δομές της silica μπορούν να συνυπάρχουν (σε ισορροπία) μόνο σε ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ενώ **τρεις** πολυμορφικές δομές της silica μπορούν να συνυπάρχουν (σε ισορροπία) μόνο σε έναν και μοναδικό συνδυασμό πίεσης και θερμοκρασίας. Υπό αυτό το πρίσμα, τα διαφορετικά πολύμορφα της silica είναι σαν τις φάσεις του H₂O: πάγος, νερό και ατμός. Η αλλαγή των φυσικών συνθηκών μπορεί να οδηγήσει στον μετασχηματισμό μίας πολυμορφικής δομής σε μία άλλη.

Στην φύση οι πολυμορφικές δομές της silica είναι τουλάχιστον εννέα και περιλαμβάνουν τις:

- Τριδυμίτη (tridymite) σε μορφές χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας
- Χριστοβαλίτη (cristobalite) σε μορφές χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας
- Κοεσίτη (Coesite)
- Στισσοβίτη (Stishovite)
- Χαλαζία (Quartz) σε μορφές χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας.

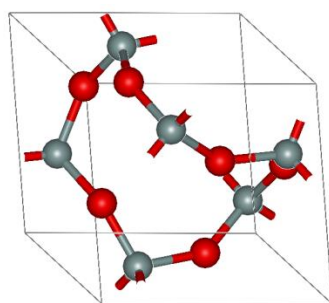
Ο μετασχηματισμός ανάμεσα στις δομές αυτές μπορεί να είναι δύο ειδών: **Μετασχηματισμός μετατόπισης** (displacive transformation), όπως οι μετασχηματισμοί μεταξύ της μορφής υψηλής θερμοκρασίας (β) και χαμηλής θερμοκρασίας (α), ο οποίος καταλήγει σε αλλαγή του μήκους ή της γωνίας ενός δεσμού αλλά δεν περιλαμβάνει κανένα σπάσιμο δεσμού πυριτίου - οξυγόνου. (Οι δομές δηλαδή είναι τοπολογικά όμοιες αλλά γεωμετρικά διακριτές). Οι μετασχηματισμοί αυτοί είναι ταχείς, αναστρέψιμοι και συμβαίνουν σε μικρό εύρος θερμοκρασιών. Αφήνουν δε την τάξη

μικρής εμβέλειας αναλλοίωτη αλλά επηρεάζουν την τάξη μεγάλης εμβέλειας. **Μετασχηματισμός αναδόμησης** (reconstructive transformation), ο οποίος περιλαμβάνει το σπάσιμο δεσμών πυριτίου - οξυγόνου και την δημιουργία νέων. Οι μετασχηματισμοί αυτοί είναι βραδείς και επιτρέπουν την μετασταθή ύπαρξη μίας δομής έξω από τις καθορισμένες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Δύο παραδείγματα τέτοιων μετασχηματισμών είναι οι τριδυμίτης ↔ χαλαζίας και χαλαζίας ↔ στισοβίτης.

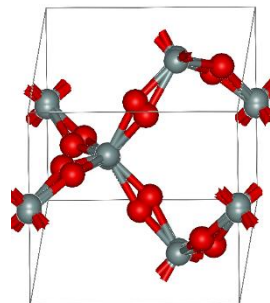
2.1 κρυσταλλική δομή

2.1.1 χαλαζίας

Ο χαλαζίας (quartz) είναι η πλέον κοινή από τις πολυμορφικές δομές της silica. Υπάρχει σε δύο μορφές: χαμηλής θερμοκρασίας (ή α-quartz) και υψηλής θερμοκρασίας (ή β-quartz). Οι κρυσταλλικές δομές και των δύο στηρίζονται σε μία ελικοειδή διάταξη τετραέδρων SiO_4 . Το β-quartz είναι εξαγωνικό με άξονες περιστροφής 3^{ης} και 6^{ης} τάξης. Το α-quartz είναι μία παραμορφωμένη (τριγωνική) μορφή του β-quartz όπου όλοι οι άξονες περιστροφής είναι 3^{ης} τάξης. Επειδή δεν έχουν κέντρο συμμετρίας εμφανίζουν την ιδιότητα της πιεζοηλεκτρικότητας (αναπτύσσουν δηλαδή ηλεκτρικό δυναμικό όταν παραμορφώνονται ή παραμορφώνονται όταν τους επιβληθεί ηλεκτρικό πεδίο).



α-quartz



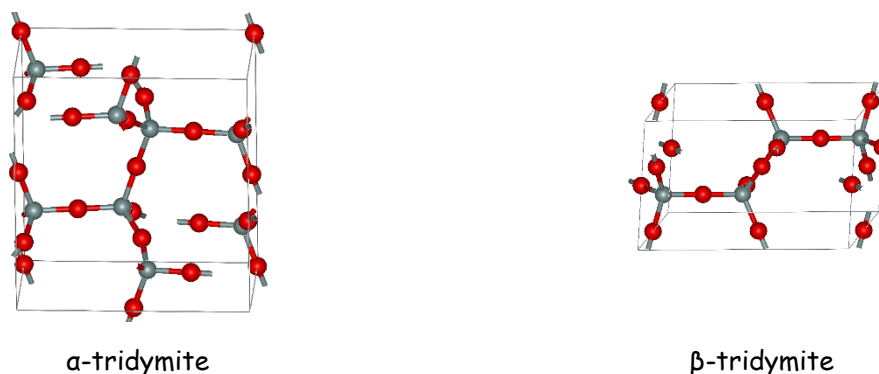
β-quartz

σχήμα 2: κρυσταλλική δομή των α- και β- quartz

2.1.2 τριδυμίτης

Ο τριδυμίτης (tridymite) βρίσκεται κυρίως σε πυριτικά ηφαιστειογενή πετρώματα και μπορεί να εμφανιστεί σε επτά κρυσταλλικές μορφές, με συνηθέστερες τις α και β -tridymite. Η ιδανική δομή υψηλής θερμοκρασίας β -tridymite αποτελείται από φύλλα τετραέδρων SiO_4 τα οποία είναι προσανατολισμένα κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c με τα παρακείμενα τετράεδρα να δείχνουν προς αντίθετες κατευθύνσεις. Τα ακραία οξυγόνα των τετραέδρων συνδέονται με τα

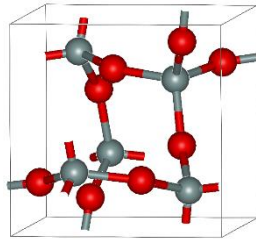
πυρίτια των διπλανών φύλλων και δημιουργούν έτσι ένα συνεχές δίκτυο με εξαγωνική συμμετρία. Στην μορφή του β-tridymite που υπάρχει στην φύση (η οποία και εμφανίζεται στους μετεωρίτες) τα φύλλα αποκλίνουν λίγο από την ιδανική τους θέση με αποτέλεσμα η συμμετρία του να είναι ορθορομβική. Ο α-tridymite (ο οποίος είναι μετασταθής σε κανονικές συνθήκες πίεσης) έχει και αυτός παρόμοια δομή αλλά τα φύλλα αποκλίνουν ακόμη περισσότερο από την ιδανική τους θέση με αποτέλεσμα ακόμη χαμηλότερη συμμετρία. Ο α-tridymite που εμφανίζεται σε γήινα πετρώματα περιέχει τρία είδη φύλλων που συντάσσονται σε μία περίπλοκη διαδοχή με αποτέλεσμα να εμφανίζει τρικλινή (ψεύδο-ορθορομβική) συμμετρία. Ο α-tridymite που εμφανίζεται στους μετεωρίτες έχει μονοκλινή κυψελίδα που οφείλεται σε παραμόρφωση των εξαγωνικών δακτυλίων της ιδανικής δομής. Η δομή του τριδυμίτη μέσης θερμοκρασίας εικάζεται πως είναι εξαγωνική.



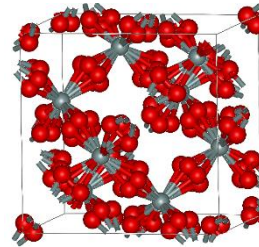
σχήμα 3: κρυσταλλική δομή των α- και β- tridymite

2.1.3 χριστοβαλίτης

Ο χριστοβαλίτης (cristobalite), όπως ο τριδυμίτης, αποτελείται από παράλληλα φύλλα τετραέδρων SiO_4 με τα παρακείμενα τετράεδρα να δείχνουν προς αντίθετες κατευθύνσεις. Στον β-cristobalite οι εξαγωνικοί δακτύλιοι, είναι παραμορφωμένοι και τα παρακείμενα φύλλα έχουν περιστραφεί σχετικά κατά 60° με αποτέλεσμα να είναι παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (111) και ο κρύσταλλος να εμφανίζει κυβική συμμετρία. Περαιτέρω παραμόρφωση των επιπέδων σε χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε μετατροπή στον τετραγωνικό α-cristobalite.



α -cristobalite

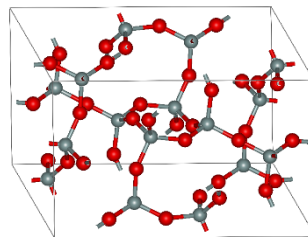


β -cristobalite

σχήμα 4: κρυσταλλική δομή των α - και β - cristobalite

2.1.4 κοεσίτης

Ο κοεσίτης (coesite) δημιουργείται από τετράεδρα SiO_4 τα οποία έχουν κοινές κορυφές και σχηματίζουν αλυσίδες από τετραμελείς δακτυλίους. Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται σε ένα συνεχές δίκτυο με μονοκλινή συμμετρία στην οποία κάθε οξυγόνο είναι κοινό μεταξύ δύο πυριτίων. Η δομή αυτή είναι πολύ πιο πυκνή από τον τριδυμίτη και τον χριστοβαλίτη.

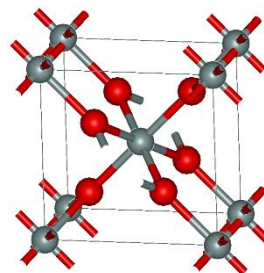


Coesite

σχήμα 5: κρυσταλλική δομή του coesite

2.1.5 στισοβίτης

Ο στισοβίτης (stishovite) αποτελείται από άτομα πυριτίου σε οκταεδρική σύνδεση τα οποία συνδέονται με οκτώ άτομα οξυγόνου. Τα πολύεδρα με κοινές ακμές και κορυφές δημιουργούν αλυσίδες οκταέδρων παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα c . Η προκύπτουσα δομή είναι τετραγωνική.



Stishovite

σχήμα 6: κρυσταλλική δομή του stishovite

2.2 ιδιότητες των πολυμορφικών δομών

Οι φυσικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες των πολυμορφικών δομών της silica μεταβάλλονται με την κρυσταλλική τους δομή.

Ο στισοβίτης, στον οποίο τα άτομα οξυγόνου και πυριτίου έχουν μεγάλο συντακτικό αριθμό, εμφανίζει την μεγαλύτερη πυκνότητα. Στο αντίθετο άκρο, ο τριδυμίτης και ο χριστοβαλίτης, που έχουν σχετικά ανοικτές δομές, εμφανίζουν τις μικρότερες πυκνότητες. Σε κάθε περίπτωση, οι β-πολυμορφικές δομές έχουν λιγότερο πυκνές δομές και συνεπώς μικρότερες πυκνότητες από τις α-δομές.

Ο δείκτης διάθλασης σχετίζεται επίσης με την κρυσταλλική δομή και ο μέσος δείκτης είναι ανάλογος της πυκνότητας.

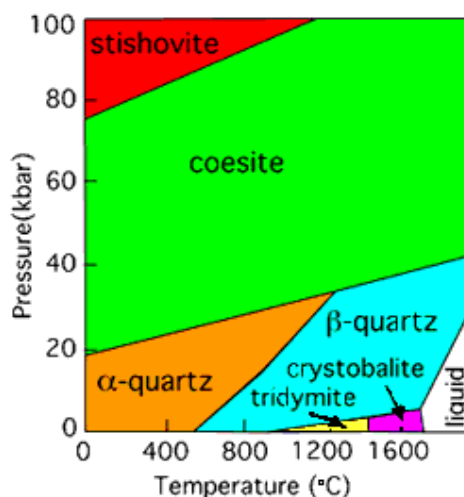
	stishovite	coesite	α-quartz	β-quartz	α-tridymite	α-cristobalite	β-cristobalite	β-tridymite
Πυκνότητα	4.29	3.01	2.65	2.53	2.35	2.33	2.27	2.25
Δείκτης διάθλασης	1.81	1.60	1.55	1.54	1.48	1.49	1.48	1.47

πίνακας 1: οπτικές και φυσικές ιδιότητες των δομών της silica

Από πλευράς χημικής σύστασης, όλες οι πολυμορφικές δομές είναι καθαρό SiO_2 . Παρόλα αυτά, εκτός από τον χαλαζία ο οποίος και περιέχει συνήθως λίγες προσμίξεις, η σύσταση του χριστοβαλίτη και του τριδυμίτη αποκλίνουν πολύ από αυτή της καθαρής silica και περιορίζουν την περιεκτικότητα σε SiO_2 σε σχεδόν 95 wt%.

2.3 διάγραμμα φάσης

Το διάγραμμα φάσης για τις πολυμορφικές δομές της silica παρατίθεται στο σχήμα 7.



σχήμα 7: διάγραμμα φάσης silica

Το α-quartz είναι η σταθερή δομή σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Σε πίεση 1 Atm, και μεταξύ των θερμοκρασιών 573° C και 870° C, η σταθερή δομή είναι το β-quartz. Στις ίδιες συνθήκες πίεσης και για θερμοκρασία μεγαλύτερη των 870° C σταθερή δομή είναι ο τριδυμίτης, ο οποίος στην θερμοκρασία των 1470° C δίνει την θέση του στον χριστοβαλίτη. Στην θερμοκρασία των 1720° C, ο χριστοβαλίτης δίνει την θέση του στο τήγμα της silica. Τόσο κοεσίτης όσο και ο στισοβίτης είναι σταθεροί μόνο σε συνθήκες ιδιαίτερα υψηλής πίεσης.

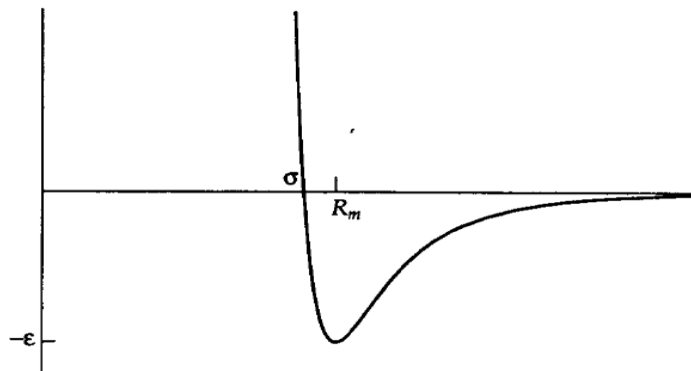
Επειδή οι μετασχηματισμοί αναδόμησης είναι βραδείς, υπάρχει το ενδεχόμενο μία πολυμορφική δομή να υπάρξει σε μετασταθή κατάσταση και έξω από τα καθορισμένες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Για τον λόγο αυτό, ο β₂-tridymite μπορεί να επιμείνει μέχρι τους 163° C, στους οποίους και μετασχηματίζεται (μέσω ενός μετασχηματισμού μετατόπισης) σε β₁-tridymite (τριδυμίτη μέσης θερμοκρασίας) ο οποίος είναι σε μετασταθή κατάσταση μέχρι τους 117° C όπου και πλέον δημιουργείται ο α-tridymite. Οι προσμίξεις ή οι ατέλειες του πλέγματος μπορούν να επηρεάσουν αυτές τις θερμοκρασίες μετάβασης ή και πιθανά να τις συγχωνεύσουν σε μία μετάβαση β → α. Ομοίως, και ο β-cristobalite μπορεί να υπάρχει σε μετασταθή μορφή στις θερμοκρασίες μεταξύ 1450° C και 268° C όπου και μετατρέπεται (μέσω ενός μετασχηματισμού μετατόπισης) σε α-cristobalite. Οι προσμίξεις ή οι ατέλειες του πλέγματος και στην περίπτωση αυτή μπορούν να επηρεάσουν την θερμοκρασία μετάβασης.

3 διαμοριακές δυνάμεις

Η ατομική θεωρία, η θεωρία δηλαδή που υποστηρίζει πως η ύλη συγκροτείται από στοιχειώδη αδιάσπαστα σωματίδια - τα άτομα, πρωτοεμφανίστηκε στην Αρχαία Ελλάδα τον 6^ο προ Χριστού αιώνα από τον φιλόσοφο Λεύκιππο και τον μαθητή του Δημόκριτο. Παρόλα αυτά, χρειάστηκε να φτάσει ο δέκατος όγδοος μετά Χριστόν αιώνας για να διατυπωθεί αυτή από τον John Dalton και να γίνει επιστημονικά αποδεκτή.

Από την ατομική θεωρία στο επόμενο βήμα, σύμφωνα με το οποίο τα άτομα/μόρια που αποτελούν την ύλη αλληλεπιδρούν (δηλαδή αναπτύσσουν δυνάμεις μεταξύ τους) ο δρόμος ήταν σύντομος. Η ίδια η ύπαρξη τόσο της υγρής όσο και της στερεής φάσης αποδεικνύει την ύπαρξη **ελκτικών** δυνάμεων μεταξύ των ατόμων/μορίων. Από την άλλη, η μικρή συμπιεστότητα της υγρής και της στερεής φάσης υποδεικνύει την ύπαρξη **απωστικών** δυνάμεων μεταξύ των ατόμων/μορίων σε μικρές μεταξύ τους αποστάσεις.

Η αλληλεπίδραση U μεταξύ δύο ατόμων/μορίων σαν συνάρτηση της απόστασης πρέπει, λοιπόν, να έχει την ακόλουθη μορφή:



σχήμα 8: τυπική μορφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων

- στις μεγάλες αποστάσεις, όπου η δύναμη $-\frac{\partial U}{\partial R}$ είναι αρνητική, να έχει ελκτική συμπεριφορά
- στις μικρές αποστάσεις, όπου η συμπυκνωμένη ύλη παρουσιάζει μικρή συμπιεστότητα, να έχει ένα έντονα απωστική συμπεριφορά

- να εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές αποστάσεις: την R_m όπου η αλληλεπίδραση εμφανίζει ελάχιστο και τη σ όπου η αλληλεπίδραση μηδενίζεται πριν αρχίσει να αυξάνεται απότομα. Υπάρχει τέλος το βάθος του πηγαδιού ε .

Τα R_m , σ και ε είναι τυπικά σύμβολα. Η ακριβής μορφή της καμπύλης αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τα μόρια που εμπλέκονται, αλλά τα παραπάνω γενικά χαρακτηριστικά είναι καθολικά¹.

Υπάρχει ένας αριθμός από φαινόμενα τα οποία ευθύνονται για την έλξη και την άπωση μεταξύ μορίων. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση είναι στην πραγματικότητα η πηγή από την οποία πηγάζει κάθε σημαντική συνεισφορά στις δυνάμεις μεταξύ των μορίων². Οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες

- τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας, όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταβάλλεται με κάποια αντίστροφη δύναμη της απόστασης
- τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, όπου η ενέργεια μεταβάλλεται εκθετικά με την απόσταση.

Ο παραπάνω διαχωρισμός δεν είναι μοναδικός.

Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι τριών ειδών: ηλεκτρομαγνητικές, επαγωγικές και διασποράς³. Οι ηλεκτρομαγνητικές οφείλονται στην κατανομή του στατικού φορτίου δύο ατόμων/μορίων, είναι pairwise additive και μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές. Οι επαγωγικές αλληλεπιδράσεις (ή Debye) οφείλονται στην παραμόρφωση της κατανομής φορτίου ενός ατόμου/μορίου μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργούν οι γείτονές του (αλληλεπίδραση μόνιμου δίπολου - επαγόμενου δίπολου), δεν είναι αθροιστικές και μπορούν να είναι μόνο ελκτικές. Οι διασποράς (ή London) οφείλονται στην συνεχή διακύμανση της κατανομής φορτίου

¹ Αυτό δεν είναι πάντα αληθές. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αλληλεπίδραση μπορεί να είναι απωστική σε όλες τις αποστάσεις. Παρόλα αυτά, εκτός εάν πρόκειται για αλληλεπίδραση δύο ιόντων ίδιου πρόσημου, θα υπάρχει πάντα ένας προσανατολισμός όπου σε μεγάλες αποστάσεις η αλληλεπίδραση θα είναι ελκτική.

² Στην φύση υπάρχουν τέσσερις θεμελιώδεις δυνάμεις: η βαρυτική (η οποία αναπτύσσεται μεταξύ δύο σωμάτων που φέρουν μάζα και είναι πάντα ελκτική), η ηλεκτρομαγνητική (η οποία αναπτύσσεται μεταξύ δύο σωμάτων που είναι ηλεκτρικά φορτισμένα και μπορεί να είναι ελκτική ή απωστική), η ισχυρή πυρηνική (η οποία συγκρατεί τα πρωτόνια και τα νετρόνια για να δημιουργήσουν τους πυρήνες των ατόμων αλλά και τα κουάρκ και τα γλουόνια για να δημιουργήσουν τα πρωτόνια, τα νετρόνια κ.α) και η ασθενής πυρηνική (στην οποία οφείλεται η β -διάσπαση). Είναι εμφανές πως, όταν συζητάμε για την αλληλεπίδραση ατόμων ή μορίων, η ηλεκτρομαγνητική δύναμη είναι αυτή που κυριαρχεί και καθορίζει την μορφή της.

³ Επιπλέον, στις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μπορούν να αναφερθούν οι αλληλεπιδράσεις συντονισμού (δεν είναι αθροιστικές και μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές αλλά εμφανίζονται μόνο σε εκφυλισμένες καταστάσεις) και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (είναι αθροιστικές και μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές αλλά έχουν πολύ μικρή ένταση)

του ατόμου/μορίου καθώς κινούνται τα ηλεκτρόνια του (αλληλεπίδραση στιγμιαίου δίπολου - επαγόμενου δίπολου), προσδιορίζονται μόνο προσεγγιστικά και μπορούν να είναι μόνο ελκτικές.

Οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας είναι κυρίως ανταλλαγής και άπωσης. Και οι δύο οφείλονται στην επικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών των ατόμων/μορίων, δεν είναι αθροιστικές και μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές.

Το σύνολο των παραπάνω διαμορφώνει την συνολική καμπύλη αλληλεπίδρασης.

Η ενέργεια ενός συνόλου αλληλεπιδρώντων ατόμων, μπορεί να περιγραφεί με ένα ανάπτυγμα το οποίο περιέχει όρους ενός ατόμου, δύο ατόμων, τριών ατόμων κ.ο.κ. ως ακολούθως:

$$U = \sum_i U_i + \sum_i \sum_{j>i} U_{ij} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_{ijk} + \dots \quad (10)$$

όπου U_i είναι η ενέργεια του απομονωμένου ατόμου και περιλαμβάνει και την επίδραση εξωτερικού πεδίου ενώ οι υπόλοιποι όροι αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Ο όρος U_{ij} περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατόμων και είναι ο πιο σημαντικός.

Οι υπόλοιποι όροι, U_{ijk} κλπ, εκφράζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ τριών, τεσσάρων κλπ ατόμων. Σε κάθε περίπτωση, θεωρούμε πως οι όροι που περιέχουν πάνω από δύο άτομα είναι μικροί, και προσπαθούμε να περιγράψουμε ικανοποιητικά την αλληλεπίδραση των ατόμων ανά ζεύγη. Σε κάθε περίπτωση όμως, οι αλληλεπιδράσεις τριών, τεσσάρων κλπ ατόμων δεν είναι αμελητέες και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας ονομάζονται και δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς και περιέχουν όρους από δύο μέχρι τεσσάρων ατόμων. Αντίστοιχα, οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων που δεν συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς και είναι πάντα αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ατόμων, ονομάζονται δε και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

4 δυναμικά για τη silica

Οι διαφορετικοί τρόποι που υπάρχουν για να περιγράψει κανείς την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατόμων οδηγούν σε διαφορετικά δυναμικά.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι να διακρίνουμε τα δυναμικά.

4.1 διάκριση σε κλάσεις ή γενιές

Ένας γενικός τρόπος διάκρισης των δυναμικών είναι αυτός σε **κλάσεις ή γενιές**. Η διάκριση γίνεται κυρίως με το είδος των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Τα **Class I δυναμικά** περιέχουν αρμονικούς όρους για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και δεν περιέχουν όρους σύζευξης (cross - terms). Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων χρησιμοποιούνται συνήθως πειραματικά δεδομένα που αφορούν σε δονητικά φάσματα, μοριακές δομές αέριας φάσης, θερμοδυναμικές ιδιότητες και κρυσταλλικές δομές. Τέτοια δυναμικά είναι τα AMBER^[1], DREIDING^[2] και CHARMM^[3].

Τα **Class II δυναμικά** περιέχουν αναρμονικούς όρους (π.χ. πολυωνυμικούς όρους βαθμού > 2, δυναμικά Morse) και όρους σύζευξης για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων χρησιμοποιούνται συνήθως κβαντομηχανικά δεδομένα που αφορούν σε δονητικά φάσματα, διπολικές ροπές αέριας φάσης και κρυσταλλικές δομές. Τέτοια δυναμικά είναι τα MMF94^[4] και UFF^[5].

Τα **Class III δυναμικά** αυτά περιέχουν επιπλέον όρους σύζευξης για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις επιλεγμένους με τέτοιο τρόπο ώστε να περιγράφονται φαινόμενα όπως η πολωσιμότητα, η ηλεκτρικότητα και η σύζευξη των τροχιακών (conjugation). Σημειώνεται ότι οι όροι σύζευξης (cross-terms) αυτοί διαφέρουν από τους όρους σύζευξης⁴ που χρησιμοποιούνται για την καλύτερη περιγραφή των δονητικών φασμάτων στα Class II δυναμικά. Τέτοιο δυναμικό είναι το AMOEBA^[6].

⁴ Ένα κλασικό παράδειγμα σύζευξης (conjugation) είναι η μεταβολή στο μήκος του δεσμού C-H στην εθανάλη με την περιστροφή γύρω από το δεσμό C-C. Όταν ο δεσμός C-H είναι κάθετος στο επίπεδο της καρβονυλικής ομάδας η επικάλυψη μεταξύ του τροχιακού του δεσμού C-H και του π* τροχιακού του άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας μεγιστοποιείται. Η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το δεσμό C-H σε αυτό το π* τροχιακό συνοδεύεται από επιμήκυνση του δεσμού αυτού. Αντίστοιχα, όταν ο ίδιος δεσμός κείται στο επίπεδο της καρβονυλικής ομάδας η επικάλυψη είναι ελάχιστη. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνεται υπόψη στο δυναμικό MM4 με έναν όρο σύζευξης (cross term) μεταξύ της έκτασης δεσμού και της γωνίας στρέψης. Ο όρος σύζευξης (cross term) αυτός διαφέρει από τον όρο που αφορά στη μεταβολή του κεντρικού δεσμού C-C με τη μεταβολή της γωνίας στρέψης.

4.2 διάκριση ανάλογα με τον τρόπο που αντιμετωπίζονται οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας.

Σε ένα δυναμικό οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας εκφράζονται από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και από την αλληλεπίδραση διπόλων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ανάλογες του $\frac{1}{r}$ και του $\frac{1}{r^3}$ αντίστοιχα. Η εμβέλειά τους ξεπερνά το ήμισυ του κουτιού της προσομοίωσης σε ένα υπολογισμό Μοριακής Δυναμικής με αποτέλεσμα να απαιτούνται ιδιαίτεροι χειρισμοί για την αντιμετώπισή τους. Οι χειρισμοί αυτοί διακρίνονται στις ακόλουθες περιπτώσεις:

Στη μέθοδο της **ευθείας άθροισης (direct sum)** η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται με απλή άθροιση της συνεισφοράς κάθε ζεύγους (φορτίων ή διπολικών ροπών) στο σύνολο των δυνατών συνδυασμών στο κελί της προσομοίωσης. Ο υπολογισμός είναι απλός αλλά υπολογιστικά απαιτητικός. Η χρήση μίας απόστασης (σφαιρικής) αποκοπής διευκολύνει τους υπολογισμούς αλλά εισάγει μία σημαντική πηγή σφάλματος.

Στη μέθοδο του **αθροίσματος Ewald (Ewald Sum)**^[7] η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων διαχωρίζεται σε δύο σκέλη: σε ένα σκέλος μικρής εμβέλειας το οποίο υπολογίζεται στον πραγματικό χώρο και σε ένα σκέλος μακράς εμβέλειας που υπολογίζεται στον αντίστροφο χώρο μέσω ενός μετασχηματισμού Fourier. Στη μέθοδο αυτή ο υπολογισμός της ενέργειας συγκλίνει ταχύτατα σε σχέση με τη μέθοδο της ευθείας άθροισης και συνδυάζει με τον τρόπο αυτό υψηλή ακρίβεια και αποδεκτή ταχύτητα.

Στις μεθόδους **Particle Mesh Ewald (PME)** ο μετασχηματισμός Fourier (FT) του αθροίσματος Ewald αντικαθίσταται από έναν ταχύ μετασχηματισμό Fourier (FFT) βελτιώνοντας τον απαιτούμενο χρόνο για τους υπολογισμούς μακράς εμβέλειας από $O(N^2)$ σε $O(N \log N)$. Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται οι **particle-particle-particle-mesh (P3M)**^[8], **particle-mesh Ewald (PME)**^[9] and **smooth particle-mesh Ewald (SPME)**^[10].

Στη μέθοδο **Fast Multiple Method (FMM)**^[11] το κελί της προσομοίωσης χωρίζεται σε μικρότερα κελιά. Το σκέλος μικρής εμβέλειας υπολογίζεται απευθείας ενώ το σκέλος μακράς εμβέλειας υπολογίζεται με την βοήθεια ενός πολυπολικού αναπτύγματος. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ομαδοποίηση μίας σειράς πηγών και την αντιμετώπισή τους ως μία πηγή, και επιτυγχάνει βελτίωση του απαιτούμενου χρόνου σε $O(N)$.

Άλλες μέθοδοι που βασίζονται σε ανάπτυγμα πολυπόλων για τον υπολογισμό ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνουν τις **reduced cell multipole method (RCMM)**^[12] και **particle particle mesh/multipole expansion (PPPM/MP3)**^[13].

4.3 διάκριση ανάλογα με τον τρόπο προσδιορισμού των παραμέτρων

Ανάλογα με το είδος των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δυναμικού αυτά διακρίνονται:

Σε **δυναμικά από πρώτες αρχές**, όπου ο προσδιορισμός των παραμέτρων γίνεται με χρήση δεδομένων από πρώτες αρχές. Τα δυναμικά αυτά διακρίνονται περαιτέρω στα **συνεπή δυναμικά (CFF - Consistent Force Fields)**, στα οποία γίνεται scaling του κβαντομηχανικού δυναμικού με τη βοήθεια είτε πειραματικών δεδομένων είτε κβαντομηχανικών δεδομένων ανώτερης ποιότητας για να αντισταθμιστούν οι ανεπάρκειες του κβαντομηχανικού μοντέλου που επελέγη αρχικά για τον προσδιορισμό των παραμέτρων, και στα **κβαντομηχανικά δυναμικά (QMFF - Quantum Mechanical Force Fields)** στα οποία όλες οι παράμετροι προσδιορίζονται από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και αναπαράγουν κβαντομηχανικά «παρατηρήσιμα» μεγέθη.

Σε **εμπειρικά δυναμικά**, όπου ο προσδιορισμός των παραμέτρων γίνεται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα.

Σε **μικτά δυναμικά**, όπου ο προσδιορισμός των δεσμικών παραμέτρων γίνεται με χρήση κβαντομηχανικών δεδομένων και ο προσδιορισμός των μη δεσμικών παραμέτρων γίνεται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα.

4.4 διάκριση ανάλογα με το εάν η τοπολογία των δεσμών είναι στατική ή δυναμική

Ανάλογα με το εάν η τοπολογία των (ομοιοπολικών) δεσμών είναι στατική ή δυναμική τα δυναμικά διακρίνονται:

Σε **non-reactive δυναμικά** στα οποία η τοπολογία των δεσμών είναι στατική και δεδομένη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Τα δυναμικά αυτά χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των γεωμετρικών διαμορφώσεων ισορροπίας και την ανάλυση δονητικών φασμάτων, αλλά αποτυγχάνουν στην περιγραφή χημικών αντιδράσεων όπου δεσμοί δημιουργούνται και καταστρέφονται στη διάρκεια της προσομοίωσης. Αντιπροσωπευτικά δυναμικά της κατηγορίας αυτής είναι τα AMBER^[1] και CHARMM^[3].

Σε **reactive** δυναμικά τα οποία επιτρέπουν την δημιουργία και την καταστροφή των δεσμών κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Η παραμετροποίησή τους απαιτεί μεγαλύτερη προσπάθεια από τα non-reactive δυναμικά. Αντιπροσωπευτικά δυναμικά αυτής της κατηγορίας είναι το δυναμικό Stillinger & Weber^[14], το δυναμικό Tersoff π.χ.^[15] και το δυναμικό Brenner^[16].

4.5 δυναμικά που αφορούν στη silica

Η silica, τόσο στην κρυσταλλική όσο και στην υαλώδη μορφή της, είναι ένα υλικό το οποίο έχει τύχει μεγάλης μελέτης με μεθόδους Μοριακής Δυναμικής. Στα πλαίσια της εκτεταμένης μελέτης αυτής, έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός δυναμικών για την περιγραφή της.

Δυναμικό	Έτος Δημοσίευσης	Αναφορές (στο τέλος του 2016)
Woodcock ^[17]	1976	415
Stillinger & Weber ^[14]	1985	2814
Lasaga & Gibbs ^[18]	1987	78
TTAM ^[19]	1988	386
Feuston & Garofalini ^[20]	1988	278
Tersoff ^[15, 21, 22]	1988, 1989	902, 1915
Kawamura ^[23]	1990	
Vashista ^[24]	1990	328
BKS ^{[25], [26]}	1990 , 1991	826, 144
Hill & Sauer ^[27-29]	1994, 1995, 1996	247, 119, 113
Demiralp ^[30]	1999	82
Watanabe et al ^{[31], [32], [33]}	1999, 2004, 2011	17 , 43, 7
Tangney & Scandolo ^[34]	2002	126
ReaxFF _{SiO} ^[35]	2003	406
Pedone ^[36]	2006	35
Munetoh ^[37]	2007	124
CHIK ^[38, 39]	2008, 2016	44, -

πίνακας 2: ενδεικτικά δυναμικά που αναπτύχθηκαν από το 1987 μέχρι σήμερα καθώς και ο αριθμός των αναφορών που έχουν λάβει έως το τέλος του 2016

Στον πίνακα 2 αναφέρονται ενδεικτικά δυναμικά που αναπτύχθηκαν από το 1987 μέχρι σήμερα καθώς και ο αριθμός των αναφορών που έχουν λάβει έως το τέλος του 2016. Τα δυναμικά αυτά περιγράφονται συνοπτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.

4.5.1 Woodcock

Πρόκειται για ένα δυναμικό^[17] με ιδιαίτερα απλή μορφή το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια υπολογισμών Μοριακής Δυναμικής στην υαλώδη κατάσταση μίας σειράς από συστήματα που έχουν τη στοιχειομετρία MX_2 συμπεριλαμβανομένου του SiO_2 . Η χρήση της ίδιας μορφής δυναμικού για τα οξυγόνα και τα πυρίτια ήταν επαναστατική για την εποχή της: για πρώτη φορά ο πιο αντιπροσωπευτικός εκπρόσωπος των ομοιοπολικών δικτύων αντιμετωπίστηκε σαν ένα σύνολο από ιόντα. Οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού προσδιορίστηκαν ούτως ώστε η ακτινική συνάρτηση κατανομής που προέκυψε από την προσομοίωση να συμφωνεί (κατά το μέγιστο δυνατό) με την αντίστοιχη πειραματική. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών των ιδιοτήτων του τήγματος της silica είναι ικανοποιητικά.

Το δυναμικό είναι της μορφής

$$V_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) b \exp \left| \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho} \right) \right| \quad (11)$$

όπου z είναι το φορτίο του ιόντος, n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα, σ είναι μία παράμετρος απόστασης χαρακτηριστική της ιοντικής ακτίνας και τα b και ρ είναι σταθερές.

4.5.2 Stillinger-Weber

Το δυναμικό αυτό^[14] χρησιμοποιείται ευρέως για υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής σε δομές πυριτίου γιατί αναπαράγει καλά το σημείο τήξης του και άλλες ιδιότητες. Πρόκειται για ένα δυναμικό με όρους δύο και τριών ατόμων της μορφής

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij}) g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (12)$$

Στον όρο τριών ατόμων θ_{jik} είναι η γωνία που δημιουργείται μεταξύ των δεσμών ij και ik και $g(r)$ είναι μία φθίνουσα συνάρτηση με απόσταση αποκοπής που τοποθετείται μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου εγγύτερου γείτονα. Η έκφραση αυτή ευνοεί τις διαμορφώσεις με $\cos \theta_{jik} = -\frac{1}{3}$, με γωνίες δηλαδή που απαντώνται στις δομές με τετραεδρική διάταξη τις οποίες και σταθεροποιεί έναντι άλλων πιο συμπυκνωμένων δομών (όπως και θα έπρεπε). Για τον ίδιο λόγο αποτυγχάνει στην περιγραφή των πολύμορφων υψηλής πίεσης (όπου η τετραεδρική συμμετρία εξαφανίζεται), του τήγματος και των επιφανειών.

4.5.3 Lasaga & Gibbs

Οι Lasaga & Gibbs^[18] ξεκίνησαν με ένα ιονικό δυναμικό - ένα δυναμικό το οποίο περιέχει μια αλληλεπίδραση Coulomb, και ένα δυναμικό Born-Mayer-Higgins^[40-42], έχει δε τη μορφή

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + A_{ij} e^{-B_{ij} r} - \frac{C_{ij}}{r} \quad (13)$$

Οι παράμετροι του δυναμικού αυτού προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια κβαντομηχανικών υπολογισμών σε επίπεδο HF/STO-3G με τους οποίους μελετήθηκε η μεταβολή της ενέργειας της δομής H_4SiO_4 με τη μεταβολή του μήκους δεσμού Si-O. Με το δυναμικό αυτό κάποιες από τις δομικές παραμέτρους του α-quartz και του α-cristobalite αναπαράγονται καλά. Παρόλα αυτά, το δυναμικό δεν είναι επαρκές για να περιγράψει τις ελαστικές σταθερές και το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Η ομοιοπολική (ή directional) φύση του δεσμού Si-O δεν μπορεί να περιγραφεί σωστά από ένα δυναμικό που περιλαμβάνει μόνο μη δεσμικούς όρους.

Κατόπιν, προχώρησαν στην προσθήκη όρων που έχουν ομοιοπολική φύση. Για το λόγο αυτό, μελέτησαν τη μεταβολή της ενέργειας της δομής $H_6Si_2O_7$ με τη μεταβολή του μήκους του εσωτερικού δεσμού Si-O και της γωνίας Si-O-Si σε επίπεδο HF/STO-3G και προσδιόρισαν από αυτό παραμέτρους για το ακόλουθο δυναμικό

$$V = \frac{1}{2} \sum_{SiO} k_{SiO} (r - r_{SiO}^o)^2 + \frac{1}{2} \sum_{OSiO} k_{OSiO} (\theta - \theta_{OSiO}^o)^2 + \frac{1}{2} \sum_{SiOSi} k_{SiOSi} (\theta - \theta_{SiOSi}^o)^2 + \frac{1}{2} \sum_{SiO} k_{r\theta} (r - r_{SiO}^o) (\theta - \theta_{SiOSi}^o) \quad (14)$$

Οι παράμετροι που αφορούν στη γωνία O-Si-O προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς στη δομή H_4SiO_4 . Με το δυναμικό αυτό, προχώρησαν ξανά στον υπολογισμό των δομικών παραμέτρων και των ελαστικών σταθερών στο α-quartz και στον α-cristobalite. Η συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και στη γωνία Si-O-Si βελτιώθηκε.

Τέλος, με τη βοήθεια υπολογισμών από πρώτες αρχές σε επίπεδο HF/6-31G* στη δομή H_8SiO_6 προσδιόρισαν νέες παραμέτρους για το ιονικό δυναμικό με τις οποίες προχώρησαν σε υπολογισμούς στη δομή του stishonite. Μεγέθη όπως το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και τη δομή περιγράφονται καλύτερα με αυτές τις παραμέτρους από ότι με αυτές που προσδιορίστηκαν στην αρχική φάση. Η συμπίεστικότητα παραμένει μεγάλη. Κατόπιν, πρόσθεσαν

όρους ομοιοπολικής φύσης. Για το λόγο αυτό προχώρησαν σε υπολογισμούς από πρώτες αρχές σε επίπεδο HF/6-31G* στη δομή $H_6Si_2O_7$ και προσδιόρισαν από αυτούς παραμέτρους για το ακόλουθο δυναμικό

$$V = \frac{1}{2} \sum_{SiO} k_{SiO} (r_{SiO} - r_{SiO}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{Si-Si \\ 1-3}} k_{SiSi} (r_{SiSi} - r_{SiSi}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{O-O \\ 1-3}} k_{OO} (r_{OO} - r_{OO}^0)^2 \quad (15)$$

Στην έκφραση αυτή οι όροι των γωνιών έχουν αντικατασταθεί από όρους 1-3 (ή Urey-Bradley), όρους που εξαρτώνται από την απόσταση αλλά αφορούν στα άτομα 1 και 3 μίας ομάδας 1-2-3 δηλ. δύο άτομα που δηλαδή συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός δεσμού με τρίτο άτομο. Η περιγραφή της μοναδιαίας κυψελίδας και της δομής δεν βελτιώνονται περαιτέρω αλλά η συμπίεστικότητα είναι πλέον σε καλύτερη συμφωνία με το πείραμα.

Κατόπιν^[43] προσέθεσαν στην παραπάνω έκφραση έναν όρο μακράς εμβέλειας $\sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}$. Οι παράμετροι του δυναμικού αυτού προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια των υπολογισμών από πρώτες αρχές στη δομή $H_6Si_2O_7$. Στο επόμενο βήμα τους τροποποίησαν ξανά το δυναμικό σε

$$V = \sum_{SiO} D_{SiO} (e^{-2a_{SiO}(r-r_{SiO}^0)} - 2e^{-a_{SiO}(r-r_{SiO}^0)}) + \sum_{SiSi} D_{SiSi} (e^{-2a_{SiSi}(r-r_{SiSi}^0)} - 2e^{-a_{SiSi}(r-r_{SiSi}^0)}) \\ + \sum_{OO} D_{OO} (e^{-2a_{OO}(r-r_{OO}^0)} - 2e^{-a_{OO}(r-r_{OO}^0)}) + \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (16)$$

όπου τα αθροίσματα είναι πάνω στους δεσμούς SiO και στις 1-3 αλληλεπιδράσεις Si-Si και O-O. Οι παράμετροι προσδιορίστηκαν από τον ίδιο σετ δεδομένων. Τέλος, για λόγους σύγκρισης χρησιμοποίησαν και ένα απλό ιονικό δυναμικό της μορφής

$$V = \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} \quad (17)$$

το οποίο όμως αποτυγχάνει, με οποιαδήποτε συνδυασμό των παραμέτρων του, να περιγράψει την ενεργειακή υπερεπιφάνεια του $H_6Si_2O_7$. Τα τρία δυναμικά (όχι το ιονικό) περιγράφουν εξίσου ικανοποιητικά τις δομικές παραμέτρους, η συμπίεστικότητα και οι ελαστικές σταθερές του α-quartz. Εξίσου ικανοποιητικά περιγράφονται και οι καταστατικές εξισώσεις υποδεικνύοντας εν τέλει ότι η καλή περιγραφή του α-quartz που επιτυγχάνεται με τη χρήση αυτών των δυναμικών οφείλεται στην καλή περιγραφή των δεσμικών δυνάμεων από τη δομή $H_6Si_2O_7$ ή με τα δικά τους λόγια « το

αναλυτικό δυναμικό είναι απλά ένα παθητικό μέσο μεταφοράς της πληροφορίας για τις (δεσμικές) αλληλεπιδράσεις από τα άτομα ενός μορίου όπως το $H_6Si_2O_7$ στα άτομα του α-quartz».

4.5.4 ΤΤΑΜ

Οι Tsuneyuki, Tsukada, Aoki και Matsui ανέπτυξαν το 1988 το δυναμικό ΤΤΑΜ^[19] για τη silica. Πρόκειται για ένα συνεπές δυναμικό από πρώτες αρχές (CFF) στο οποίο χρησιμοποιείται μία απλή δομή SiO_4^- με τέσσερα σημειακά φορτία για την ηλεκτρική ουδετερότητα.

Το δυναμικό είναι της μορφής

$$V_{ij}(r) = V_{ij}^{Coulomb}(r_{ij}) + f_o(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (18)$$

και περιλαμβάνει μία (τροποποιημένη) ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, μία άπωση Born-Mayer-Huggins^[40-42] και έναν όρο διασποράς.

Η (τροποποιημένη) ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση περιγράφεται από την

$$V_{ij}^{Coulomb}(r) = \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \frac{1 - g_{ij}(r)}{r} + Q_i Q_j \frac{g_{ij}(r)}{r} \quad (19)$$

όπου ο πρώτος όρος εκφράζει το φορτίο στο SiO_4^- ενώ ο δεύτερος στο bulk. Για τα φορτία αυτά ισχύουν οι σχέσεις: $Q_{Si} = 4\Delta ne$, $Q_O = -2\Delta ne$, $\tilde{Q}_{Si} = 4\Delta ne$ και $\tilde{Q}_O = -(1 + \Delta n)e$. Σημειώνεται ότι Δn είναι το κλασματικό φορτίο που μεταφέρεται από ένα άτομο πυριτίου σε ένα άτομο οξυγόνου κατά τη δημιουργία δεσμού. Επιπλέον,

$$g_{SiO}(r) = (1 + \zeta r) \exp^{-2\zeta r} \quad (20)$$

και

$$g_{OO}(r) = \left[1 + \frac{11}{8}(\zeta r) + \frac{3}{4}(\zeta r)^2 + \frac{1}{6}(\zeta r)^3 \right] \exp^{-2\zeta r} \quad (21)$$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων του δυναμικού γίνονται μία σειρά από υπολογισμούς από πρώτες αρχές στη δομή SiO_4^- , όπου δημιουργούνται καμπύλες δυναμικής ενέργειας με μεταβολή του μήκους δεσμού Si-O (είτε συμμετρικά (όπου διατηρείται η T_d συμμετρία της δομής) είτε ασύμμετρα (όπου η δομή διατηρεί συμμετρία D_{3d}) ή της γωνίας O-Si-O με σταθερή απόσταση Si-O (όπου η δομή διατηρεί συμμετρία D_{2d}). Οι υπολογισμοί έγιναν στο επίπεδο HF/6-311+G.

Η παραμετροποίηση γίνεται με τα εξής βήματα:

1. Για διάφορες τιμές του Δn (γύρω από την τιμή του φορτίου Mulliken) προσδιορίζονται οι παράμετροι a , b και c ούτως ώστε να αναπαράγονται οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας
2. Επιλέγεται εκείνο το σεντ τιμών (Δn , a , b , c) το οποίο οδηγεί στον καλύτερο υπολογισμό της δομής και της συμπίεστότητας τους α -quartz.

Το δυναμικό αυτό επιτυγχάνει καλή περιγραφή του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας, της πυκνότητας και του bulk modulus για τις δομές του α -quartz, του α -cristobalite, του stishovite και του coesite.

4.5.5 Feuston & Garofalini

Πρόκειται για ένα δυναμικό^[20] το οποίο αναπτύχθηκε για την άμορφη silica και περιλαμβάνει όρους δύο και τριών ατόμων.

Ο όρος δύο ατόμων στηρίζεται στο δυναμικό των Born-Mayer-Huggins^[40-42] και έχει τη μορφή

$$u_2(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \quad (22)$$

Σε αντίθεση με προηγούμενα αντίστοιχα δυναμικά^[17, 44], το δυναμικό Coulomb στον όρο μακράς εμβέλειας πολλαπλασιάζεται με μία συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος που εξαρτάται από την απόσταση και περιγράφει με τον τρόπο αυτό τα φαινόμενα θωράκισης και την έλλειψη πλήρους μεταφοράς φορτίου μεταξύ πυριτίων και οξυγόνων. Ο όρος τριών ατόμων

$$u_3(r_{ijk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{kji}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (23)$$

όπου

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda_i \exp\left[\frac{y_i}{r_{ij} - r_i^c} + \frac{y_i}{r_{ik} - r_i^c}\right] (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_{jik}^c)^2 & r_{ij}, r_{ik} < r_i^c \\ 0 & r_{ij}, r_{ik} \geq r_i^c \end{cases} \quad (24)$$

αποτελεί τροποποίηση του δυναμικού Stillinger - Weber για το πυρίτιο^[14] με στόχο το σύστημα να παρουσιάζει μειωμένη δυναμική ενέργεια όταν οι γωνίες O-Si-O και Si-O-Si αποκλίνουν από τις ιδανικές τους τιμές.

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του δυναμικού γίνεται με τη βοήθεια της πειραματικής ακτινικής συνάρτησης κατανομής και της κατανομής γωνιών.

Το δυναμικό επιτυγχάνει καλή περιγραφή του στατικού παράγοντα δομής.

4.5.6 Tersoff

Τα δυναμικά Tersoff^[15, 21, 22, 45, 46] στηρίζονται στην έννοια της τάξης δεσμού (bond order): της έννοιας δηλαδή ότι η δύναμη ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από το τοπικό περιβάλλον. Τα δυναμικά αυτά, δίνουν εκ πρώτης όψεως την εικόνα ότι περιέχουν όρους μόνο δύο ατόμων:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi_R(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij} \varphi_A(r_{ij}) \quad (25)$$

Στην πράξη τα πράγματα είναι πιο περίπλοκα: η παράμετρος B_{ij} δεν είναι μία σταθερά' είναι η τάξη δεσμού που συνδέει τα άτομα i και j και είναι μία φθίνουσα συνάρτηση της παραμέτρου G_{ij} η οποία ορίζεται από την έκφραση

$$\sum_k f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) f(r_{ij} - r_{ik}) \quad (26)$$

Η βασική ιδέα είναι ότι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων i και j επηρεάζεται (εξασθενεί) από την ύπαρξη άλλων δεσμών που περιλαμβάνουν το άτομο i . Το πόσο εξασθενεί καθορίζεται από το πώς τοποθετούνται αυτοί οι δεσμοί, με συνέπεια να απαιτείται οι όροι να εξαρτώνται από τη γωνία για να επιτυγχάνεται μια ρεαλιστική περιγραφή. Τα δυναμικά αυτά έχουν μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής από το δυναμικό Stillinger-Weber αλλά δεν είναι ελεύθερα προβλημάτων με κυριότερο το θέμα της παραμετροποίησης ενός δυναμικού με τόσο μεγάλο αριθμό παραμέτρων.

Τα δυναμικά Tersoff παραμετροποιήθηκαν για δομές άνθρακα, πυριτίου, γερμανίου και μείγματα αυτών. Αργότερα επεκτάθηκαν από τρίτους για να περιγράψουν και άλλα υλικά όπως τη silica.

4.5.7 Kawamura

Ο Kawamura^[23] ανέπτυξε το ένα εμπειρικό δυναμικό για τη silica της μορφής

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_o(b_i + b_j) \exp \left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j} \right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \left\{ e^{[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]} - 2e^{[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]} \right\} \quad (27)$$

όπου το δυναμικό Morse αφορά μόνο την αλληλεπίδραση Si-O. Οι παράμετροι του δυναμικού προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια υπολογισμών Μοριακής Δυναμικής ούτως ώστε να αναπαράγουν την κρυσταλλική δομή του quartz, του cristobalite και του coesite^[47] καθώς και ιδιότητες της άμορφης silica και μιγμάτων silica - νερού.

Το δυναμικό αυτό αναπαράγει με επιτυχία την αλλαγή φάσης $\alpha \rightarrow \beta$ cristobalite, τον αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής του β -cristobalite και την ανωμαλία της πυκνότητας στο τήγμα της silica.

4.5.8 Vashista et al

Πρόκειται για ένα δυναμικό^[24] το οποίο περιλαμβάνει όρους δύο και τριών ατόμων.

Ο όρος δύο ατόμων αποτελείται από τρεις επιμέρους όρους: την αλληλεπίδραση Coulomb για την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου, τη στερεοχημική άπωση $\frac{H_{ij}}{r_{ij}}$ και την αλληλεπίδραση φορτίου - διπόλου για την περιγραφή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας $\frac{(a_i z_j^2 + a_j z_i^2)}{r^4} \exp\left(-\frac{r}{r_{4s}}\right)$.

Ο όρος τριών ατόμων είναι ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στο δυναμικό των Feuston & Garofalini^[20].

Η παραμετροποίηση του δυναμικού γίνεται σε δύο βήματα. Αρχικά, οι εκθέτες H_{ij} στη στερεοχημική άπωση τίθενται σε τιμές που προσδιορίστηκαν σε προηγούμενες φάσεις, η ηλεκτρική πολωσιμότητα του πυριτίου a_{Si} τίθεται ίση με μηδέν, η τιμή για την ηλεκτρική πολωσιμότητα του οξυγόνου a_O λαμβάνεται από σχετικό πίνακα με πειραματικές τιμές και η παράμετρος r_{4s} τίθεται στην τιμή 4.43 Å. Κατόπιν, οι υπόλοιπες παράμετροι. Δηλ η ένταση της στερεοχημικής άπωσης και τα φαινόμενα φορτία προσδιορίζονται από την θερμοκρασία και την πίεση τήξης στην πειραματική πυκνότητα. Οι παράμετροι που αφορούν στον όρο δύο ατόμων δεν προσδιορίζονται εκ νέου όταν εισάγεται και ο όρος τριών ατόμων.

Το δυναμικό επιτυγχάνει να περιγράψει ικανοποιητικά την σχετική ενέργεια διαφόρων κρυσταλλικών δομών. Επιπλέον, όσον αφορά στην τάξη μικρής εμβέλειας τα μήκη δεσμών Si-O, οι αποστάσεις O-O και οι γωνίες O-Si-O και Si-O-Si είναι σε καλή συμφωνία με πειράματα σκέδασης νετρονίων τόσο για το τήγμα όσο και για την άμορφη silica. Αντίστοιχα, όσον αφορά στην τάξη μεσαίας εμβέλειας, ο στατικός παράγων δομής είναι σε καλή σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα όπου αυτά υπάρχουν.

4.5.9 BKS

Το δυναμικό αυτό είναι ίσως το πιο γνωστό δυναμικό για τη silica. Πρόκειται για ένα μικτό δυναμικό που δημοσιεύθηκε στην αρχική του μορφή το 1990^[25] και σε τροποποιημένη το 1991^[26]. Είναι της μορφής

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-b_{ij} r_{ij}} - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (28)$$

και περιλαμβάνει δύο μόνο είδη αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας: την αλληλεπίδραση Si-O για την περιγραφή του δεσμού και τη μη δεσμική αλληλεπίδραση O-O η οποία τροποποιεί την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και εξασφαλίζει την τετραεδρική διάταξη των ατόμων οξυγόνου γύρω από τα άτομα πυριτίου. Οι παράμετροι του δυναμικού χωρίζονται σε δύο ομάδες - την ομάδα των «bulk» παραμέτρων⁵ (q_{Si}, b_{OO}, c_{OO}) και την ομάδα των «cluster» παραμέτρων ($A_{OO}, A_{SiO}, b_{SiO}, c_{SiO}$). Κατόπιν, οι τιμές τους προσδιορίζονται με μία επαναληπτική διαδικασία

- προσαρμογής των cluster παραμέτρων στα δεδομένα των υπολογισμών από πρώτες αρχές για την έκταση δεσμού Si-O και την κάμψη γωνίας O-Si-O (όπως εκφράζεται μέσα από την μεταβολή της απόστασης των δύο -μη δεσμικών- ατόμων οξυγόνου) στη δομή H_4SiO_4 και
- βελτιστοποίησης των bulk παραμέτρων ούτως ώστε να επιτευχθεί καλή συμφωνία των ελαστικών σταθερών και του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, γίνεται .

Σε σχέση με το TTAM (ή άλλα εμπειρικά δυναμικά), το BKS επιτυγχάνει καλύτερη περιγραφή των ιδιοτήτων του α-quartz. Επιπλέον, το BKS εμφανίζει μεγαλύτερη δυνατότητα πρόβλεψης των ιδιοτήτων του α-cristobalite, του coesite, του stishonite και άλλων δομών κατά έναν παράγοντα 2 σε σχέση με το TTAM.

Τέλος, το δυναμικό αυτό επεκτάθηκε σε άλλες δομές με τετραεδρικά δίκτυα και συγκεκριμένα στις $AlPO_4$, αποδεικνύοντας ότι το δυναμικό τους είναι πέραν του transferable και extendable. Οι ίδιοι αποδίδουν την επιτυχία τους δυναμικού τους στο ότι συμπληρώνει τις μικροσκοπικές ιδιότητες (καμπύλες ενέργειας του H_4SiO_4) με τις μακροσκοπικές (ελαστικές σταθερές και μοναδιαία κυψελίδα του α-quartz). Η ικανότητα περιγραφής του ταλαντωτικού φάσματος του α-

⁵ Τα φορτία τίθενται σε τιμές που εξασφαλίζουν την ηλεκτρική ουδετερότητα $q_O = -\frac{1}{2}q_{Si}$ (και $q_H = \frac{1}{4}q_{Si}$).

quartz δεν είναι απογοητευτική, αντικατοπτρίζει όμως τους εγγενείς περιορισμούς των υπολογισμών από πρώτες αρχές από τους οποίους προήλθε: η περιγραφή των δονήσεων που σχετίζονται με την έκταση δεσμού είναι πολύ καλύτερη από την περιγραφή των δονήσεων που σχετίζονται με την κάμψη δεσμού. Τέλος, το δυναμικό αυτό επεκτάθηκε με ικανοποιητική επιτυχία και συμπεριέλαβε και δομές στις οποίες τα άτομα πυριτίου έχουν αντικατασταθεί από άλλα κατιόντα: ιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

4.5.10 Hill & Sauer

Οι Sauer et al^[27] ανέπτυξαν το 1994 ένα δυναμικό για την περιγραφή ζεόλιθων. Πρόκειται για ένα συνεπές (CFF) δυναμικό το οποίο αναπτύχθηκε με υπολογισμούς από πρώτες αρχές τετράεδρα SiO_4 συνδεδεμένα σε αλυσίδες, δακτυλίους ($[\text{SiO}(\text{OH})_2]_n$, $n=3-6$) και πλέγματα ($[\text{SiO}_{3/2}(\text{OH})_2]_n$, $n=8,12,24$) κατάλληλα τερματισμένα σε άτομα υδρογόνου. Οι υπολογισμοί έγιναν στο επίπεδο HF και χρησιμοποιήθηκε μία βάση DZP για τα άτομα πυριτίου και τα άτομα υδρογόνου και μία βάση TZP για τα άτομα οξυγόνου.

Χρησιμοποίησαν αρχικά ένα υποσύνολο των δομών τους ως σύνολο «εκπαίδευσης» και υπολόγισαν τις ενέργειες, τις δυνάμεις, τις διπολικές ροπές και τα φορτία σε μία σειρά από διαταραγμένες γεωμετρίες γύρω από τα μεγέθη των δεσμών και των γωνιών. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων ενός CFF δυναμικού. Οι παράμετροι των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων προσδιορίστηκαν ως εξής: οι ελκτικές παράμετροι του δυναμικού van der Waals τέθηκαν ίσες με μηδέν, οι αρνητικές παράμετροι προσδιορίστηκαν από test particle calculations και ως τιμές των φορτίων τέθηκαν αυτές που προσδιορίστηκαν από την population analysis των υπολογισμών από πρώτες αρχές. Η τελευταία επιλογή δεν είναι ιδιαίτερα επιτυχημένη: ο όρος ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης κυριαρχεί των υπολοίπων. Για να μειωθεί στην ίδια τάξη μεγέθους με τους υπολοίπους κατέληξαν στον υποδιπλασιασμό των φορτίων. Το δυναμικό που προσδιορίστηκε με τον τρόπο αυτό χρησιμοποιήθηκε σε υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας για τις δομές του συνόλου «εκπαίδευσης» όπου και αναπαράγει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών από πρώτες αρχές.

Για να ελέγξουν την transferability του δυναμικού τους έκαναν υπολογισμούς ελαχιστοποίησης ενέργειας και στις υπόλοιπες δομές που δεν συμπεριελήφθησαν στον σύνολο «εκπαίδευσης». Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών από πρώτες αρχές και των υπολογισμών

ελαχιστοποίησης ενέργειας είναι εξίσου ικανοποιητικά και για το σύνολο αυτό. Η transferability του δυναμικού τους κρίνεται με τον τρόπο αυτό ικανοποιητική.

Κατόπιν προχώρησαν στην ελαχιστοποίηση ενέργειας των δομών α και β quartz καθώς και άλλων δομών της silica όπως των sodalite, faujasite, modernite, zsm-22, zsm-5 και zeolithe rho και συνέκριναν τα αποτελέσματά τους με τα αντίστοιχα (γνωστά τότε) κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η περιγραφή ποσοτήτων όπως το μέγεθος και το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας και το μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου και η γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου περιγράφονται ικανοποιητικά (αν και τα αποτελέσματά τους για τα α και β quartz υποδεικνύουν ότι δεν μπορούν να διακρίνουν ανάμεσα στις δύο δομές).

Το 1995^[28] προχώρησαν στην ανάπτυξη με την ίδια μεθοδολογία ενός δυναμικού από πρώτες αρχές για protonated aluminosilicates. Με το δυναμικό αυτό επιτυγχάνουν ικανοποιητική περιγραφή των δομών που χρησιμοποίησαν για τη δημιουργία του προηγούμενου δυναμικού και λίγο χειρότερη για το aluminosilicates.

Το 1996^[29] προχώρησαν στην ανάπτυξη ενός shell model δυναμικού^[48] χρησιμοποιώντας ένα υποσύνολο των κβαντομηχανικών δεδομένων που είχαν αποκτήσει τα προηγούμενα χρόνια. Το shell model δυναμικό είναι ένα μοντέλο για το δυναμικό ζεύγους ιόντων στο οποίο αυτά (και συνήθως μόνο το ανιόν) αναπαρίστανται με ένα ζεύγος σημειακών φορτίων, ένα θετικά φορτισμένο πυρήνα και ένα φλοιό χωρίς μάζα συνδεδεμένα με ένα αρμονικό ελατήριο. Σύμφωνα με την υπόθεση ότι η άπωση μικρής εμβέλειας καθορίζεται από την ηλεκτροστατική άπωση, οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας ορίζονται μεταξύ των φλοιών. Το φορτίο των φλοιών, σε αντίθεση με το φορτίο του ιόντος, είναι μεταβλητή παράμετρος.

Η πλήρης έκφραση του δυναμικού είναι

$$E = E_{elec} + E_{core-shell} + E_{short-range} + E_{three-body}$$

$$= \sum_{ij} q_i q_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i k_i r_i^2 + \sum_{kl} A_{kl} \exp \frac{r_{kl}}{\rho_{kl}} - c_{kl} \frac{1}{r_{kl}^6} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{jk} k_i^b (\theta_{ijk} - \theta_o)^2 \quad (29)$$

Σε σύγκριση με τα δύο συνεπή δυναμικά που προσδιορίστηκαν με το ίδιο σύνολο κβαντομηχανικών δεδομένων, και τα οποία αναπαράγουν καλά τις κρυσταλλικές σταθερές των υπό μελέτη υλικών, η περιγραφή τόσο των μεγεθών της μοναδιαίας κυψελίδας όσο και των δεσμών και των γωνιών

είναι βελτιωμένη. Ακόμη καλύτερη είναι η περιγραφή του υπέρυθρου φάσματος των ζεόλιθων της silica, η οποία αντίστοιχα από τα συνεπή δυναμικά είναι απογοητευτική.

Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα ενός αντίστοιχου εμπειρικού shell model δυναμικού^[49] το οποίο αναπαράγει πολύ ικανοποιητικά τις πειραματικές δομές, το δυναμικό αυτό προβλέπει δομές με μικρές συστηματικές αποκλίσεις από τις αντίστοιχες πειραματικές τους τιμές, πρόβλημα που αποδίδεται σε γνωστές ατέλειες της μεθόδου HF. Αντίθετα, προβλέπει πολύ καλύτερα το ταλαντωτικό φάσμα, γεγονός που αποδίδεται στα κβαντομηχανικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίησή του.

Συμπεραίνουν λοιπόν ότι η επιτυχία του δυναμικού αυτού οφείλεται τόσο στην αναλυτική του μορφή όσο και στη χρήση δεδομένων από πρώτες αρχές για την παραμετροποίησή του.

4.5.11 Demiralp

Οι Demiralp et al^[30] ανέπτυξαν το 1999 ένα μικτό δυναμικό με στόχο την περιγραφή των αλλαγών φάσης. Το δυναμικό αυτό περιλαμβάνει έναν όρο Morse για τις μη ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ένα ηλεκτροστατικό όρο στον οποίο τα φορτία δεν είναι σταθερά αλλά μπορούν να προσαρμόζονται ακαριαία στις ατομικές διαμορφώσεις. Τα φορτία υπολογίζονται με τη μέθοδο QE_q^[50] Το δυναμικό αυτό αναφέρεται ως MS-Q (Morse plus charge). Οι παράμετροι του δυναμικού Morse προσδιορίζονται με προσαρμογή τους στις ιδιότητες (πυκνότητα, ενέργεια συνοχής, ελαστικές σταθερές) του α-quartz και του stishovite.

Το δυναμικό αυτό περιγράφει με επιτυχία πολύμορφα της silica στα οποία το πυρίτιο έχει τέσσερις ή έξι γείτονες, τη δημιουργία της υαλώδους silica και τις αλλαγές φάσης quartz → stishovite και υαλώδης silica → stishovite που οδηγούνται από μεταβολές της πίεσης.

Στο δυναμικό αυτό τα φορτία εξαρτώνται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κάνοντας το ιδανικό για τη μελέτη των αλλαγών φάσης quartz → stishovite και coesite → stishovite.

4.5.12 Watanabe et al

Οι Watanabe et al^[31] ανέπτυξαν το 1999 ένα δυναμικό για συστήματα Si και O που εκτείνονται από το κρυσταλλικό πυρίτιο μέχρι τη silica. Πρόκειται για επέκταση του δυναμικού Stillinger-Weber και περιλαμβάνει όρο για την αλληλεπίδραση Coulomb. Παρόλα αυτά, είναι σε θέση να προβλέψει τη stability order των πολυμορφικών δομών της silica καθώς και την ακτινική

συνάρτηση κατανομής της υαλώδους silica, μπορεί δε να χρησιμοποιηθεί και για την περιγραφή της διεπαφής SiO₂/Si. Το δυναμικό αυτό περιέχει όρους δύο και τριών ατόμων. Οι σχετικές παράμετροι προσδιορίστηκαν με μία σειρά υπολογισμούς από πρώτες αρχές σε επίπεδο HF/6-31G* χωρίς περαιτέρω τροποποίηση με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων.

Κατόπιν, το 2004^[32] προχώρησαν σε τροποποίηση του παραπάνω δυναμικού ούτως ώστε να βελτιώσουν την περιγραφή του SiO₂ σε σύστημα SiO₂/Si. Για το λόγο αυτό χώρισαν τον όρο 3 ατόμων στα δύο: σε έναν όρο μικρής εμβέλειας ο οποίος περιγράφει την ενέργεια κάμψης δεσμού και έναν όρο μακράς εμβέλειας ο οποίος αντισταθμίζει μερικώς την υπερβάλλουσα αλληλεπίδραση των ατόμων Si-O στην απόσταση του δεύτερου εγγύτερου γείτονα. Η τροποποίηση αυτή είχε μερική επιτυχία - η τάση στο φιλμ SiO₂ παραμένει μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την πειραματική (από τις δύο που ήταν με το προηγούμενο δυναμικό). Αντίθετα, η πλασματική κορυφή που εμφανιζόταν στην απόσταση που αντιστοιχεί στους δεύτερους εγγύτερους γείτονες εξαφανίζεται. Οι σχετικές παράμετροι υπολογίστηκαν στο επίπεδο HF/6-31G* χωρίς περαιτέρω τροποποίηση με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων.

Το 2011^[33] προχώρησαν στην ανάπτυξη ενός reactive δυναμικού που ονόμασαν «dynamic bond order force field (DBO-FF)» και στο οποίο η μεταβαλλόμενη τάξη του δεσμού (η οποία και μπορεί να μεταβάλλεται στη διάρκεια μίας προσομοίωσης) καθορίζεται από τους επιπλέον βαθμούς ελευθερίας των ατόμων.

Το δυναμικό είναι της μορφής

$$V = \sum_i^N U_1(i) + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \{u_2^{rep}(r_{ij}) + U_2^{cov}(i,j)\} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \sum_{\substack{k>j \\ k \neq i}}^N U_3(j,i,k) \quad (30)$$

Στην έκφραση αυτή U_1 είναι ο όρος δυναμικού ενός ατόμου, u_2^{rep} είναι η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των ιόντων και η άπωση μικρής εμβέλειας των επικαλυπτόμενων τροχιακών λόγω της αρχής του Pauli, U_2^{cov} είναι όρος (ομοιοπολική) δεσμών και U_3 είναι ο όρος γωνιών. Μια βασική παραδοχή στο DBO-FF είναι ότι οι όροι U_1 , U_2^{cov} και U_3 εξαρτώνται τόσο από τις θέσεις των ατόμων όσο και από επιπλέον κινητικές παραμέτρους που συνδέονται με τα άτομα αυτά. Οι παράμετροι αυτές ονομάζονται «στοιχεία τάξης δεσμού» και αντιμετωπίζονται ως δυναμικές παράμετροι

Το βασικό πλεονέκτημα του δυναμικού αυτού είναι ότι οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις περιορίζονται μεταξύ ατόμων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μία «συνάρτηση μερικής τάξης δεσμού» η οποία έχει μη μηδενικές τιμές. Η συνάρτηση μερικής τάξης δεσμού $\sigma(i, \alpha, j)$ περιγράφει την τάξη δεσμού του δεσμού α που τερματίζει στα άτομα i και j και εξαρτάται από τα στοιχεία τάξης δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων. Με τον τρόπο αυτό η παραμετροποίηση του δυναμικού γίνεται πολύ ευκολότερα από τα παραδοσιακά reactive δυναμικά.

Το κίνητρο πίσω από την ανάπτυξη του δυναμικού αυτού είναι η υπέρβαση των μειονεκτημάτων του συμβατικού δυναμικού^[31] για τα συστήματα Si-O το οποίο περιγράφει φτωχά την τάση σε δομές SiO₂ υπό συμπίεση. Η τάση αυτή υπερεκτιμάται σε σχέση με τα αντίστοιχες πειραματικές τιμές κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους. Το πρόβλημα αυτό έχει την πηγή του στον όρο τριών ατόμων. Η απόσταση αποκοπής για τον όρο τριών ατόμων δεν μπορεί να είναι μικρότερη από την απόσταση αποκοπής για τον όρο δύο ατόμων γιατί με τον τρόπο αυτό τα άτομα πυριτίου θα έλκουν όλα τα άτομα που τα περιβάλλουν χωρίς περιορισμούς με αποτέλεσμα η πλέον σταθερή δομή να εμφανίζει πολλούς εγγύτερους γείτονες. Το DBO-FF εξαλείφει εντελώς αυτό το πρόβλημα γιατί ο αριθμός των εγγύτερων γειτόνων καθορίζεται από τον αριθμό των δεσμών που μπορούν να τερματίζουν στο άτομο αυτό.

4.5.13 Tangney & Scandolo

Οι Tangney & Scandolo^[34] ανέπτυξαν το 2002 ένα δυναμικό από πρώτες αρχές για την περιγραφή του τήγματος της silica και των πολύμορφων χαμηλής πίεσης. Το δυναμικό περιλαμβάνει έναν όρο Coulomb και ένα όρο Morse για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left[e^{\gamma_{ij} \left[1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right]} - 2e^{\frac{\gamma_{ij}}{2} \left[1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right]} \right] \quad (31)$$

Ο όρος Morse επιλέχθηκε γιατί είναι περισσότερο transferable μεταξύ των διαφορετικών πολύμορφων. Επιπλέον στο δυναμικό αυτό λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της πολωσιμότητας διπόλων των ιόντων οξυγόνου μέσω μίας παραμέτρου α . Στο δυναμικό αυτό λαμβάνεται υπόψη τόσο η διπολική ροπή που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όσο και αυτή που προκύπτει από τις απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας μεταξύ ανιόντων και κατιόντων. Η συνεισφορά των δυνάμεων μικρής εμβέλειας στην διπολική ροπή περιγράφεται από την

$$p_i^{SR} = a \sum_{j \neq i} \frac{q_j r_{ij}}{r_{ij}^3} f_{ij}(r_{ij}) \quad (32)$$

όπου

$$f_{ij}(r_{ij}) = c \sum_{k=0}^4 \frac{(br_{ij})^k}{k!} e^{-br_{ij}} \quad (33)$$

εισάγοντας στο δυναμικό επιπλέον τις παραμέτρους b και c . Η (συνολική) διπολική ροπή σε κάθε ιόν προσδιορίζεται αυτοσυμβιβαστά σε κάθε (χρονικό) βήμα μέσω της εξίσωσης

$$p_i^n = aE(r_i; \{p_j^{n-1}\}_{j=1,N}, \{r_j\}_{j=1,N}) + p_i^{SR} \quad (34)$$

Στην εξίσωση αυτή, η διπολική ροπή του ιόντος i , p_i , εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο $E(r_i)$ στη θέση r_i , το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται από τις θέσεις και τις διπολικές ροπές των υπόλοιπων ιόντων.

Οι παράμετροι του δυναμικού προσαρμόζονται σε ενέργειες, δυνάμεις και τάσεις που υπολογίζονται με μεθόδους από πρώτες αρχές σε μία σειρά από διαμορφώσεις οι οποίες προέρχονται από τις τροχιές ενός υπολογισμού Μοριακής Δυναμικής με το δυναμικό BKS στις συνθήκες 3000K - 0 Atm. Οι διαμορφώσεις επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε η συσχέτιση μεταξύ τους να είναι ελάχιστη και αυτές να αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ποικιλία τοπολογίας.

Οι παράμετροι του δυναμικού προσδιορίζονται ελαχιστοποιώντας τη συνάρτηση

$$\Gamma(\{\eta_i\}) = w_f \Delta F + w_s \Delta S + w_e \Delta E \quad (35)$$

ως προς τις παραμέτρους η_i . Οι ποσότητες ΔF , ΔS και ΔE εκφράζουν αντίστοιχα την απόκλιση μεταξύ των τιμών της δύναμης, της τάσης και της ενέργειας που υπολογίζονται κλασσικά με χρήση του δυναμικού και των αντίστοιχων τιμών από τους υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Με τις παραμέτρους του δυναμικού που προσδιορίζονται από την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης Γ , γίνεται ένας νέος υπολογισμός Μοριακής Δυναμικής στις συνθήκες 3000K - 0 Atm από τον οποίο επιλέγονται νέες διαμορφώσεις για τις οποίες υπολογίζονται με μεθόδους από πρώτες αρχές οι δυνάμεις, τάσεις και ενέργειες. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται έως ότου η τιμή της συνάρτησης Γ συγκλίνει μεταξύ δυο διαδοχικών κύκλων.

Συγκρίνοντας την περιγραφή της κατανομής της γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου του τμήματος της silica μεταξύ του δυναμικού αυτού και Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές, δικαιώνονται στην επιλογή τους να συμπεριλάβουν τόσο τη διπολική ροπή στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όσο και τα επαγόμενα δίπολα μικρής εμβέλειας τα οποία συνεισφέρουν ισχυρά στη διπολική ροπή των ιόντων και συνεπώς συνδέονται με την κατανομή των γωνιών. Όσον αφορά στην περιγραφή της μοναδιαίας κυψελίδας, της πυκνότητας και της (κατανομής) της γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου για το quartz, τον cristobalite και τον coesite, αυτή είναι βελτιωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη του BKS και αρκετά ικανοποιητική μολονότι στην παραμετροποίηση του δυναμικού δεν χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από αυτές τις δομές.

4.5.14 ReaxFF_{SiO}

Οι Duin et al^[35] ανέπτυξαν το 2003 το δυναμικό ReaxFF_{SiO}. Πρόκειται για ένα reactive δυναμικό από πρώτες αρχές που στηρίζεται στο ReaxFF_{CH}^[51] και έχει στόχο να περιγράφει τόσο το (ομοιοπολικό) κρυσταλλικό Si και όλα τα οξειδία του πυριτίου καθώς και τις διεπαφές μεταξύ των μορφών αυτών. Η πλήρης μορφή του είναι

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (36)$$

Στο δυναμικό αυτό οι δεσμοί δεν θεωρούνται ως κάτι σταθερό' αντίθετα η τάξη ενός δεσμού BO' υπολογίζεται απευθείας από τις στιγμιαίες αποστάσεις r_{ij} που ενημερώνονται συνέχεια, επιτρέποντας τη δημιουργία και την καταστροφή δεσμών στη διάρκεια μίας προσομοίωσης.

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo,1} \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (37)$$

Οι όροι των «δεσμικών» αλληλεπιδράσεων E_{bond} , E_{val} και E_{tors} εξαρτώνται από την τάξη δεσμού: με τον τρόπο αυτό, όλοι οι όροι φθίνουν ομαλά καθώς οι δεσμοί σπάνε. Ο όρος E_{bond} περιέχει τρεις διαφορετικές συνεισφορές για τα τρεις είδη δεσμών - απλούς (BO^{σ}), διπλούς (BO^{π}) και τριπλούς ($BO^{\pi\pi}$). Οι τρεις αυτές συνεισφορές έχουν διαφορετική εξάρτηση από την απόσταση.

Οι όροι των «μη δεσμικών» αλληλεπιδράσεων $E_{Coulomb}$ και $E_{vdWaals}$, οι οποίες στα (συνήθη) δυναμικά θεωρούνται μόνο μεταξύ ατόμων που δεν συνδέονται με κάποιον (κάποιους) δεσμούς, λαμβάνονται υπόψη για κάθε ζεύγος ατόμων.

Η εξάρτηση των όρων του δυναμικού από την απόσταση είναι ιδιαίτερα περίπλοκη,.

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων του δυναμικού έγινε με προσαρμογή σε δεδομένα από πρώτες αρχές (στο επίπεδο DFT σε μία σειρά από μικρά συσσωματώματα : (SiH₃)-(SiH₃)₂, (SiH₂)=(SiH₂), (SiH₃)-O, (SiH₂)=O κ.α. Το σύνολο των παραμέτρων για το δυναμικό είναι **279!!!!**

Οι όροι E_{conj} και E_{pen} αποδεικνύονται αμελητέοι λόγω της αστάθειας του διπλού δεσμού πυριτίου - πυριτίου. Ομοίως αμελητέος αποδεικνύεται και ο όρος E_{tors} υποδεικνύοντας ότι το φράγμα περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς μπορεί να περιγραφεί από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

4.5.15 Pedone

Οι Pedone et al^[36] ανέπτυξαν ένα εμπειρικό δυναμικό για την περιγραφή τόσο των κρυσταλλικών δομών της silica όσο και υαλωδών δομών που στηρίζονται στη silica. Το δυναμικό περιλαμβάνει τρεις όρους: ένα δυναμικό Coulomb για τις αλληλεπιδράσεις μακρά εμβέλειας, ένα δυναμικό Morse για τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας και έναν απωστικό όρο $\frac{C}{r^{12}}$ για τις συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας:

$$U(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + D_{ij} \left[\{1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)}\}^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r^{12}} \quad (38)$$

Οι παράμετροι του δυναμικού προσδιορίστηκαν ούτως ώστε να αναπαράγουν πειραματικά δεδομένα κρυσταλλικών δομών (παραμέτρους πλέγματος και θέσεις ατόμων) καθώς και δεδομένα που εμπεριέχουν πληροφορίες που σχετίζονται με το σχήμα της ενεργειακής επιφάνειας όπως ελαστικές σταθερές, διηλεκτρικές σταθερές, ενέργεια πλέγματος, πιεζοηλεκτρικές σταθερές και συχνότητες φωνονίων.

Για να είναι το δυναμικό transferable ξεκίνησαν από τα οξειδία και μετέφεραν τις παραμέτρους που προσδιορίζουν στους κρυστάλλους. Ξεκινούν λοιπόν αρχικά από το διμερές οξείδιο ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- Οι παράμετροι που αφορούν στις αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου προσδιορίζονται από προσαρμογή στις δομικές ιδιότητες και τον τανυστή ελαστικότητας του α-quartz
- Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο προηγούμενο βήμα βελτιστοποιούνται λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

- Κρατώντας σταθερές τις παραμέτρους της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου στις τιμές , οι τιμές των παραμέτρων μικρής εμβέλειας για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου προσδιορίζονται με τη βοήθεια των δύο πρώτων βημάτων και για τις ιδιότητες των διμερών οξειδίων.

Η περιγραφή των δομικών παραμέτρων των διμερών οξειδίων είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Η περιγραφή των αντίστοιχων ελαστικών σταθερών είναι κάπως χειρότερη.

4.5.16 Munetoh et al

Οι Munetoh et al^[37] χρησιμοποίησαν τη συναρτησιακή μορφή του δυναμικού Tersoff και προχώρησαν στον εκ νέου προσδιορισμό των παραμέτρων του ως εξής:

- για την αλληλεπίδραση Si-Si χρησιμοποίησαν τις τιμές που προσδιορίστηκαν στην αναφορά^[22] ενώ τροποποίησαν τις R_{Si} και S_{Si} κατά 0.2 \AA
- οι παράμετροι που αφορούν στο οξυγόνο και η χ_{Si-O} προσδιορίστηκαν ούτως ώστε να αναπαράγουν τις δομές και τις δεσμικές ενέργειες των Si_2OH_6 , $Si_4O_4H_8$, $Si_2O_2H_6$ και $Si_6O_6H_{12}$ (όπως αυτές υπολογίζονται από υπολογισμούς από πρώτες αρχές με την προσέγγιση LDA) και τις πειραματικές παραμέτρους πλέγματος του α-quartz.

Σημειώνεται ότι, η παράμετρος χ_{Si-O} χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της ισχύος του ετεροπολικού δεσμού, συνεπώς περιγράφει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ οξυγόνου και πυριτίου. Υπενθυμίζεται ότι το δυναμικό αυτό δεν περιέχει ξεχωριστό όρο για την αλληλεπίδραση Coulomb.

Το δυναμικό αυτό είναι σε θέση να υπολογίσει παραμέτρους πλέγματος, πυκνότητες και δεσμικές ενέργειες για τις δομές του α και β quartz, του α και β cristobalite, του stishovite, του coesite, του ketatite και του α και β tridymite σε καλή συμφωνία τόσο με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα όσο και με αποτελέσματα υπολογισμών από πρώτες αρχές με την προσέγγιση GGA.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η δυνατότητα του δυναμικού να προβλέψει με ικανοποιητική ακρίβεια τη δομή του stishovite ο οποίος, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες πολυμορφικές δομές που αποτελούνται από άτομα πυριτίου με τέσσερις γείτονες και άτομα οξυγόνου με δύο γείτονες, αποτελείται από άτομα πυριτίου με έξι γείτονες και άτομα οξυγόνου με τρεις.

4.5.17 CHIK

Πρόκειται για ένα δυναμικό από πρώτες αρχές για την άμορφη silica που ανέπτυξαν οι Carre et al^[38]. Το δυναμικό αυτό έχει την (απλή) μορφή του BKS και η ιδιαιτερότητά του έγκειται στον τρόπο προσδιορισμού των παραμέτρων του: από τη σύγκριση της ακτινικής συνάρτησης κατανομής που προκύπτει από έναν υπολογισμό Μοριακής Δυναμικής με το δυναμικό αυτό με την ακτινική συνάρτησης κατανομής που προκύπτει από έναν υπολογισμό Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές (CPMD). Το δυναμικό αυτό επιτυγχάνει καλύτερη περιγραφή της υαλώδους silica σε σχέση με το BKS, τόσο για τις δομικές όσο και για τις δυναμικές ιδιότητες. Ομοίως, επιτυγχάνει ικανοποιητική περιγραφή των παραμέτρων του πλέγματος και των ελαστικών σταθερών του α-quartz.

Το 2016, οι Carre et al^[39] χρησιμοποίησαν την ίδια τεχνική για να δημιουργήσουν ένα δυναμικό του οποίου οι παράμετροι προσδιορίστηκαν με σύγκριση των δυνάμεων που δρουν πάνω στα άτομα όπως αυτές προκύπτουν από το κλασσικό δυναμικό με τις δυνάμεις που δρουν πάνω στα άτομα όπως αυτές υπολογίζονται από έναν υπολογισμό Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές. Το δυναμικό αυτό έχει τη μορφή του BKS τροποποιημένου κατά έναν επιπλέον ισχυρά απωστικό όρο $\frac{D}{r^{24}}$ για τις μικρές αποστάσεις. Το δυναμικό αυτό αποτυγχάνει σε μεγάλο βαθμό να περιγράψει τις δομικές ιδιότητες της υαλώδους silica υποδεικνύοντας πως ο προσδιορισμός των παραμέτρων ενός δυναμικού δεν είναι εφικτός με προσαρμογή των τιμών των δυνάμεων που προκύπτουν από αυτό.

5 δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Ως δεσμικές ορίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους με χημικό δεσμό.

Τα άτομα αυτά, για να τα συνδέει χημικός δεσμός, πρέπει να ανήκουν στο ίδιο μόριο. Μολονότι ο όρος δύο ατόμων U_{ij} είναι ο πλέον σημαντικός στην περιγραφή της αλληλεπίδρασης ενός συνόλου ατόμων, οι όροι περισσότερων ατόμων δεν είναι αμελητέοι και απαιτούνται και αυτοί για να έχουμε μία ικανοποιητική περιγραφή. Η περιγραφή κρίνεται, συνήθως, ικανοποιητική με όρους δύο, τριών και τεσσάρων ατόμων.

Το υλικό μας αποτελείται από άτομα πυριτίου και οξυγόνου που εναλλάσσονται κατά την δημιουργία δεσμών και δημιουργούν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Λόγω της φύσης του αυτής, οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνει το σύστημά μας είναι

- η αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου (όρος δύο ατόμων)
- οι αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου (όροι τριών ατόμων)
- και οι αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου (όροι τεσσάρων ατόμων).

5.1 μελέτη των δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Το διασημότερο ίσως δυναμικό για τη silica, το BKS^[25], καθώς το δυναμικό TTAM που προηγήθηκε^[19] μοιράζονται μία σημαντική υπόθεση - ότι οι σχετικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να περιγραφούν με τη βοήθεια απλών κβαντομηχανικών υπολογισμών σε μία απλή δομή Si_mO_n . Και στα δύο αυτά δυναμικά η παραμετροποίηση γίνεται με την προσαρμογή γεωμετρικών και ενεργειακών δεδομένων που προέκυψαν από τη μέθοδο Hartree-Fock σε μία δομή SiO_4 που τερματίζει σε υδρογόνα στην περίπτωση του BKS ή σε σημειακά φορτία στην περίπτωση του TTAM. Στη διαδικασία αυτής της προσαρμογής εμπεριέχεται η υπόθεση ότι μία μόνο, κατάλληλα επιλεγμένη, μικρή και (σωστά) τερματισμένη δομή αποτελεί ικανό πρότυπο για την περιγραφή της τοπικής δομικής και δεσμικής συμπεριφορά της silica στην συμπυκνωμένη φάση. Το βασικό επιχείρημα είναι ότι ο τετραεδρικός χαρακτήρας είναι αυτός που κυριαρχεί και συνεπώς οι υπόλοιπες επιλογές - η κβαντομηχανική μέθοδος, το σύνολο βάσης, το μέγεθος της δομής - είναι δευτερεύουσας σημασίας. Μία ιδιαίτερα απλή μελέτη των δομικών και δονητικών

χαρακτηριστικών καθώς και της ανάλυσης φορτίων για μία σειρά από απλά τετράεδρα (δι-)οξειδίου του πυριτίου^[52] έδειξε ότι οι επιλογές για τη δομή, την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης που έγιναν κατά τη δημιουργία των δύο αυτών δυναμικών δεν δικαιολογούνται καθώς οι επιλογές αυτές (μία κβαντομηχανική μέθοδος χαμηλού επιπέδου, μία απλή τετραεδρική δομή και ένα μικρό σύνολο βάσης) δεν είναι ικανές για να επιτύχουν την πρότυπη περιγραφή του υλικού⁶.

Η περιγραφή της αλληλεπίδρασης γίνεται μέσω ενός γραφήματος (δες **σχήμα 8**) που δίνει την μεταβολή της ενέργειας του συστήματος με μία χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρο⁷.

Συνεπώς, τα συστατικά στοιχεία της μελέτης μίας αλληλεπίδρασης είναι τα ακόλουθα:

- Η δομή - είναι χαρακτηριστική του υπό μελέτη συστήματος και περιέχει την χαρακτηριστική παράμετρο την οποία και μεταβάλουμε για να μελετήσουμε την αντίστοιχη μεταβολή της ενέργειας του συστήματος
- Η μεθοδολογία βάσει της οποίας θα δημιουργηθεί η καμπύλη της ενέργειας
- Η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης που θα επιλεγεί για τον υπολογισμό της ενέργειας.

5.1.1 η δομή

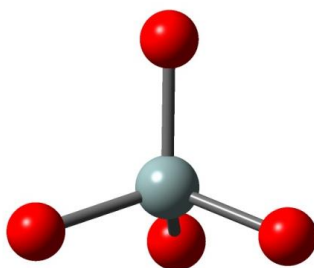
Η δομή που θα χρησιμοποιούμε για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πρέπει να ικανοποιεί ταυτόχρονα δύο, αντικρουόμενες μεταξύ τους, απαιτήσεις: να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να περιγράφει ικανοποιητικά το περιβάλλον της αλληλεπίδρασης που μελετάμε αλλά να είναι και αρκετά μικρή ώστε το υπολογιστικό κόστος των *ab initio* υπολογισμών να μην γίνεται απαγορευτικό.

Η δομική μονάδα της *silica* είναι ένα τετράεδρο στο οποίο το πυρίτιο βρίσκεται στο κέντρο και δημιουργεί δεσμούς με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Το δίκτυο της *silica* δημιουργείται από τέτοια τετράεδρα που συνδέονται μεταξύ τους. Ο τρόπος σύνδεσης είναι αυτός που διαφοροποιεί μεταξύ τους τις πολυμορφικές δομές της. Από τις αλληλεπιδράσεις που σκοπεύουμε να μελετήσουμε, η αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου και η αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

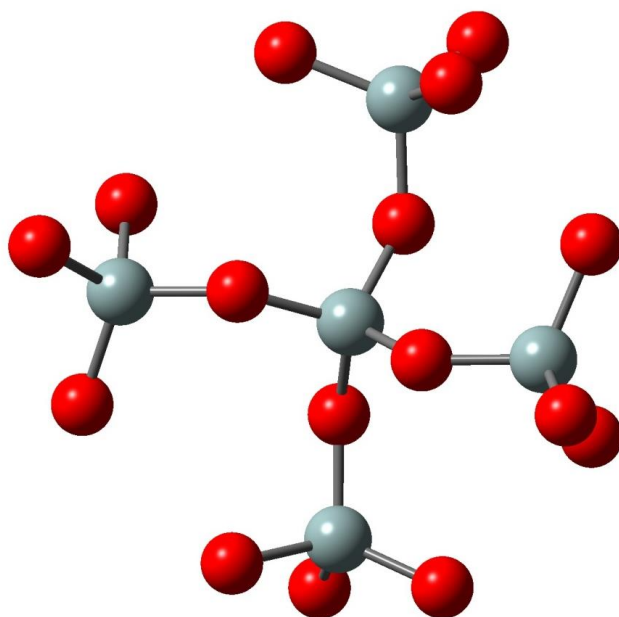
⁶ Η έννοια εδώ της πρότυπης περιγραφής της αλληλεπίδρασης είναι η ακόλουθη: είναι η περιγραφή εκείνη η οποία δεν εξαρτάται από την επιλογή της κβαντομηχανικής μεθόδου, του συνόλου βάσης και της δομής.

⁷ Απώτερος σκοπός μας είναι να περιγράψουμε την αλληλεπίδραση αυτή σε αναλυτική μορφή, σαν μαθηματική δηλ συνάρτηση της χαρακτηριστικής παραμέτρου.

περιορίζονται μέσα σε ένα τετράεδρο⁸. Οι αλληλεπιδράσεις που εκτείνονται σε δύο τετράεδρα, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου του απαιτούν μεγαλύτερη δομή, που θα αποτελείται από ενωμένα μεταξύ τους τετράεδρα. Θα χρησιμοποιήσουμε λοιπόν δύο δομές, ένα απομονωμένο τετράεδρο $\text{Si}(\text{OH})_4$ (δες σχήμα 9) και μία δομή στην οποία υπάρχει ένα κεντρικό τετράεδρο το οποίο συνδέεται (μέσω των οξυγόνων του) με τέσσερα άλλα τετράεδρα $\text{SiO}_4-(\text{Si}(\text{OH})_4)_4$ (δες σχήμα 10). Για λόγους ισορροπίας φορτίου, όλες οι δομές τερματίζουν σε άτομα υδρογόνου.



σχήμα 9: απλή τετραεδρική δομή. Το άτομο του πυριτίου είναι στο κέντρο του τετράεδρου (γκρι άτομο) και συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (κόκκινα άτομα). Η δομή τερματίζει σε υδρογόνα (δεν εμφανίζονται).



σχήμα 10: πολλαπλή τετραεδρική δομή. Το κάθε οξυγόνο του κεντρικού τετράεδρου συνδέεται με ένα νέο τετράεδρο. Η δομή τερματίζει σε υδρογόνα (δεν εμφανίζονται).

⁸ Στο απλό τετράεδρο περιορίζεται και η αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου, η οποία εκφράζει την διάταξη σε πυραμίδα των τεσσάρων δεσμών πυριτίου - οξυγόνου μέσα στο τετράεδρο.

5.1.2 η μεθοδολογία

Κατά την μελέτη κάθε δεσμικής αλληλεπίδρασης μετράμε την μεταβολή της ενέργειας της δομής μας με την αντίστοιχη χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρο σε σχέση με την ενέργεια της δομής μας στην γεωμετρία ισορροπίας, δηλαδή

$$E_{(\text{δεσμικής αλληλεπίδρασης})_R} = E_{(\text{δομής})_R} - E_{(\text{δομής})_{R=R_0}} \quad (39)$$

όπου:

- R είναι η χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρος (για παράδειγμα είναι η απόσταση μεταξύ ατόμων πυριτίου και οξυγόνου για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου, είναι η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών πυριτίου - οξυγόνου με κοινό άτομο το πυρίτιο για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, είναι η γωνία μεταξύ δύο δεσμών πυριτίου - οξυγόνου με κοινό άτομο το οξυγόνο για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου κλπ)
- $E_{(\text{δεσμικής αλληλεπίδρασης})_R}$ είναι η ζητούμενη δεσμική αλληλεπίδραση όταν η χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρος έχει την τιμή R
- $E_{(\text{δομής})_R}$ είναι η ενέργεια της υπό μελέτη δομής όταν η χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρος έχει την τιμή R
- $E_{(\text{δομής})_{R=R_0}}$ είναι η ενέργεια της υπό μελέτη δομής στην γεωμετρία ισορροπίας $\{R_0\}$

Το πρώτο βήμα λοιπόν, είναι η εύρεση της γεωμετρίας ισορροπίας $\{R_0\}$, του συνόλου δηλαδή των γεωμετρικών παραμέτρων του συστήματος στην γεωμετρία ισορροπίας. Κατόπιν, μεταβάλλουμε με συστηματικό τρόπο⁹ τις χαρακτηριστικές γεωμετρικές παραμέτρους της δομής $\{R\}$, ξεκινώντας από τις τιμές τους στην γεωμετρία ισορροπίας $\{R_0\}$. Για κάθε επιλεγμένη τιμή της χαρακτηριστικής γεωμετρικής παραμέτρου κάνουμε (εκ νέου) πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας της δομής διατηρώντας σταθερή την επιλεγμένη γεωμετρική παράμετρο.

5.1.3 η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης

Χρησιμοποιήσαμε τις μεθόδους HF, MP2 (με περιορισμένη και πλήρη συμμετοχή των τροχιακών στον διαταρακτικό υπολογισμό) και το συναρτησιακό B3LYP στην μέθοδο DFT. Με τον τρόπο αυτό μελετήσαμε την επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στις γεωμετρίες ισορροπίας και τις καμπύλες αλληλεπίδρασης.

⁹ Ο τρόπος μεταβολής μπορεί να είναι είτε τυχαίος είτε κατά μήκος των τρόπων δόνησης του συστήματος. Επιλέγουμε το πρώτο.

Επιλέξαμε την οικογένεια των correlation consistent¹⁰ συνόλων βάσης [53-56] και χρησιμοποιήσαμε σύνολα βάσης με μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις (εφόσον μας το επέτρεπε το μέγεθος της δομής και η κβαντομηχανική μέθοδος). Η επιλογή αυτών των συνόλων βάσης έγινε γιατί με την χρήση τους ανακτάται μέρος της ενέργειας συσχέτισης στους υπολογισμούς με τις μεθόδους HF και ενώ συνδυαζόμενα με το συναρτησιακό B3LYP παρέχουν εξαιρετικά αποτελέσματα.

5.2 γεωμετρία ισορροπίας

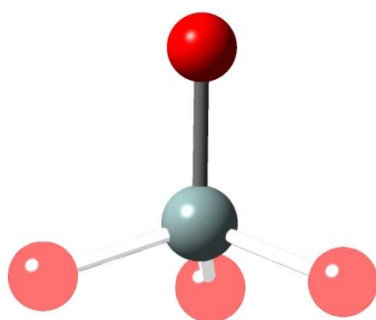
Η γεωμετρία ισορροπίας $\{R_0\}$ είναι κομβικής σημασίας για την δημιουργία των καμπυλών αλληλεπίδρασης αφού το ελάχιστο των καμπύλων αυτών ορίζεται να είναι στις τιμές που παίρνουν οι χαρακτηριστικές γεωμετρικές παράμετροι της δομής στην γεωμετρία ισορροπίας.

5.2.1 επίδραση της μεθόδου και του συνόλου βάσης στην γεωμετρία ισορροπίας

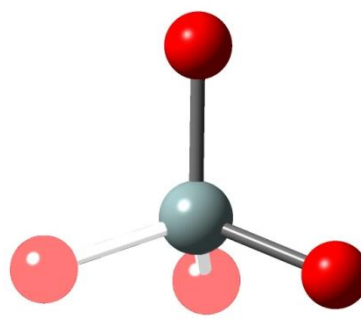
Κάναμε εκτεταμένη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου και του συνόλου βάσης στην γεωμετρία ισορροπίας για την απλή τετραεδρική δομή. Λόγω του μεγάλου υπολογιστικού κόστους, η αντίστοιχη μελέτη για την πολλαπλή τετραεδρική δομή είναι πολύ πιο περιορισμένη.

5.2.1.1 απλή τετραεδρική δομή

Οι γεωμετρικές παράμετροι στην απλή τετραεδρική δομή είναι οι ακόλουθες:

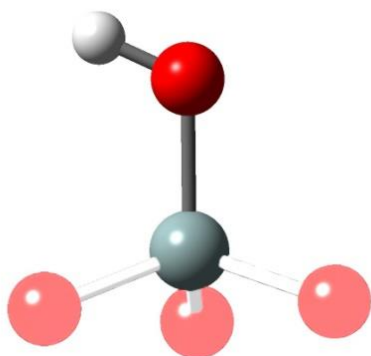


δεσμός πυριτίου - οξυγόνου

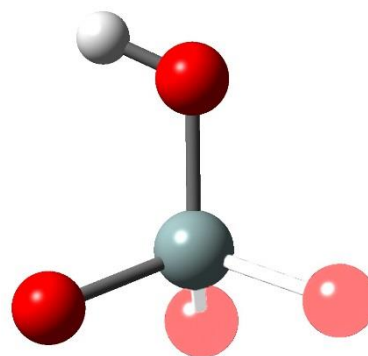


γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

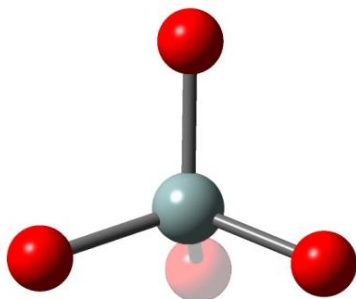
¹⁰ Υπολογισμός της δομής ισορροπίας έγινε και για σύνολα βάσης της οικογένειας 6-311G. Τα σχετικά αποτελέσματα δεν παρατίθενται.



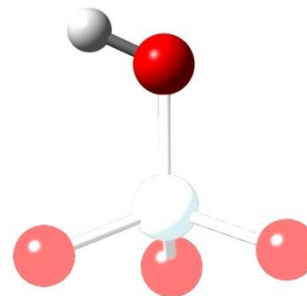
γωνία πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου, η οποία (επειδή το υδρογόνο παίζει τον ρόλο του τερματισμού) εκφράζει την γωνία μεταξύ δύο τετραέδρων



δίεδρη γωνία υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, η οποία (επειδή το υδρογόνο παίζει τον ρόλο του τερματισμού) εκφράζει τον σχετικό προσανατολισμό μεταξύ δύο τετραέδρων



δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου, η οποία εκφράζει τον τετραεδρικό χαρακτήρα της δομής



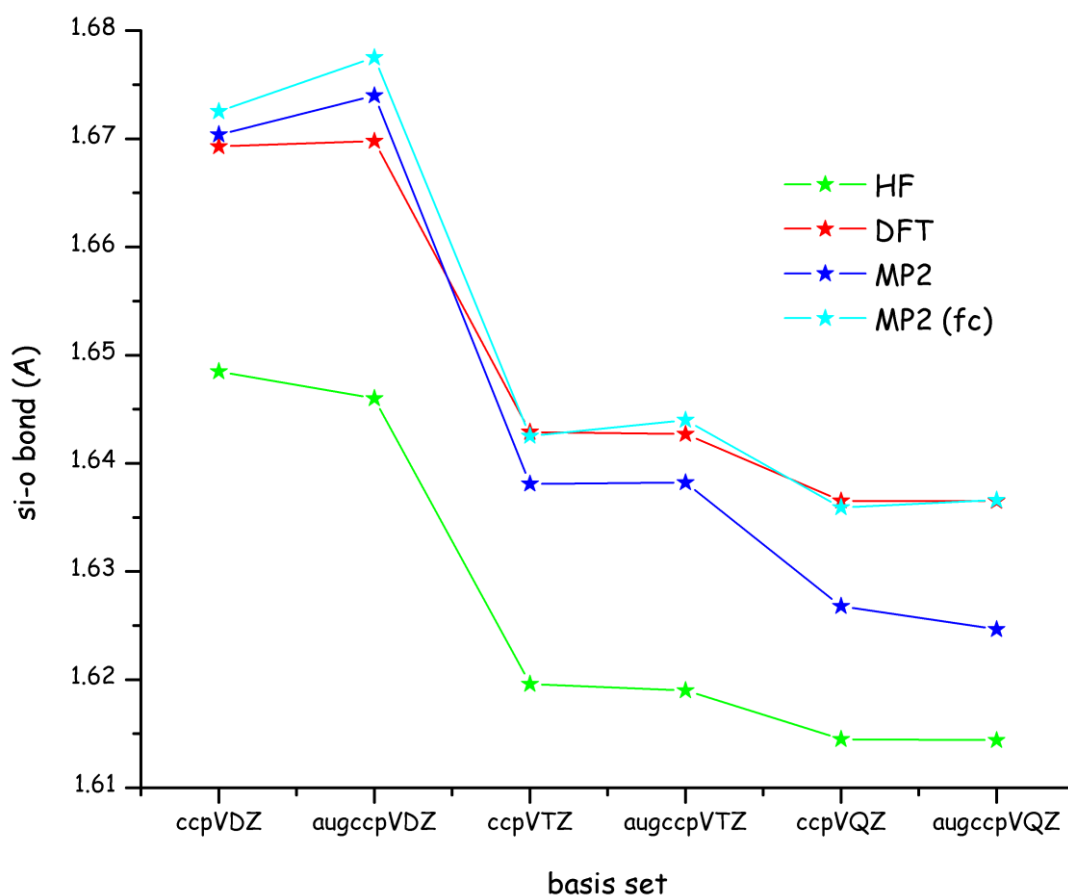
δεσμός οξυγόνου - υδρογόνου, ο οποίος (επειδή το υδρογόνο παίζει τον ρόλο του τερματισμού) εκφράζει το δεσμό πυριτίου - οξυγόνου του επόμενου τετραέδρου

δεσμός πυριτίου - οξυγόνου

Στο σχήμα 11 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης. Παρατηρούμε ότι, ανεξάρτητα της επιλεγμένης μεθόδου, η ισχύς του δεσμού αυξάνεται αυξανόμενου του μεγέθους της βάσης. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κατά την αύξηση του μεγέθους της βάσης από διπλού σε τριπλού ζήτα. Η επίδραση της προσθήκης διάχυτων συναρτήσεων είναι πολύ μικρότερη από αυτή της αύξησης του ζήτα.

Κατά μήκος του εύρους των επιλεγμένων συναρτήσεων βάσης¹¹, η αύξηση της ισχύος του δεσμού είναι κατά μέσο όρο μικρότερη του 2.5 % ενώ η μέγιστη διαφορά του μήκους δεσμού μεταξύ των επιλεγμένων μεθόδων¹² δεν ξεπερνά το 2%.

Δεδομένης της πληθώρας των τιμών που λαμβάνει το μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στις διάφορες πολυμορφικές δομές της silica (για παράδειγμα, στο α-quartz είναι 1.61 Å ενώ στον α-tridymite κυμαίνεται μεταξύ 1.54 Å και 1.71 Å.), όλες οι τιμές που υπολογίστηκαν κρίνονται ως εξίσου ικανοποιητικές.



σχήμα 11: μεταβολή της τιμής ισορροπίας του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

δεσμός οξυγόνου - υδρογόνου

Στο σχήμα 12 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας του μήκους δεσμού οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης. Σε συμφωνία και με τις σχετικές παρατηρήσεις που αφορούν στον δεσμό πυριτίου -

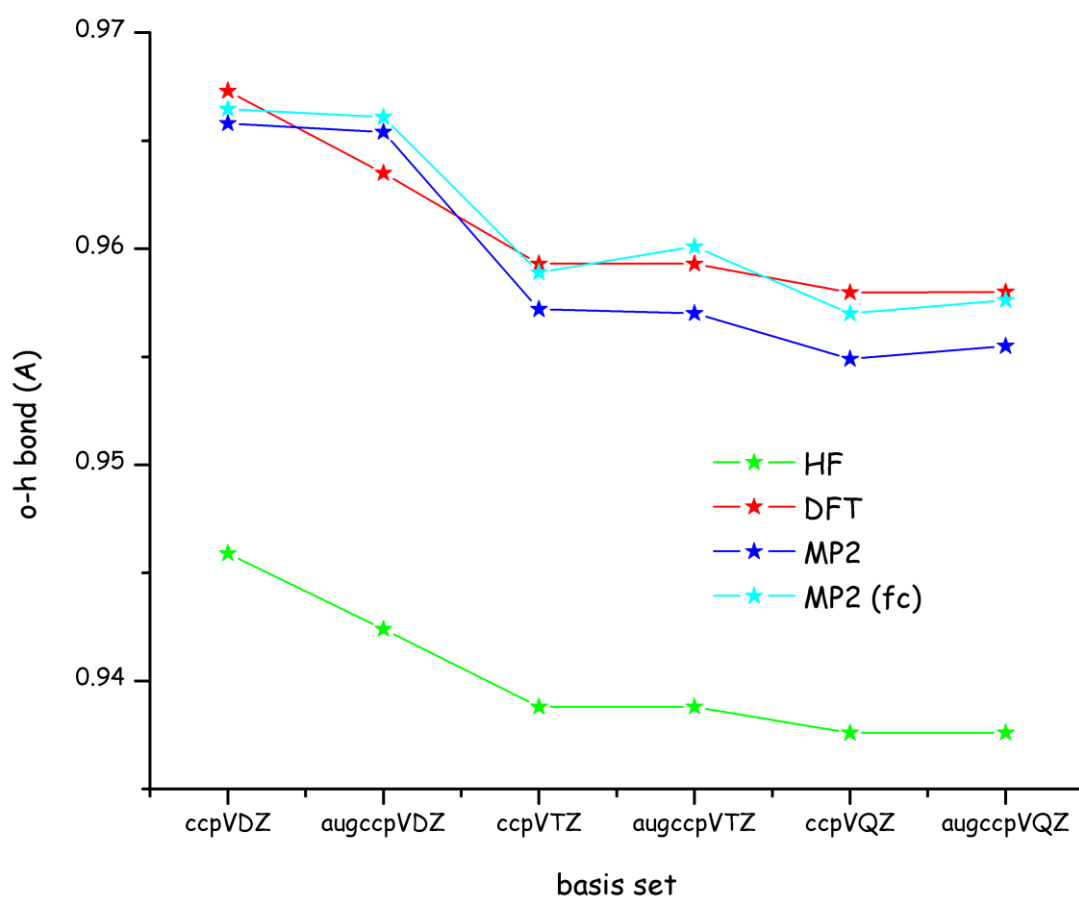
¹¹ Δηλ για υπολογισμούς με την ίδια μέθοδο καθώς μεταβάλλεται το σύνολο βάσης

¹² Για δεδομένο σύνολο βάσης

οξυγόνου, ανεξάρτητα της επιλεγμένης μεθόδου, η ισχύς του δεσμού αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους της βάσης. Οριακά, η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κατά την αύξηση του μεγέθους της βάσης από διπλού σε τριπλού ζήτα. Η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων δεν έχει πρακτικά καμία επίδραση στην ισχύ του δεσμού.

Κατά μήκος του εύρους των επιλεγμένων συναρτήσεων βάσης¹³, η αύξηση της ισχύος του δεσμού είναι κατά μέσο όρο μικρότερη από 1% ενώ η μέγιστη διαφορά του μήκους δεσμού μεταξύ των επιλεγμένων μεθόδων¹⁴ δεν ξεπερνά το 2.5%.

Ο δεσμός αυτός αντιπροσωπεύει τον δεσμό πυριτίου - οξυγόνου ενός τετραέδρου που συνδέεται στο παρόν τετραέδρο διαμέσου του ατόμου του οξυγόνου.



σχήμα 12: μεταβολή της τιμής ισορροπίας του μήκους δεσμού οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

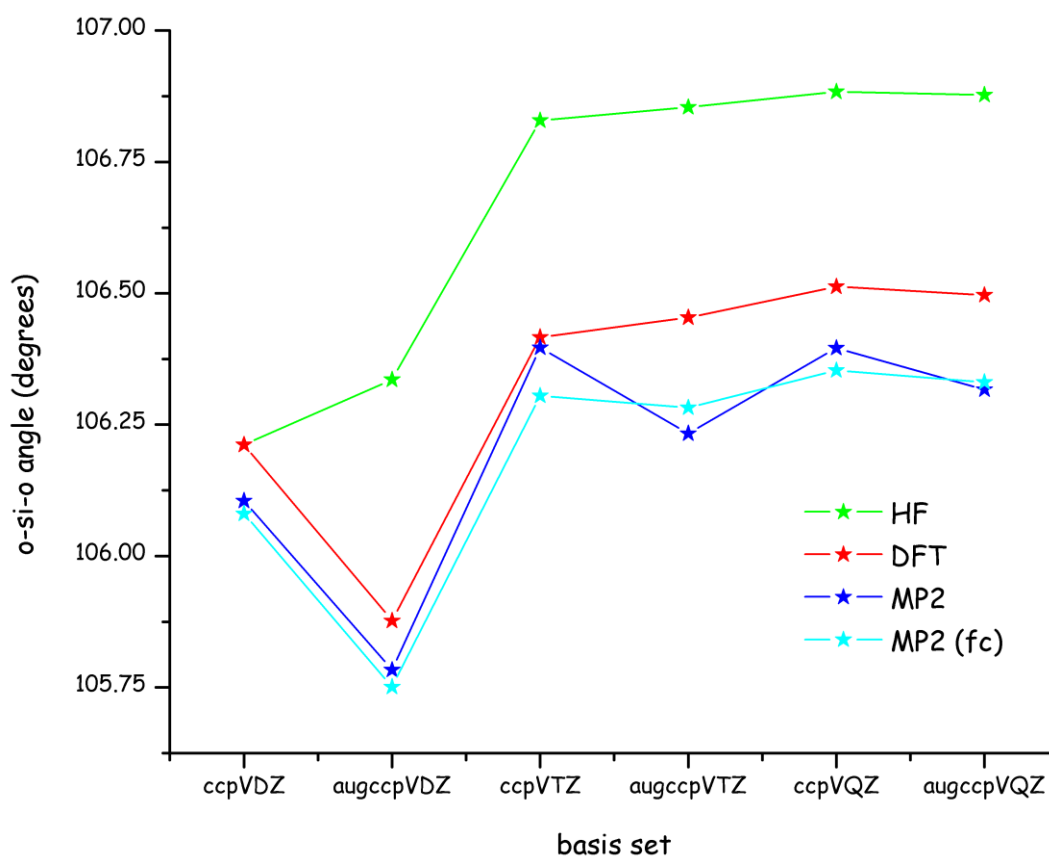
¹³ Δηλ για υπολογισμούς με την ίδια μέθοδο καθώς μεταβάλλεται το σύνολο βάσης

¹⁴ Για δεδομένο σύνολο βάσης

γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Στο σχήμα 13 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης. Εξαιρουμένης της δραστηκής μεταβολής της τιμής της γωνίας που παρατηρείται κατά την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στην βάση διπλού ζήτα και της επακόλουθης δραστηκότερης διόρθωσης της στην βάση τριπλού ζήτα (χωρίς διάχυτες συναρτήσεις), η μέγιστη μεταβολή της τιμής της γωνίας είναι < 0.5 %. Συνεπώς, η υπολογιζόμενη τιμή της μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ανεξάρτητη από το σύνολο βάσης ή ακόμη και από την μέθοδο (διαφορά μεταξύ των μεθόδων για κάθε σύνολο βάσης <0.6%). Επισημαίνεται δε ότι, και η «δραστηκή» διόρθωση κυμαίνεται μεταξύ 0.5 % (μέθοδος HF) και 0.6% (μέθοδος full core MP2).

Οι διαταρακτικές μέθοδοι παρουσιάζουν ταλαντωτική συμπεριφορά όσον αφορά στο μέγεθος της γωνίας, το δε εύρος της ταλάντωσης μειώνεται αυξανόμενου του ζήτα της βάσης. Στις μεθόδους HF και DFT η τιμή της γωνίας αποκτά οριακή τιμή από το σύνολο βάσης cc-pVTZ.

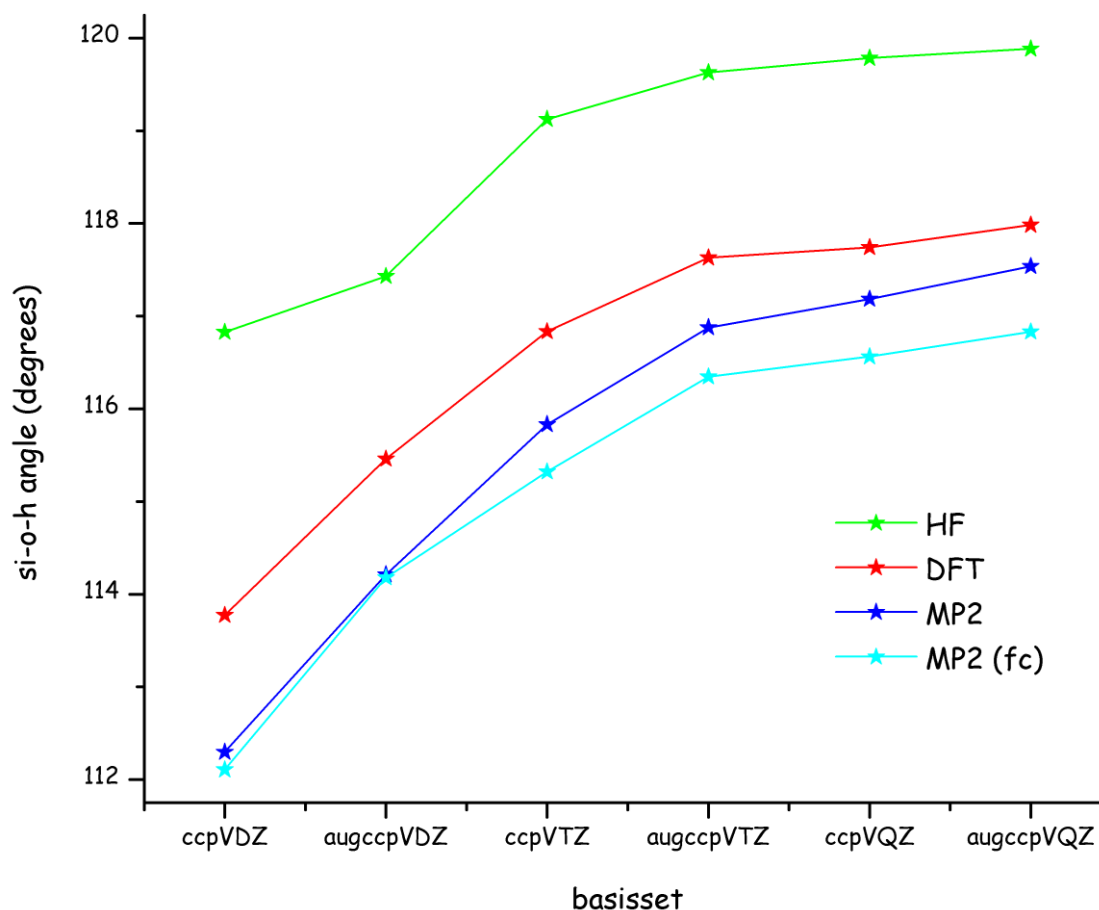


σχήμα 13: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

Επισημαίνεται ότι, η γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου είναι αυτή που καθορίζει την τετραεδρική διάταξη της δομής και έχει ως πραγματική τιμή τις 109.4712°. Συνεπώς, η καλύτερη προσέγγιση που έχουμε σε αυτήν την οριακή τιμή είναι για την HF/ccpVQZ με απόκλιση της τάξης του 2%. Αντίθετα, η μέγιστη απόκλιση παρατηρείται για την fcMP2/augccpVDZ και είναι της τάξης του 3%.

γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου

Στο σχήμα 14 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.



σχήμα 14: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

Ανεξάρτητα της επιλεγμένης μεθόδου, η τιμή της γωνίας αυξάνεται αυξανόμενου του μεγέθους του συνόλου βάσης. Κατά μήκος του εύρους των επιλεγμένων συναρτήσεων βάσης¹⁵, η μεταβολή της γωνίας κυμαίνεται από 3% για την μέθοδο HF έως 5% για την μέθοδο full core MP2, ενώ η

¹⁵ Δηλ για υπολογισμούς με την ίδια μέθοδο καθώς μεταβάλλεται το σύνολο βάσης

μέγιστη διαφορά του μεγέθους της γωνίας μεταξύ των επιλεγμένων μεθόδων¹⁶ δεν ξεπερνά το 4%.

Στην δομική μονάδα της *silica*, η γωνία αυτή εκφράζει την γωνία μεταξύ δύο τετραέδρων δηλαδή τη γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου, λαμβάνει δε πληθώρα τιμών ανάλογα με την πολυμορφική δομή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στο *α-quartz* έχει την τιμή των 144°, στον *α-tridymite* την τιμή των 140° ενώ στον *α-cristobalite* έχει την τιμή των 147°. Σε κάθε περίπτωση, οι υπολογισμοί μας απέχουν από 15% έως 20% από τις πειραματικές τιμές. Μολαταύτα, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι η γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου του τετραέδρου, ενώ αντιστοιχεί μεν στην γωνία των δεσμών που ενώνουν δύο τετράεδρα, δεν είναι δυνατόν να αναπαραχθεί ικανοποιητικά με την χρήση ενός μόνο τετραέδρου.

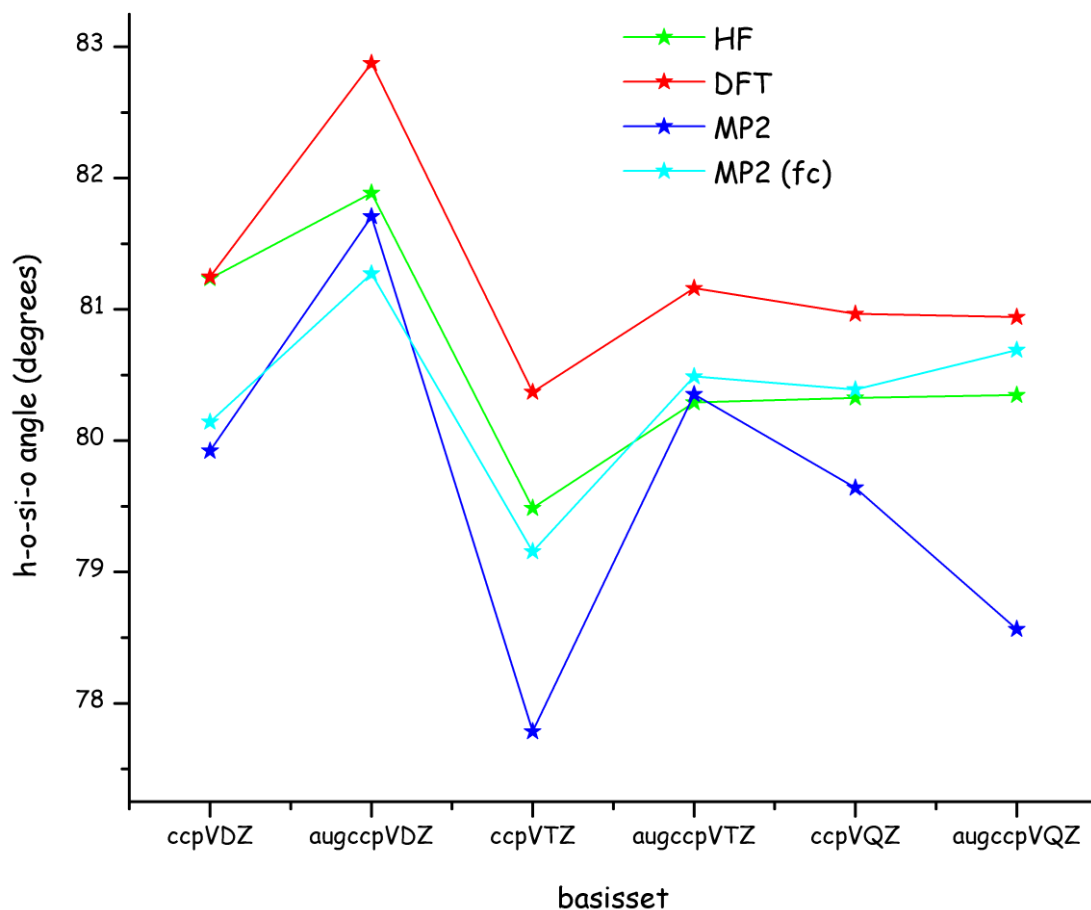
δίεδρη γωνία υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Στο σχήμα 15 απεικονίζεται ο τρόπος που μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας της δίεδρης γωνίας υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

Στην δίεδρη αυτή γωνία η ταλαντωτική συμπεριφορά των διαταρακτικών μεθόδων είναι ιδιαίτερα εμφανής. Με την εξαίρεση της τιμής της γωνίας για την μέθοδο *full core MP2* και το σύνολο βάσης *aug-cc-pVQZ*, η γωνία αποκτά την οριακή της τιμή στο σύνολο βάσης *aug-cc-pVTZ* για κάθε μέθοδο. Η οριακή αυτή τιμή είναι πρακτικά ίδια και για τις τέσσερις μεθόδους. (0.70° η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ HF και DFT).

Οι δραστικές μεταβολές που παρατηρούνται μεταξύ των συνόλων βάσης *aug-cc-pVDZ* *cc-pVTZ* και *aug-cc-pVTZ* κυμαίνονται μεταξύ 1% (μέθοδος DFT) και 5% (μέθοδος *full core MP2*).

¹⁶ Για δεδομένο σύνολο βάσης



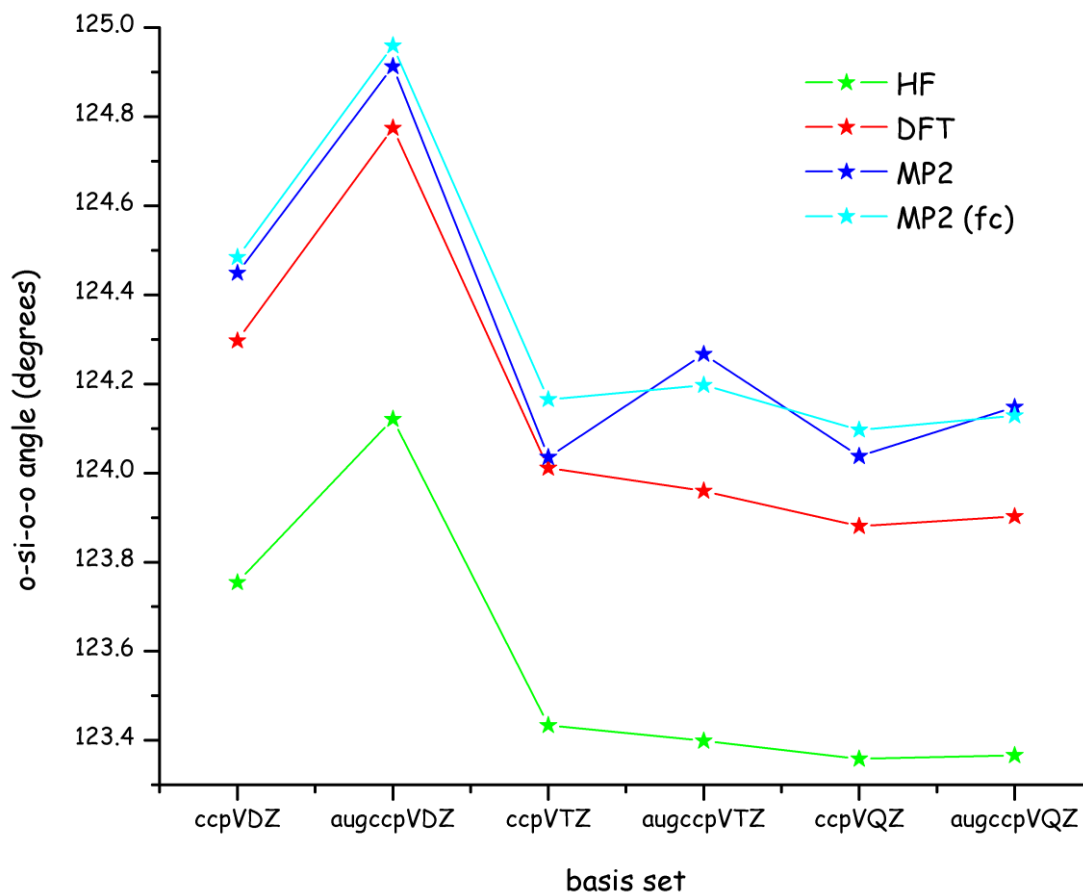
σχήμα 15: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της διεδρης γωνίας υδρογόνου- οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου- οξυγόνου

Στο σχήμα 16 απεικονίζεται ο τρόπος που μεταβάλλεται η τιμή ισορροπίας της διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

Εξαιρουμένης της δραστηκής μεταβολής της τιμής της γωνίας που παρατηρείται κατά την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στην βάση διπλού ζήτα και της επακόλουθης δραστηκότερης διόρθωσης της στην βάση τριπλού ζήτα (χωρίς διάχυτες συναρτήσεις), η μέγιστη μεταβολή της τιμής της γωνίας είναι 0.2%. Συνεπώς η τιμή της μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ανεξάρτητη από το σύνολο βάσης ή ακόμη και από την μέθοδο (διαφορά μεταξύ των μεθόδων για κάθε σύνολο βάσης <0.7%). Επισημαίνεται δε ότι, και η «δραστηκή» διόρθωση κυμαίνεται μεταξύ 0.6% (μέθοδος HF) και 0.7% (μέθοδος full core MP2).

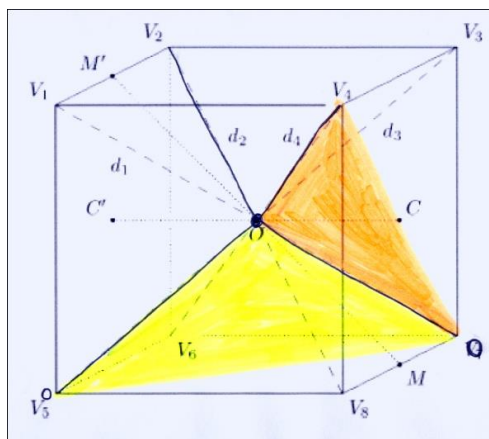
Οι διαταρακτικές μέθοδοι παρουσιάζουν ταλαντωτική συμπεριφορά όσον αφορά στο μέγεθος της γωνίας, το δε εύρος της ταλάντωσης μειώνεται αυξανόμενου του ζήτα της βάσης. Στις μεθόδους HF και DFT η τιμή της γωνίας αποκτά οριακή τιμή από το σύνολο βάσης cc-pVTZ.



σχήμα 16: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου στο απλό τετράεδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.

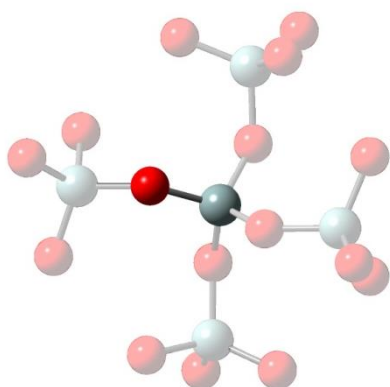
Συγκρίνοντας την μεταβολή της διεδρης αυτής γωνίας με την μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, παρατηρούμε πως εμφανίζουν όμοια (αλλά αντίστροφη) συμπεριφορά. Πράγματι, ο συντελεστής συσχέτισης¹⁷ των μεταβολών αυτών κατά μήκος του εύρους των επιλεγμένων συναρτήσεων για κάθε επιλεγμένη μέθοδο είναι ίσος με -1. Το συμπέρασμα αυτό δεν προξενεί καμία έκπληξη δεδομένου ότι, η διεδρη γωνία αυτή περιγράφει την γωνία δύο επιπέδων όπου που κάθε ένα περιέχει μία γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.

¹⁷ Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ποσοτικών μεταβλητών (συντελεστής Pearson's) μεταξύ δύο μεταβλητών ορίζεται ως το πηλίκο της συνδιακύμανσης (covariance) των δύο μεταβλητών προς το γινόμενο των τυπικών αποκλίσεών τους.

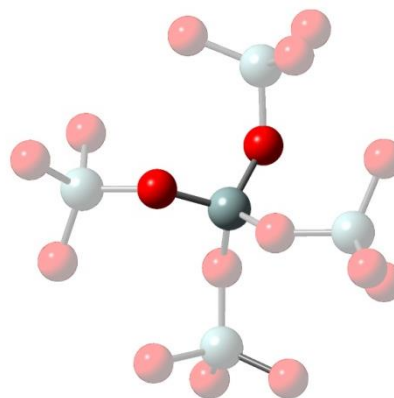


5.2.1.2 πολλαπλή τετραεδρική δομή

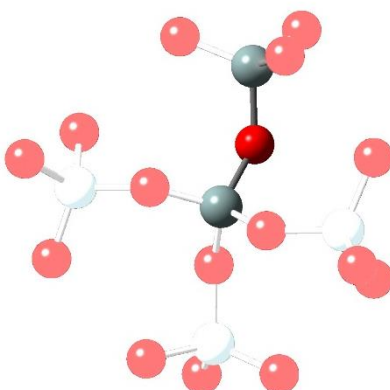
Οι γεωμετρικές παράμετροι που εξετάζονται στην πολλαπλή τετραεδρική δομή είναι παρόμοιες με αυτές της απλής τετραεδρικής δομής και είναι οι ακόλουθες:



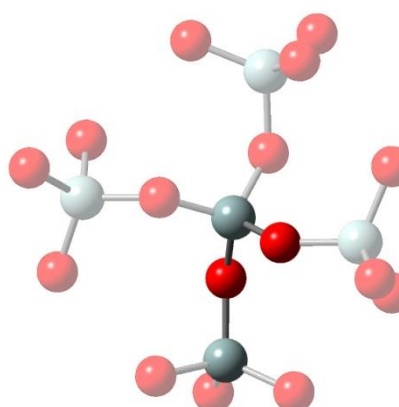
δεσμός πυριτίου - οξυγόνου στο κεντρικό τετράεδρο



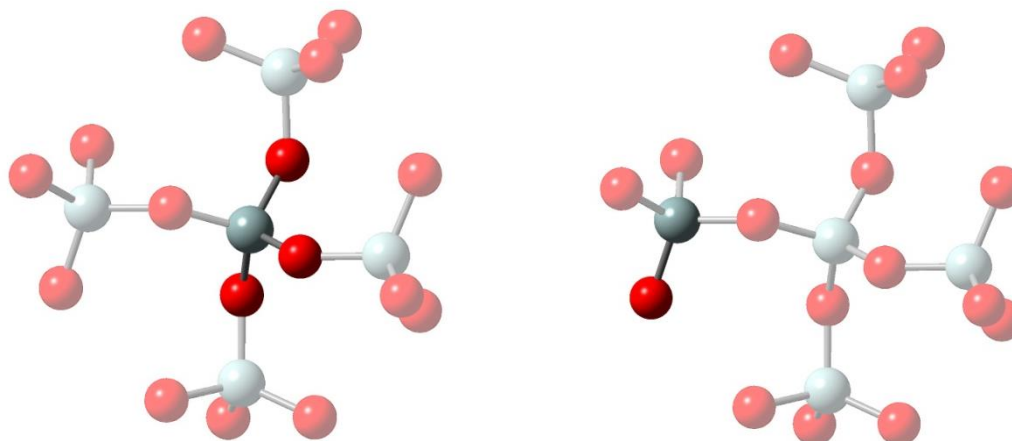
γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο κεντρικό τετράεδρο



γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου η οποία εκφράζει την γωνία μεταξύ δύο τετραέδρων



δίεδρη γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, η οποία εκφράζει τον σχετικό προσανατολισμό μεταξύ δύο τετραέδρων



δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου, η οποία εκφράζει τον τετραεδρικό χαρακτήρα της δομής

δεσμός πυριτίου οξυγόνου σε εξωτερικό τετράεδρο

Επειδή οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί στην πολλαπλή τετραεδρική δομή είναι ιδιαίτερα κοπιώδεις, η μελέτη μας ήταν σαφώς πιο περιορισμένη από αυτή στην απλή τετραεδρική δομή. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές των γεωμετρικών παραμέτρων για το σύνολο βάσης διπλού ζήτα cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2 καθώς και η επίδραση που έχει στις τιμές αυτές η επαύξηση του συνόλου βάσης με διάχυτες συναρτήσεις.

	HF		DFT		MP2 frozen core	
	ccpVDZ	augccpVDZ	ccpVDZ	augccpVDZ	ccpVDZ	augccpVDZ
Δεσμός sio	1.637	1.632	1.657	1.653	1.663	1.665
Γωνία osio	110.984	111.401	111.929	112.142	112.102	111.862
Γωνία sios	142.630	139.838	136.523	137.246	132.489	129.395
Δίεδρη γωνία (εσ τετράεδρο)	118.208	117.723	117.075	116.839	116.949	117.216
Δίεδρη γωνία (εξ τετράεδρα)	167.268	156.133	163.836	159.372	158.752	145.568
Δεσμός ho	0.949	0.944	0.973	0.968	0.972	0.970

πίνακας 3: μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων της πολλαπλής τετραεδρική δομή με την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων βάσης στο σύνολο διπλού ζήτα cc-pVDZ για μία σειρά από μεθόδους.

Η ισχύς των δεσμών πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - υδρογόνου, παραμένει πρακτικά σταθερή με την προσθήκη των διάχυτων συναρτήσεων. Η γωνία δεσμών που καθορίζει την τετραεδρική διάταξη καθώς και αυτή που καθορίζει την γωνία μεταξύ δύο τετράεδρων, περιγράφονται ικανοποιητικά σε κάθε περίπτωση.

Σε κάθε περίπτωση, η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στο σύνολο βάσης διπλού ζήτα δεν οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στις υπολογισμένες τιμές και το μέγεθος της δομής δεν μας επιτρέπει να επεκταθούμε σε υπολογισμούς με μεγαλύτερα σύνολα βάσης.

5.2.2 επίδραση του μεγέθους της δομής στην γεωμετρία ισορροπίας

Στον πίνακα 4, παρατίθεται η μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με την αύξηση του μεγέθους της δομής για τα σύνολα βάσης cc-pVDZ και aug-ccpVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2.

	HF		DFT		MP2 frozen core	
	ccpVDZ	augccpVDZ	ccpVDZ	augccpVDZ	ccpVDZ	augccpVDZ
Δεσμός sio	< -1%	< -1%	< -1%	-1.02%	< -1%	< -1%
Γωνία osio	4%	5%	5%	6%	5%	5%
Γωνία siosi (hosi)	18%	16%	17%	16%	15%	12%
Διεδρη γωνία (εσ τετράεδρο)	-5%	-5%	-6%	-7%	-6%	-7%
Διεδρη γωνία (εξ τετράεδρα)	51%	48%	50%	48%	49%	44%
Δεσμός ho	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%

πίνακας 4: μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με την αύξηση του μεγέθους της δομής για τα σύνολα βάσης cc-pVDZ και aug-cc-pVDZ και μία σειρά από μεθόδους

Παρατηρούμε πως τα μήκη δεσμών μένουν πρακτικά αμετάβλητα με την αύξηση του μεγέθους της δομής. Όσον αφορά στο μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου, πρέπει να τονίσουμε εδώ πως η σύγκριση γίνεται ανάμεσα στο μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου της απλής δομής και στο αντίστοιχο μήκος δεσμού του εσωτερικού τετραέδρου της πολλαπλής δομής. Εάν συγκρίνουμε το μήκος δεσμού του απλού τετραέδρου με το αντίστοιχο (εξωτερικό) μήκος δεσμού των εξωτερικών τετραέδρων παρατηρούμε πως δεν υπάρχει και ουσιαστικά καμία μεταβολή. Ενδεικτικά, για την μέθοδο HF και το σύνολο βάσης cc-pVDZ μπορούμε να φτιάξουμε τον πίνακα 5 για το μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου. Από αυτόν γίνεται άμεσα εμφανής η επιρροή του περιβάλλοντος στο υπολογιζόμενο μήκος δεσμού.

δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Απλή τετραεδρική δομή	Εσωτερικό τετράεδρο	Εξωτερικό τετράεδρο - δεσμός προς το εσωτερικό τετράεδρο	Εξωτερικό τετράεδρο - εξωτερικός δεσμός
1.649	1.637	1.643	1.648

πίνακας 5: μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF και το σύνολο βάσης cc-pVDZ.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που επηρεάζονται περισσότερο από το μέγεθος της δομής είναι οι γωνίες που σχετίζονται με το εξωτερικό τετράεδρο και συνεπώς δεν περιγράφονται σωστά στο απλό τετράεδρο. Η γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου, η οποία στο απλό τετράεδρο αντιστοιχεί στην γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου, αντιπροσωπεύει την γωνία μεταξύ δύο τετραέδρων και είναι αυτή που στην ουσία ξεχωρίζει τις πολυμορφικές δομές της silica μεταξύ τους. Στο απλό τετράεδρο, όπως είδαμε και στο σχήμα 14, η γωνία αυτή κυμαίνεται μεταξύ των 110° και 120° ανάλογα με την μέθοδο και το σύνολο βάσης, σε μεγάλη απόσταση από το εύρος των πραγματικών τιμών της (από 140° για τον α-tridymite μέχρι 153° για το b-quartz). Αντίθετα, στην πολλαπλή τετραεδρική δομή, η γωνία αυτή έχει τιμές κοντά στις 140°, σε καλή συμφωνία με τις πραγματικές τιμές. Η μεταβολή λοιπόν της τιμής της από την απλή στην πολλαπλή τετραεδρική δομή, η οποία κυμαίνεται από 12% έως 18%, αποκαθιστά την ανεπαρκή περιγραφή της απλής τετραεδρικής δομής με την αντικατάσταση του ατόμου υδρογόνου με ένα ολόκληρο τετράεδρο.

Η δίδερη γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου (αναφερόμενη στον πίνακα 3 και στον πίνακα 4 ως δίδερη γωνία εξωτερικού τετράεδρου), αντιστοιχεί στην δίδερη γωνία υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου του απλού τετράεδρου. Η γωνία αυτή εκφράζει τον προσανατολισμό δύο συνεχόμενων τετραέδρων μεταξύ τους, και η διόρθωση της τάξης του 50% είναι άμεση απόρροια της μεταβολής του περιβάλλοντος με την προσθήκη ενός τετράεδρου εκεί που στην απλή τετραεδρική δομή υπάρχει απλώς ένα άτομο υδρογόνου.

Τέλος, η δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου (αναφερόμενη στον πίνακα 3 και στον πίνακα 4 ως δίδερη γωνία εσωτερικού τετράεδρου), εμφανίζει μία μικρή μεταβολή από την απλή στην πολλαπλή τετραεδρική δομή, της τάξης του 5%. Αντίστοιχη μεταβολή εμφανίζει και η γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου. Οι δύο αυτές γωνίες καθορίζουν την τετραεδρική διάταξη των ατόμων στο τετράεδρο και συσχετίζονται απόλυτα (όπως είδαμε και στο απλό τετράεδρο - δεξ και σελίδα 45). Και στις δύο περιπτώσεις, μολονότι το εξωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής δομής δεν επηρεάζει άμεσα τις δύο γωνίες, το διαφορετικό περιβάλλον

που δημιουργεί η σειρά των τετραέδρων αυτών οδηγεί τις τιμές των γωνιών σε καλύτερη συμφωνία με την ιδανική τετραεδρική διάταξη.

Από τα παραπάνω λοιπόν βλέπουμε ότι, τα μήκη δεσμών λίγο επηρεάζονται από το περιβάλλον, ενώ οι γωνίες (δεσμών και δίεδρες) επηρεάζονται πολύ περισσότερο.

5.3 καμπύλες αλληλεπίδρασης

Η μεθοδολογία με την οποία δημιουργούνται οι καμπύλες αλληλεπίδρασης περιγράφηκε στην παράγραφο 5.1.2.

Μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις για την οικογένεια των correlation consistent συνόλων βάσης [53-56] (με μέγεθος που ξεκινά από διπλού ζήτα και φθάνει μέχρι τετραπλού ζήτα ανάλογα με το μέγεθος της δομής) καθώς και για τις αντίστοιχες επαυξημένες με διάχυτες συναρτήσεις. Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι HF, MP2 (με περιορισμένη και πλήρη συμμετοχή των τροχιακών στον διαταρακτικό υπολογισμό) και το συναρτησιακό B3LYP στην μέθοδο DFT.

Εξετάστηκαν τέσσερις χαρακτηριστικές γεωμετρικές παράμετροι: ο δεσμός πυριτίου - οξυγόνου (μόνο στην απλή τετραεδρική δομή), η γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, η γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (μόνο στην πολλαπλή τετραεδρική δομή) και η δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (στην απλή τετραεδρική δομή ως δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου).

5.3.1 επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

5.3.1.1 έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου

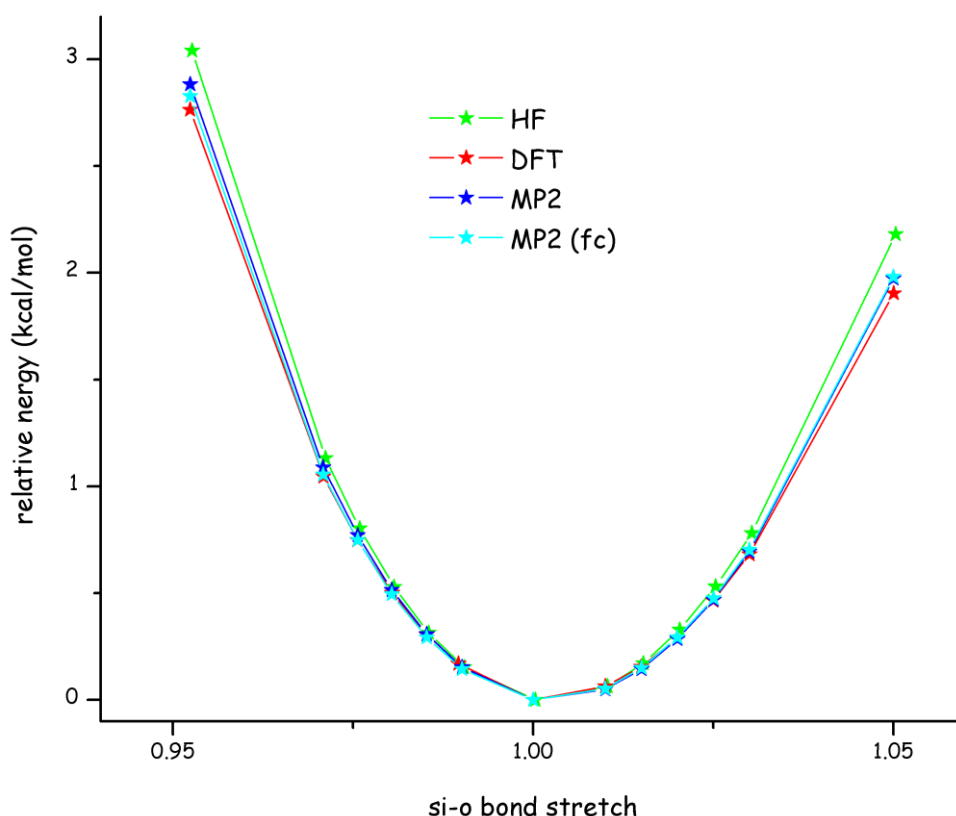
Η έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου μελετήθηκε στην απλή τετραεδρική δομή. Το εύρος της έκτασης/ συμπίεσης που μελετήθηκε είναι [0,5%]¹⁸.

Ο τρόπος με τον οποίο περιλαμβάνεται ο συσχετισμός ηλεκτρονίων στους υπολογισμούς μας, δεν επηρεάζει ουσιαστικά τα χαρακτηριστικά της καμπύλης αλληλεπίδρασης. Αναλυτικότερα, όταν λάβουμε υπόψη μας το συσχετισμό ηλεκτρονίων, η αλληλεπίδραση εξασθενεί ελαφρά. Τα αποτελέσματα του διαταρακτικού υπολογισμού δεν επηρεάζονται από τον αριθμό των τροχιακών που αυτός περιλαμβάνει. Η αλληλεπίδραση είναι σε κάθε περίπτωση ελαφρά αναρμονική. Τα

¹⁸ Για λόγους κοινής απεικόνισης, η έκταση/συμπίεση εκφράζεται ως $\frac{\text{μήκος δεσμού}}{\text{μήκος δεσμού ισοροπίας}}$

παραπάνω συμπεράσματα δεν εξαρτώνται από το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη. Σε κάθε περίπτωση, και στα όρια του εύρους έκτασης/συμπίεσης η διαφορά μεταξύ των μεθόδων υπολογισμού δεν ξεπερνά τα 0.35 kcal/mol.

Στο σχήμα 17 παρουσιάζεται ενδεικτικά η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Για τα λοιπά σύνολα βάσης, οι καμπύλες δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές και απεικονίζονται στο παράρτημα Α.



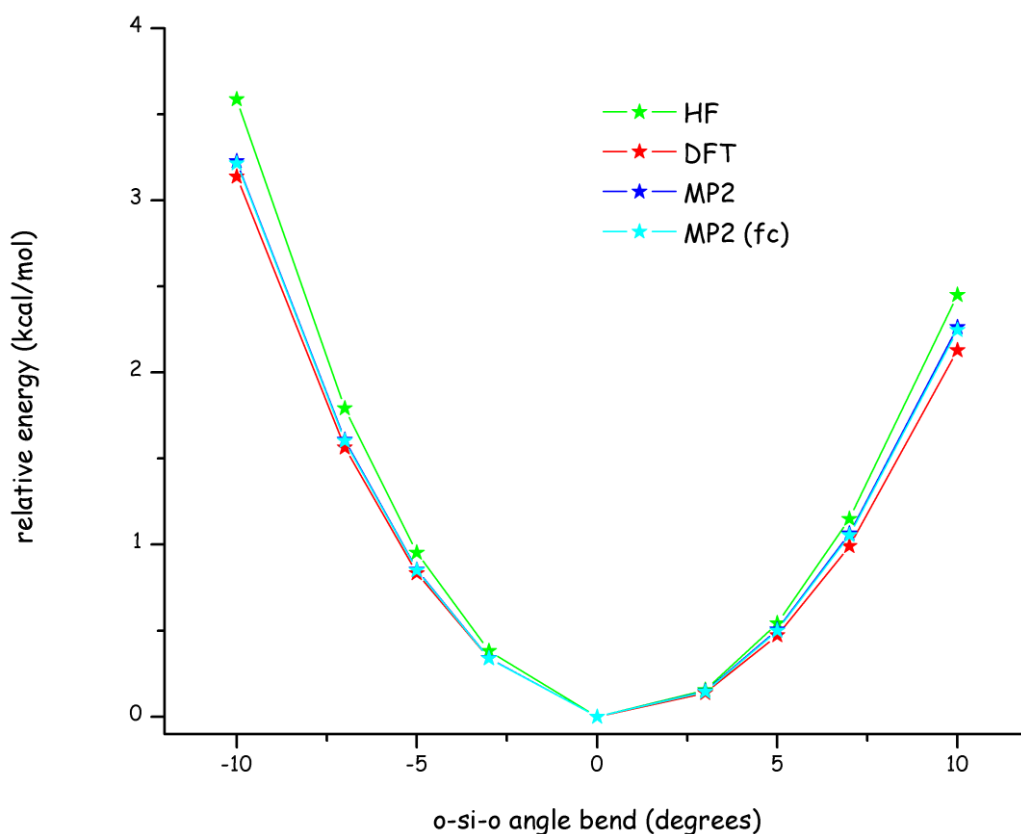
σχήμα 17: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2

5.3.1.2 κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου μελετήθηκε στην απλή τετραεδρική δομή και στο εσωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής τετραεδρικής δομής. Λόγω του ότι η γωνία αυτή σχετίζεται με την τετραεδρική διάταξη των ατόμων οξυγόνου γύρω από το άτομο του πυριτίου, και δεν αναμένεται να μεταβάλλεται πολύ. το εύρος της κάμψης που μελετήθηκε είναι $[-10^\circ, 10^\circ]$.

Τα χαρακτηριστικά της καμπύλης αλληλεπίδρασης δεν αλλάζουν ουσιαστικά με τον τρόπο με τον οποίο γίνεται ο υπολογισμός του συσχετισμού ηλεκτρονίων [μέσω της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας ή διαταρακτικά - με πλήρη ή περιορισμένα τροχιακά]. Η αλληλεπίδραση εξασθενεί ελαφρά με την εισαγωγή του συσχετισμού ηλεκτρονίων.

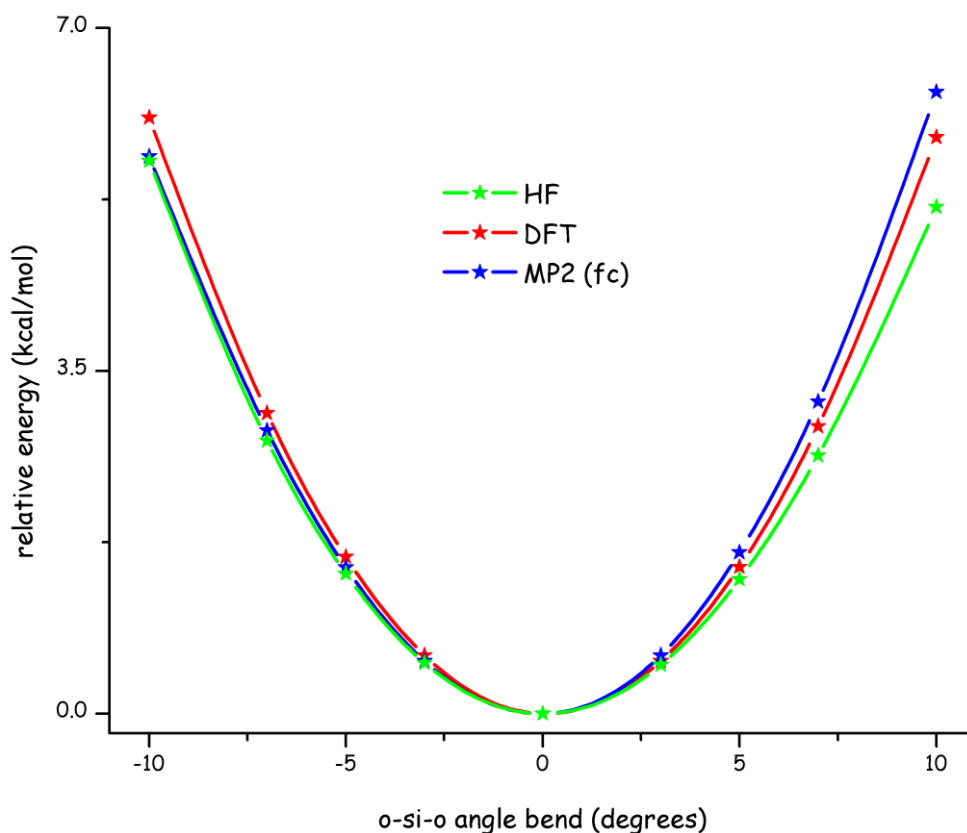
Στην απλή τετραεδρική δομή η αλληλεπίδραση είναι ελαφρά αναρμονική. Στο σχήμα 18 παρουσιάζεται ενδεικτικά η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Για τα λοιπά σύνολα βάσης, οι καμπύλες δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές και απεικονίζονται στο **παράρτημα Α**. Σε κάθε περίπτωση, και στα όρια του εύρους κάμψης της γωνίας δεσμών η διαφορά μεταξύ των μεθόδων υπολογισμού δεν ξεπερνά τα 0.52 kcal/mol.



σχήμα 18: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2

Στο σχήμα 19 παρουσιάζεται η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο εσωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής τετραεδρικής δομής για το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Η αναρμονικότητα είναι εμφανώς περιορισμένη και μάλιστα

εντονότερη για τον διαταρακτικό υπολογισμό του συσχετισμού ηλεκτρονίων από την θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας.

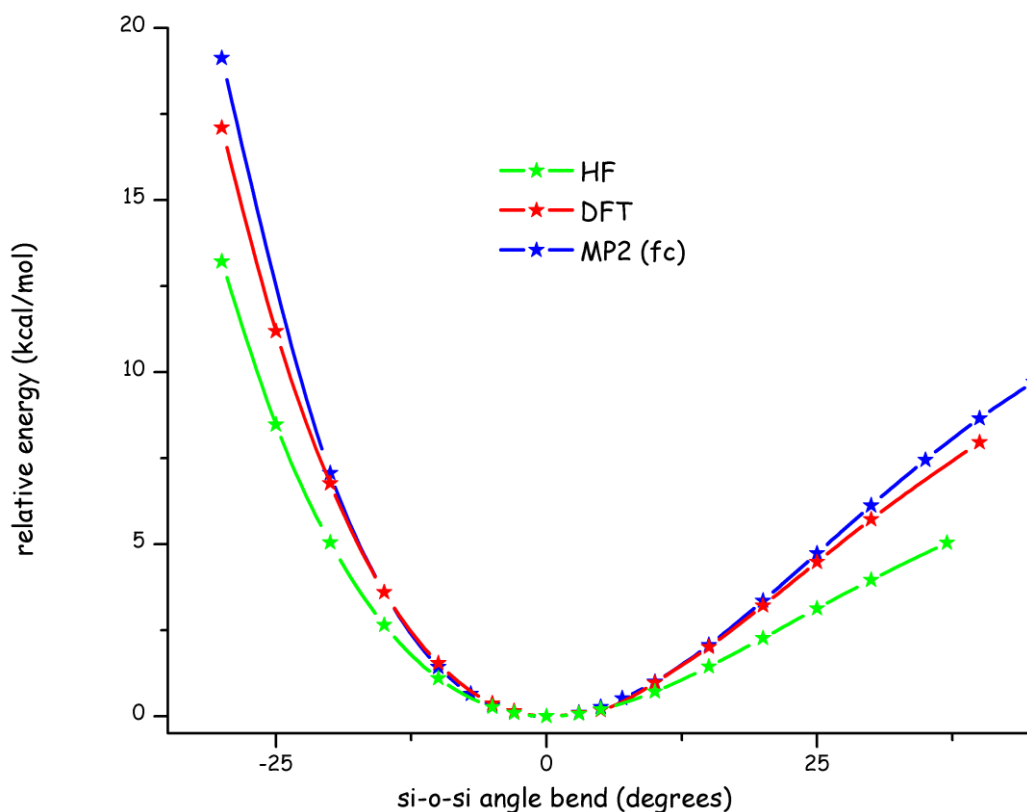


σχήμα 19: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2. Αφορά στο εσωτερικό τετράεδρο.

5.3.1.3 κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Η κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου μελετήθηκε στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Το εύρος της κάμψης που μελετήθηκε είναι $[-30^\circ, 45^\circ]$.

Στο σχήμα 20 παρουσιάζεται η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Τα χαρακτηριστικά της καμπύλης αλληλεπίδρασης επηρεάζονται σημαντικά από το συσχετισμό ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, ο τρόπος με τον οποίο αυτός περιλαμβάνεται στους υπολογισμούς μας δεν επηρεάζει σημαντικά την καμπύλη αλληλεπίδρασης. Η αλληλεπίδραση είναι ισχυρά αναρμονική.



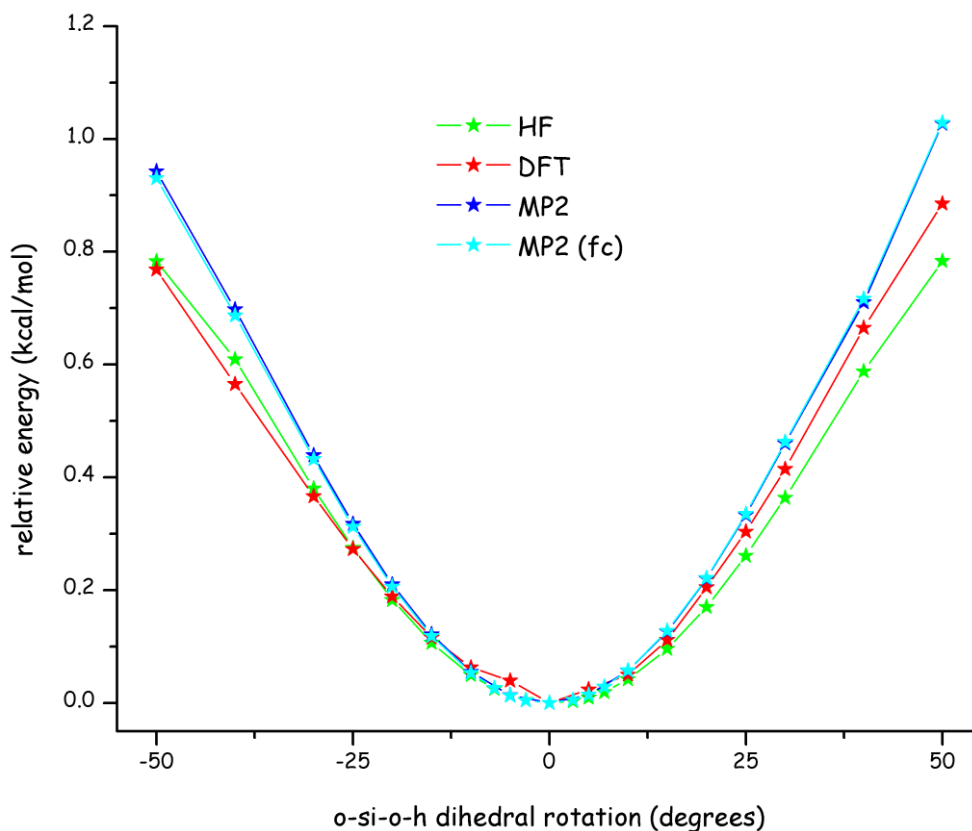
σχήμα 20: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2

5.3.1.4 μεταβολή διεδρης γωνίας

Η μεταβολή της διεδρης γωνίας μελετήθηκε στην απλή τετραεδρική δομή (ως διεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου) και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή (ως διεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου). Το εύρος της μεταβολής που μελετήθηκε είναι για την μεν απλή τετραεδρική δομή $[-50^\circ, 50^\circ]$ για την δε πολλαπλή $[-150^\circ, 150^\circ]$.

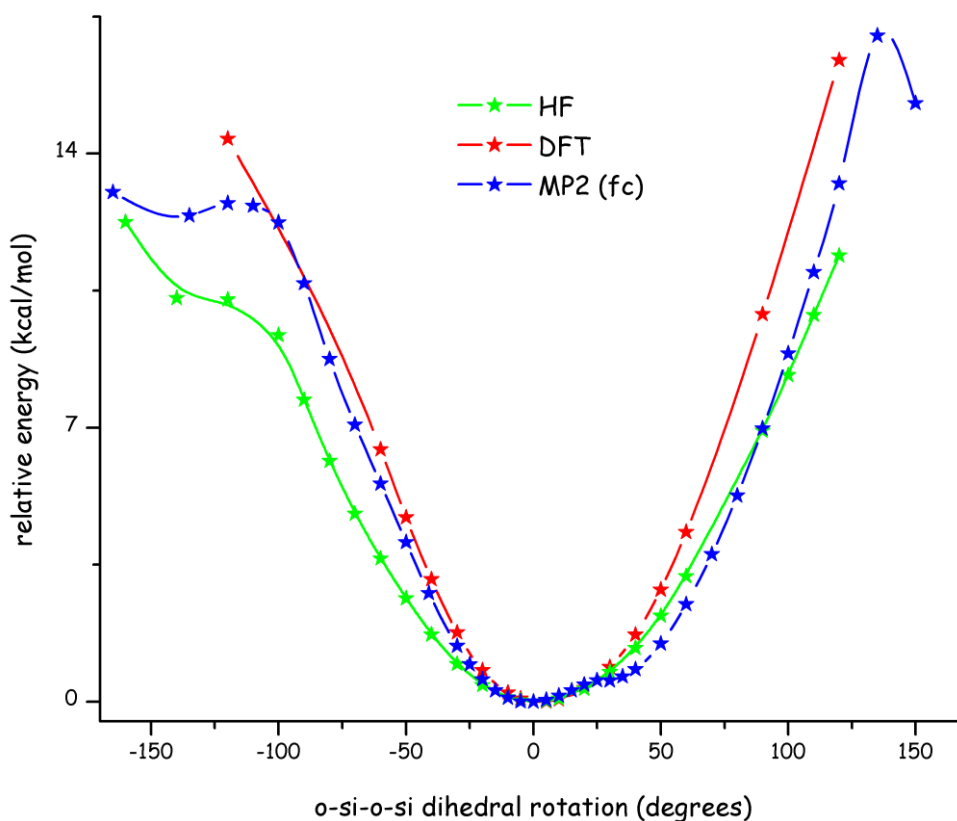
Στην απλή τετραεδρική δομή, η αλληλεπίδραση εμφανίζεται ελαφρά ισχυρότερη, κατά τον διαταρακτικό υπολογισμό του συσχετισμού ηλεκτρονίων είτε με περιορισμένα είτε με πλήρη τροχιακά. Αντίθετα, ασθενέστερη εμφανίζεται χωρίς το συσχετισμό ηλεκτρονίων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών στην περίπτωση της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας κυμαίνονται κάπου ανάμεσα. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 21 η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη διεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Για τα λοιπά σύνολα βάσης, οι καμπύλες δεν εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές και απεικονίζονται στο παράρτημα Α.

Σε κάθε περίπτωση, και στα όρια του εύρους μεταβολής της γωνίας η διαφορά μεταξύ των μεθόδων υπολογισμού δεν ξεπερνά τα 0.25 kcal/mol



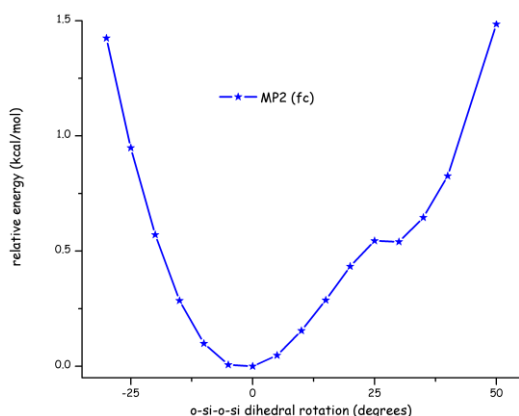
σχήμα 21: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, MP2 και full core MP2

Στο σχήμα 21 παρουσιάζεται η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνεται υπόψη ο συσχετισμός ηλεκτρονίων έχει μεγάλη επίδραση στην μορφή της καμπύλης.



σχήμα 22: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη διεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2

Στην περίπτωση του διαταρακτικού υπολογισμού με περιορισμένα τροχιακά, η καμπύλη εμφανίζει δύο ελάχιστα όπως φαίνεται και στο σχήμα 23.



σχήμα 23: λεπτομέρεια της μεταβολής της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη διεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου για την μέθοδο MP2 (frozen core). Είναι εμφανή τα δύο ελάχιστα.

5.3.2 επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

Δεδομένου του μεγέθους της πολλαπλής τετραεδρικής δομής, οι υπολογισμοί με σύνολα βάσης που έχουν διάχυτες συναρτήσεις ή είναι μεγάλου ζήτα είναι ιδιαίτερα απαιτητικοί υπολογιστικά.

Συνεπώς, η επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης μελετήθηκε μόνο στην απλή τετραεδρική δομή και στις αλληλεπιδράσεις που αυτή μπορεί να περιγράψει.

Το σύνολο των καμπύλων βρίσκονται στο **παράρτημα Β**.

5.3.2.1 έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου

Μολονότι τόσο το μέγεθος του συνόλου βάσης όσο και η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων δεν επιδρούν σημαντικά στην καμπύλη αλληλεπίδρασης της έκτασης του δεσμού πυριτίου οξυγόνου, σε κάθε σύνολο βάσης η προσθήκη των διάχυτων συναρτήσεων κάνει την αλληλεπίδραση (ελαφρώς) ασθενέστερη.

5.3.2.2 κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Με την εξαίρεση του συνόλου βάσης διπλού ζήτα, η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στο σύνολο βάσης δεν μεταβάλλει την καμπύλη αλληλεπίδρασης. Για τις μεθόδους εκείνες που η μελέτη μας έφτασε μέχρι το σύνολο βάσης τετραπλού ζήτα, παρατηρούμε πως η μετάβαση από τριπλό σε τετραπλό ζήτα δεν μεταβάλλει την καμπύλη αλληλεπίδρασης. Συνεπώς, το σύνολο βάσης τριπλού ζήτα χωρίς διάχυτες συναρτήσεις περιγράφει ικανοποιητικά την αλληλεπίδραση της κάμψης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή.

5.3.2.3 μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου -υδρογόνου

Το μέγεθος του συνόλου βάσης και η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων επιδρά πιο ισχυρά στην αλληλεπίδραση της μεταβολής της δίδερης γωνίας, σε σχέση με τις άλλες δύο αλληλεπιδράσεις που εξετάσαμε. Για δεδομένο ζήτα, η προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων εξασθενεί την αλληλεπίδραση σε ποσοστό που μπορεί να φθάνει το 25%. Ομοίως μεγάλες μεταβολές έχει και η μεταβολή του ζήτα.

5.3.3 επίδραση του μεγέθους της δομής στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

Η επίδραση της δομής που επιλέγουμε για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων δεν περιορίζεται μόνο στις αλληλεπιδράσεις που αυτή μπορεί να περιγράψει (π.χ. η αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου δεν μπορεί να περιγραφεί από την απλή τετραεδρική δομή αφού αυτή περιέχει μόνο ένα πυρίτιο), αλλά επεκτείνεται και στα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης. Τα πλέον συνήθη χαρακτηριστικά που επηρεάζονται είναι η τιμή ισορροπίας (όπως αναλύσαμε εκτενέστερα στο 5.2.2) καθώς και η καμπυλότητα της αλληλεπίδρασης.

Ο λόγος για τον οποίο το διαφορετικό περιβάλλον επηρεάζει ουσιαστικά τις αλληλεπιδράσεις είναι τόσο γιατί αλλάζει η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους λόγω της παρουσίας άλλων ατόμων όσο και γιατί η ύπαρξη επιπλέον ομάδων ατόμων καθιστά ορισμένες μεταβολές πιο δυσχερείς (π.χ. η αντικατάσταση του τερματικού υδρογόνου με ένα τετράεδρο δυσχεραίνει την περιστροφή του δεσμού οξυγόνου - υδρογόνου και κάνει την απαιτούμενη ενέργεια για τη διενέργεια μιας τέτοιας περιστροφής πολύ μεγαλύτερη).

Η επιρροή του μεγέθους της δομής στις τιμές ισορροπίας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών δεν είναι εμφανής στις καμπύλες αλληλεπίδρασης γιατί σε κάθε περίπτωση η μεταβολή της χαρακτηριστικής γεωμετρικής παραμέτρου λαμβάνεται σε σχέση με την τιμή ισορροπίας της.

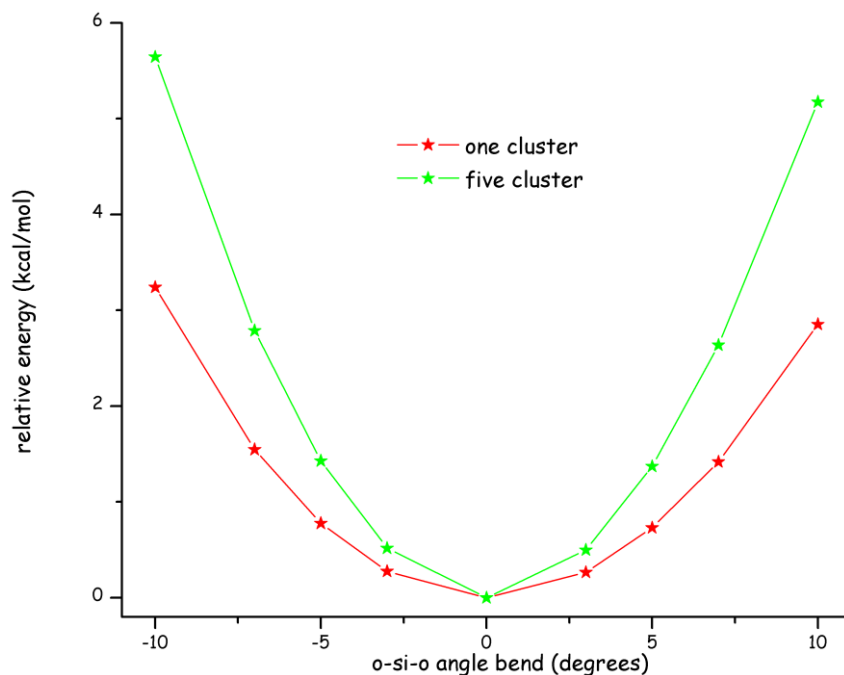
5.3.3.1 κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου περιγράφεται τόσο από την απλή όσο και από την πολλαπλή τετραεδρική δομή με την διαφορά ότι στην τελευταία, μπορεί να διακριθεί σε τρεις περιπτώσεις' στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο κεντρικό τετράεδρο, στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εξωτερικό τετράεδρο όπου το ένα οξυγόνο αποτελεί τμήμα του εσωτερικού τετραέδρου και το άλλο τμήμα του εξωτερικού και στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εξωτερικό τετράεδρο όπου και τα δύο οξυγόνα αποτελούν τμήμα εξωτερικού τετραέδρου. Το περιβάλλον στις τρεις αυτές περιπτώσεις είναι διαφορετικό (μάλιστα το τελευταίο δεν διαφέρει ουσιαστικά από το περιβάλλον στο απλό τετράεδρο) με συνέπεια και η περιγραφή της αλληλεπίδρασης να διαφέρει ουσιαστικά. Επί του παρόντος, η μελέτη της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο πολλαπλό τετράεδρο θα περιοριστεί στο κεντρικό τετράεδρο το οποίο αναμένεται να περιγράψει καλύτερα το περιβάλλον της αλληλεπίδρασης αυτής στο δίκτυο της silica.

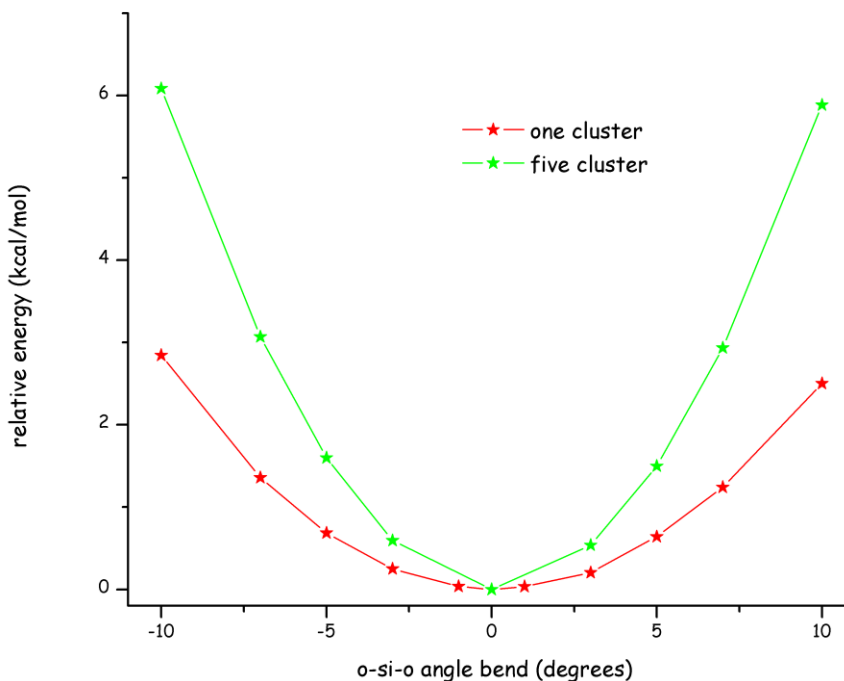
Η επιρροή του μεγέθους της δομής στην κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου εντοπίζεται κυρίως στην καμπυλότητα της αλληλεπίδρασης. Η αλληλεπίδραση γίνεται ισχυρότερη, και στα όρια του μελετούμενου εύρους μεταβολής της γωνίας η αλληλεπίδραση στο πολλαπλό τετράεδρο φθάνει να είναι ακόμη περισσότερο από 150% ισχυρότερη.

Απουσία ή παρουσία του συσχετισμού ηλεκτρονίων, και ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο αυτός λαμβάνεται υπόψη, στην πολλαπλή τετραεδρική δομή ο αναρμονικός χαρακτήρας της αλληλεπίδρασης εξασθενεί και η αλληλεπίδραση ενισχύεται σε ποσοστό που κυμαίνεται ανάλογα

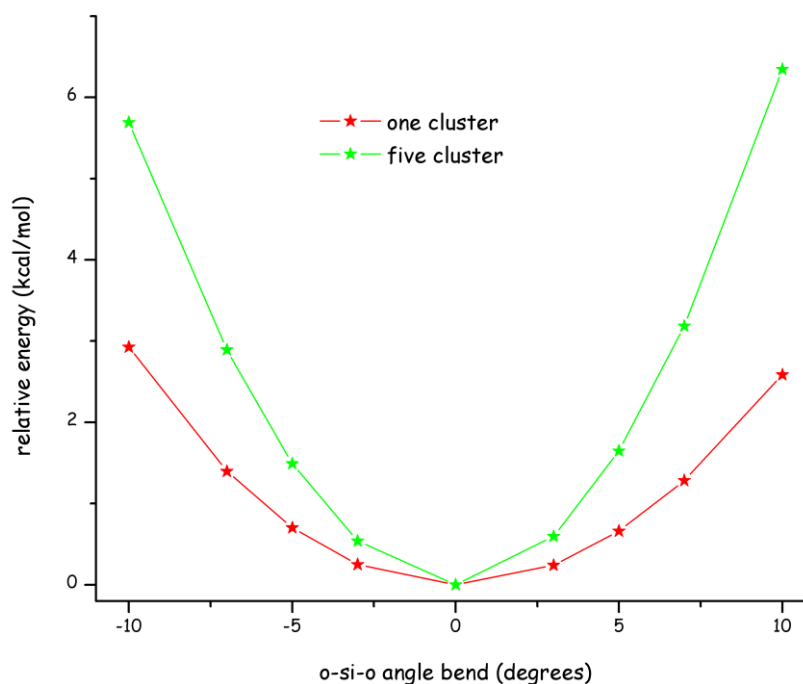
με την μεταβολή της γωνίας μεταξύ 74% και 88% για την μέθοδο HF, 114% έως 162 % για την DFT και 95% έως 148% για την MP2 με περιορισμένα τροχιακά.



σχήμα 24: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο HF



σχήμα 25: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP

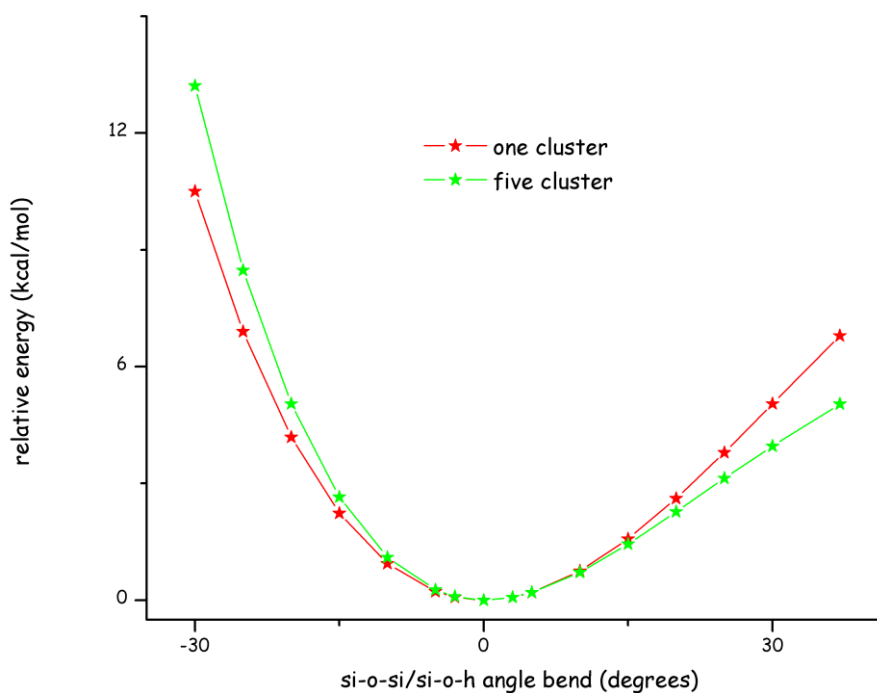


σχήμα 26: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2

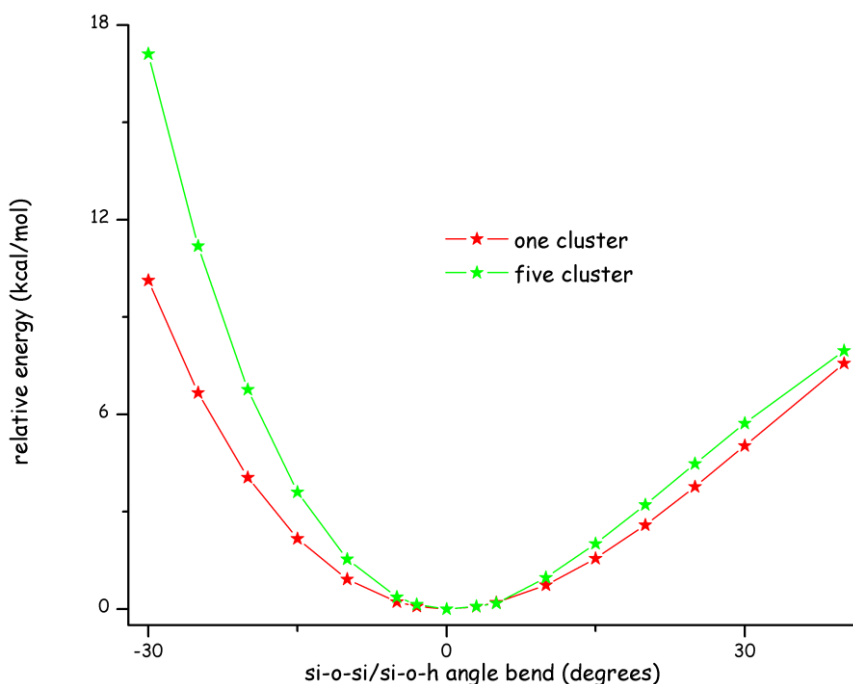
5.3.3.2 κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (ή υδρογόνου)

Η αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πραγματικότητα υφίσταται μόνο στην πολλαπλή τετραεδρική δομή και είναι μία αλληλεπίδραση που εκτείνεται από το κεντρικό τετράεδρο σε εξωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής δομής. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε την επίδραση του μεγέθους της δομής στην αλληλεπίδραση αυτή, την συγκρίνουμε με την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή.

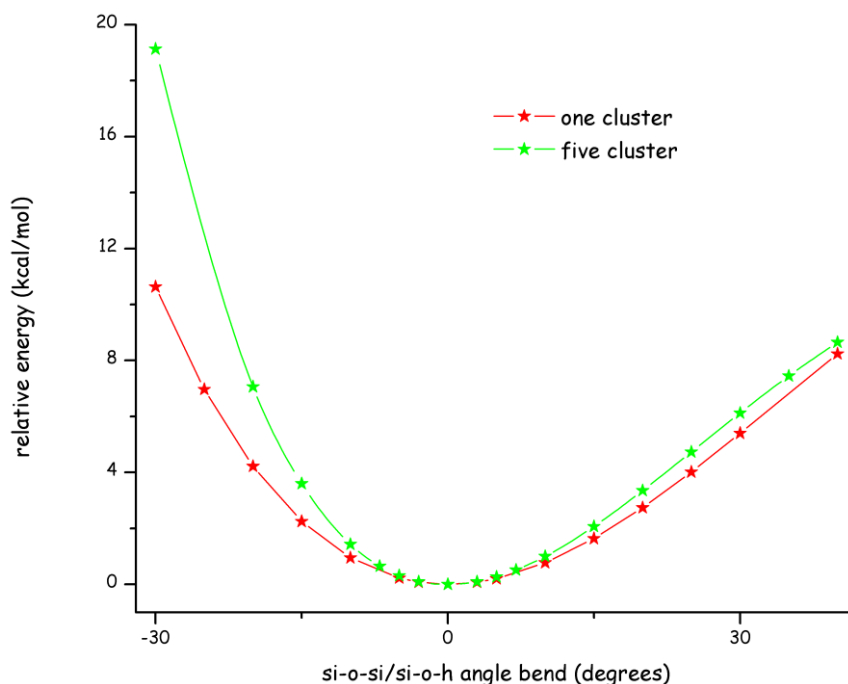
Απουσία ή παρουσία του συσχετισμού ηλεκτρονίων, και ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο αυτός λαμβάνεται υπόψη, στην πολλαπλή τετραεδρική δομή ο αναρμονικός χαρακτήρας διατηρείται εξίσου ισχυρός και το μέγεθος της δομής δεν έχει ουσιαστική επίδραση στο τμήμα της έκτασης της γωνίας δεσμών. Αντίθετα, στο τμήμα της συμπίεσης της γωνίας δεσμών η αλληλεπίδραση στην πολλαπλή δομή γίνεται πολύ πιο ισχυρή. σε ποσοστό που φτάνει το 35% για την μέθοδο HF, το 69% για την DFT και το 80% για την MP2 με περιορισμένα τροχιακά.



σχήμα 27: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο HF



σχήμα 28: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο DFT/B3LYP



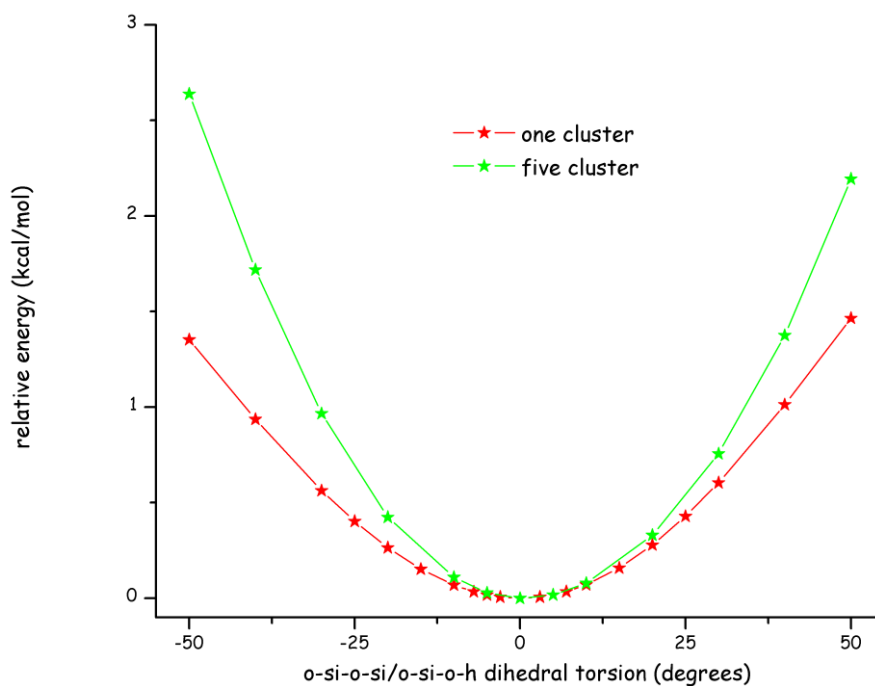
σχήμα 29: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο MP2

5.3.3.3 μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (ή υδρογόνου).

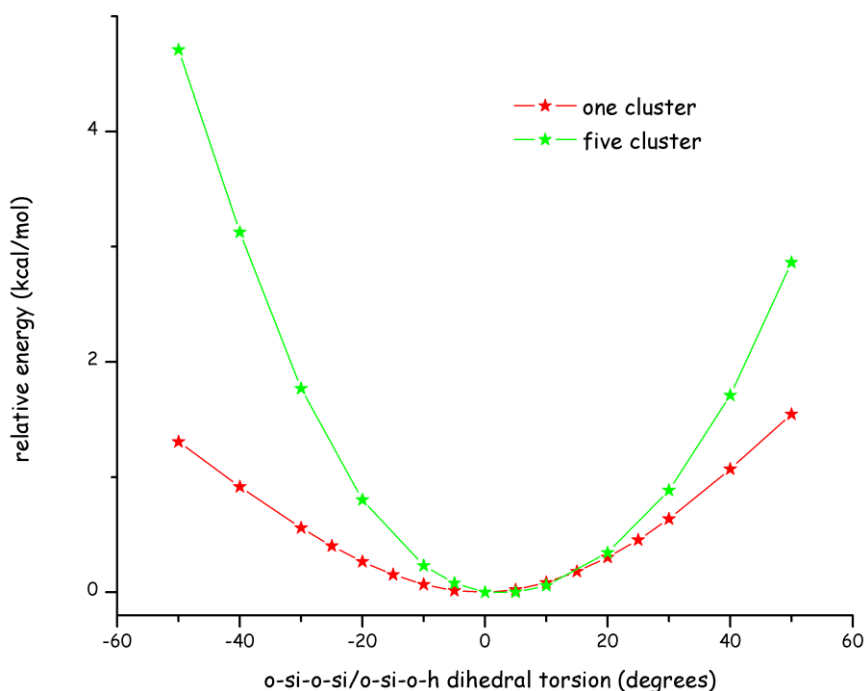
Η αλληλεπίδραση της διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου μπορεί να περιγραφεί μόνο από την πολλαπλή τετραεδρική δομή και είναι μία αλληλεπίδραση που εκτείνεται από το κεντρικό τετράεδρο σε εξωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής δομής. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε την επίδραση του μεγέθους της δομής στην αλληλεπίδραση αυτή, την συγκρίνουμε με την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή.

Απουσία του συσχετισμού ηλεκτρονίων ή παρουσία αυτού με την μέθοδο του συναρτησιακού της πυκνότητας, η αλληλεπίδραση γίνεται έντονα αναρμονική και ιδιαίτερα ισχυρή σε ποσοστό που για την μεταβολή των 50° φθάνει στο 95% για την HF και το 260% για την DFT

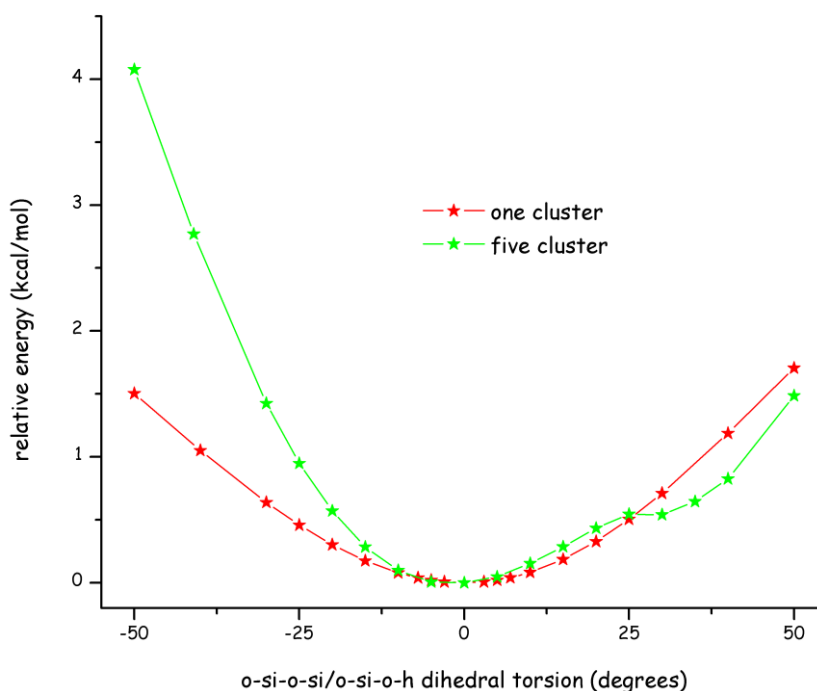
Αναφορικά όμως με την μέθοδο MP2, η επίδραση του μεγέθους της δομής δεν περιορίζεται στην ενίσχυση της αναρμονικότητας και στην αύξηση της ισχύος της αλληλεπίδρασης αλλά εκτείνεται και στην ίδια τη φύση της καμπύλης αφού η αλληλεπίδρασή μας έχει πλέον όχι ένα αλλά δύο ελάχιστα.



σχήμα 30: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο HF



σχήμα 31: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.



σχήμα 32: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2

5.3.4 επίδραση της διόρθωσης για την ενέργεια μηδενικού σημείου στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

Μέχρι στιγμής, η ενέργεια της δομής ισορροπίας (ή οποιασδήποτε βελτιστοποιημένης γεωμετρίας) δεν είναι τίποτε άλλο από την ενέργεια στο ελάχιστο της πολυδιάστατης δυναμικής υπερεπιφάνειας που δημιουργείται από τα άτομα που απαρτίζουν το σύστημά μας. Ενώ στην κλασική θεωρία η κατάσταση ισορροπίας μίας δομής τοποθετείται ενεργειακά στον πυθμένα του πολυδιάστατου πηγαδιού δυναμικού που δημιουργεί το υπό εξέταση σύστημα, στην κβαντομηχανική θεωρία η αρχή της αβεβαιότητας τροποποιεί την κατάσταση και μετατοπίζει την ελάχιστη ενέργεια της δομής ισορροπίας λίγο υψηλότερα. Η μετατόπιση αυτή δεν είναι τίποτε άλλο από την ενέργεια που οφείλεται στους τρόπους δόνησης της δομής.

Για να την υπολογίσουμε χρησιμοποιούμε το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή. Η διόρθωση στην ενέργεια αποτελεί ένα άθροισμα από τις συνεισφορές όλων των τρόπων δόνησης της δομής ισορροπίας και γίνεται ως εξής:

1. υπολογίζονται οι τρόποι δόνησης της δομής στη γεωμετρία ισορροπίας. Η δομή πρέπει να έχει μη φανταστικές συχνότητες, να είναι δηλαδή πραγματικό ελάχιστο στην ενεργειακή υπερεπιφάνεια.

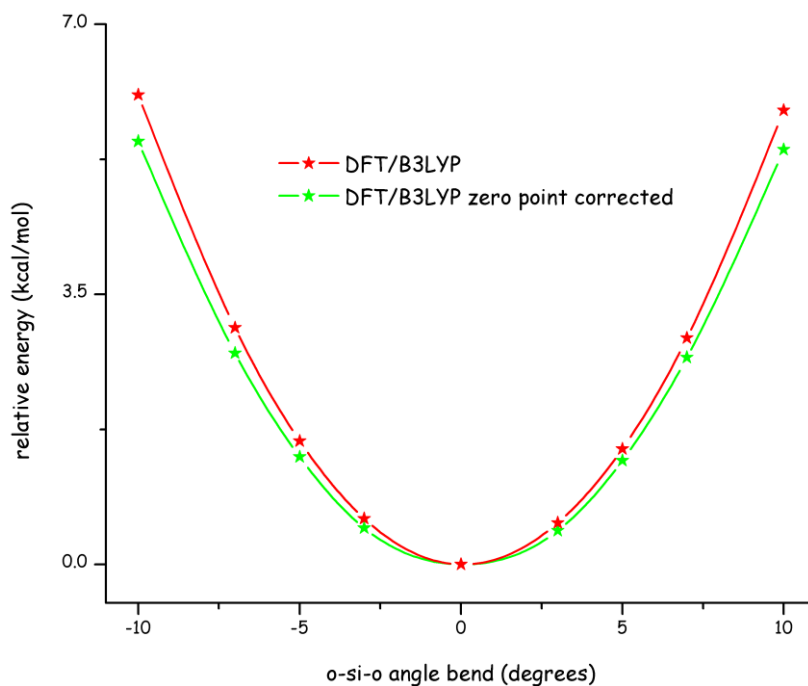
2. αφαιρούνται από τους τρόπους δόνησης που υπολογίστηκαν οι 6 που αφορούν σε μεταφορική και περιστροφική κίνηση
3. για τους 3N-6 τρόπους που απομένουν, υπολογίζεται η αντίστοιχη χαρακτηριστική θερμοκρασία $\theta_{v,k} = \frac{h\nu}{k_B}$ όπου h είναι η σταθερά του Planck και k_B είναι η σταθερά του Boltzman¹⁹.
4. υπολογίζεται η σχετική διόρθωση στην ενέργεια από το σύνολο των 3N-6 τρόπων δόνηση σύμφωνα με την $\sum \frac{\theta_v}{2}$. Η διόρθωση αυτή είναι πάντα θετική και προστίθεται στην ενέργεια που έχει ήδη υπολογιστεί με την κβαντομηχανική μέθοδο που έχει επιλεγεί μειώνοντάς την.

Οι συχνότητες που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ενέργειας δεν υφίστανται κάποια κανονικοποίηση όπως συνήθως απαιτείται για τις συχνότητες που προκύπτουν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Συνεπώς, στα πλαίσια αυτά ενδέχεται να απαιτείται και σχετική κανονικοποίηση στη διόρθωση της ενέργειας.

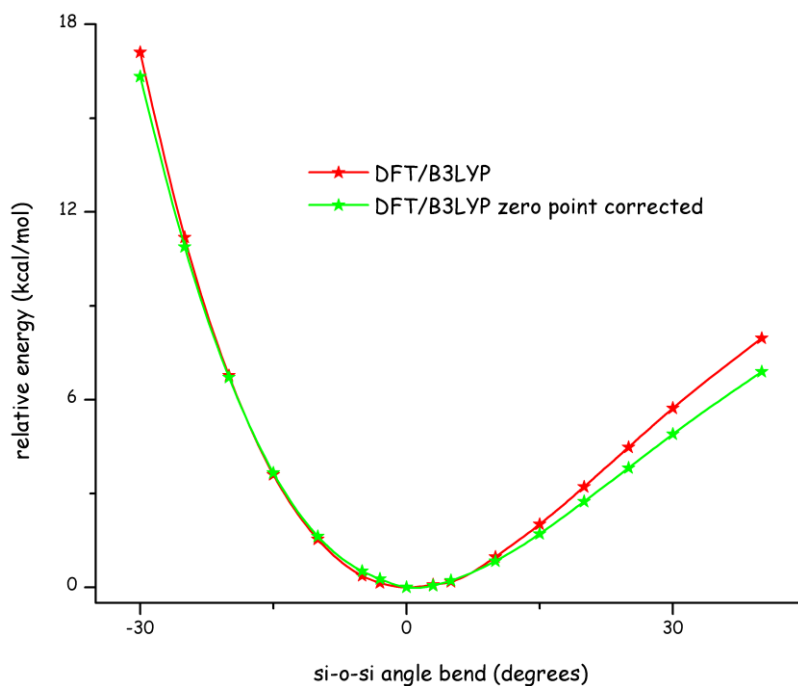
Για λόγους συντομίας, παρουσιάζεται η επίδραση της διόρθωσης αυτής στην ενέργεια μόνο για την θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας και για τις αλληλεπιδράσεις της κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου (σχήμα 33), πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (σχήμα 34) και της μεταβολής της δίεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (σχήμα 35) στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Οι πλέον σημαντικές αποκλίσεις παρουσιάζονται στα άκρα του διαστήματος μεταβολής της δίεδρης γωνίας. Εν γένει οι τιμές της διόρθωσης είναι μικρές και λόγω του ότι είναι πάντα θετικές οδηγούν σε μία ελαφρώς ασθενέστερη αλληλεπίδραση.

Το μέγεθος της πολλαπλής τετραεδρικής δομής είναι τέτοιο που αντίστοιχοι υπολογισμοί για την μέθοδο MP2 είναι ιδιαίτερα απαιτητικοί υπολογιστικά και δεν πραγματοποιήθηκαν.

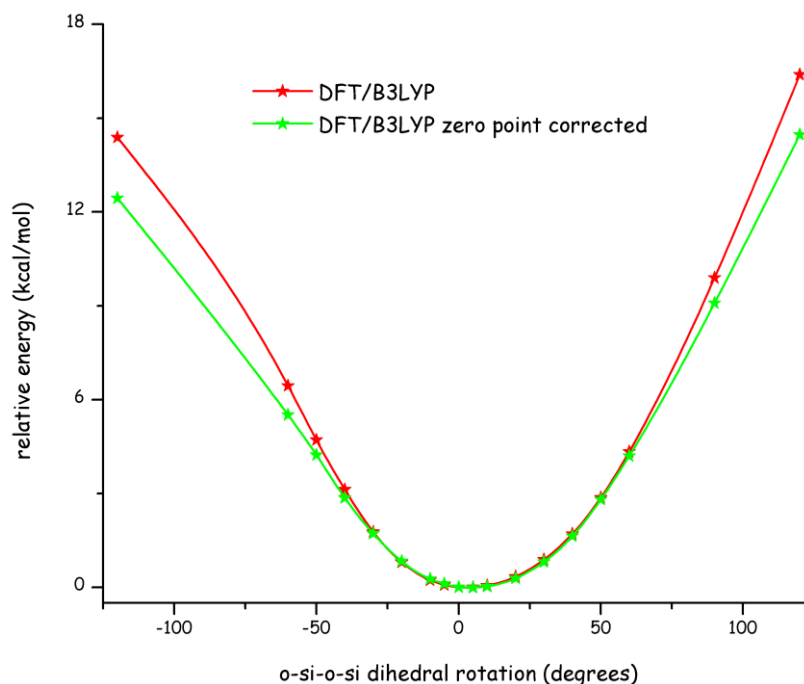
¹⁹ $\theta_v = \frac{v}{0,695039737 \text{cm}^{-1}/\text{K}}$



σχήμα 33: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP



σχήμα 34: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP



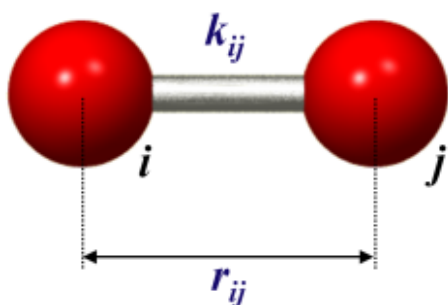
σχήμα 35: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP

5.4 συναρτησιακή μορφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Το επόμενο βήμα είναι η περιγραφή των κβαντομηχανικών καμπύλων αλληλεπίδρασης με μαθηματικές συναρτήσεις κατάλληλης μορφής. Οι συναρτήσεις αυτές πρέπει να έχουν κατά το δυνατόν απλή μαθηματική μορφή, να περιγράφουν ικανοποιητικά (δηλαδή με μικρή συνολική απόκλιση από την κβαντομηχανική καμπύλη) την αλληλεπίδραση, να αναπαράγουν τα βασικά της χαρακτηριστικά και να έχουν αποδεκτή συμπεριφορά στις τιμές εκείνες της χαρακτηριστικής παραμέτρου που είναι εκτός του πεδίου των υπολογισμών μας. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό εάν δεν θέλουμε να εισάγουμε περιορισμούς κατά την προσομοίωση της Μοριακής Δυναμικής ούτως ώστε η εκάστοτε χαρακτηριστική παράμετρος να είναι περιορισμένη στο εύρος που χρησιμοποιήθηκε κατά τη δημιουργία του δυναμικού.

5.4.1 μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την έκταση δεσμού

Η έκταση δεσμού μεταξύ δύο ατόμων περιγράφεται από μία αλληλεπίδραση η οποία είναι συνάρτηση της απόστασης των ατόμων αυτών.



σχήμα 36: χαρακτηριστικά μεγέθη της αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού μεταξύ δύο ατόμων.

Υπάρχει μία σειρά από συναρτησιακές μορφές που μπορούν να περιγράψουν την αλληλεπίδραση αυτή. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες παρατίθενται στις παραγράφους που ακολουθούν.

5.4.1.1 απλή αρμονική

Πρόκειται για ένα απλό δυναμικό της μορφής

$$V = k_{ij}(r_{ij} - r_o)^2 \quad (40)$$

όπου η σταθερά k_{ij} εκφράζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων i και j , r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j και r_o είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο ατόμων. Το δυναμικό είναι μηδέν στην απόσταση r_o .

Το δυναμικό αυτό είναι ιδιαίτερα απλό και περιγράφει την αλληλεπίδραση έκτασης δεσμού μεταξύ δύο ατόμων ως συμμετρική. Στην πραγματικότητα, κάθε δυναμικό μπορεί να προσεγγιστεί από ένα αρμονικό δυναμικό γύρω και κοντά στο σημείο ισορροπίας του, μία προσέγγιση που μπορεί να μην ισχύει πιο μακριά από το σημείο ισορροπίας. Θεωρώντας πως η έκταση (ή συμπίεση) του δεσμού δεν μπορεί να είναι ιδιαίτερα μεγάλη (και καθώς δεν είναι μέσα στους σκοπούς μας να περιγράψουμε την διάσπαση ενός δεσμού), η συναρτησιακή αυτή μορφή μπορεί να παρέχει ικανοποιητική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο ατόμων.

Το αρμονικό δυναμικό μπορεί να εκφραστεί και σε μία μετατοπισμένη (shifted) μορφή

$$V_{shifted} = \frac{V_{min}}{(r_o - r_c)^2} [(r_{ij} - r_o)^2 - (r_c - r_o)^2] \quad (41)$$

Στην μορφή αυτή αυτό έχει δύο χαρακτηριστικές αποστάσεις' την απόσταση ισορροπίας r_o όπου το δυναμικό είναι $-V_{min}$ (και όχι πλέον μηδέν) και την κρίσιμη απόσταση r_c όπου το δυναμικό είναι μηδέν.

5.4.1.2 πολυωνυμικό δυναμικό

Πρόκειται για ένα μία επέκταση του απλού αρμονικού δυναμικού της μορφής

$$V = \sum_n k_{ij}^n (r_{ij} - r_o)^n \quad (42)$$

Το δυναμικό είναι μηδέν στην απόσταση r_0 . Ο βαθμός του πολυωνύμου είναι πεπερασμένος και συνήθως περιορίζεται στο $n=4$. Το δυναμικό αυτό αποτελεί μία καλύτερη περιγραφή από το αρμονικό δυναμικό γύρω από το σημείο ισορροπίας. Είναι ιδιαίτερα ευέλικτο λόγω της δυνατότητας να επιλεγούν ακόμη και αρνητικές σταθερές αλληλεπίδρασης k_{ij} και να συνδυαστούν με οποιοδήποτε θετικό εκθέτη, με αποτέλεσμα να είναι εφικτό να περιγράψει με πολύ μικρή απόκλιση οποιαδήποτε κβαντομηχανική καμπύλη. Στην πράξη όμως, είναι πιθανόν στην προσπάθεια να επιτύχουμε την βέλτιστη (ελάχιστη) απόκλιση, το δυναμικό να εμφανίζει ανεπίτρεπτη συμπεριφορά είτε μεταξύ είτε εκτός των σημείων της καμπύλης που προκύπτουν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

5.4.1.3 δυναμικό Morse

Το δυναμικό Morse^[57] είναι αποτελεσματικότερο από το δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή στην περιγραφή των διατομικών ταλαντώσεων γιατί μπορεί να περιγράψει τόσο την αναρμονικότητα όσο και την διάσπαση των δεσμών.

Στην μορφή

$$U_M = D_M [1 - e^{-a(r-R)}]^2 \quad (43)$$

εμφανίζει ελάχιστο, είναι μηδέν στην απόσταση ισορροπίας R και τείνει στην ενέργεια διαχωρισμού D_M καθώς η (διατομική) απόσταση τείνει στο άπειρο.

Σε άλλες του μορφές

$$U_M^* = U_M - D_M = D_M [\exp(-2a(r-R)) - 2\exp(-a(r-R))] \quad (44)$$

$$U_M^* = U_M - D_M = D_M \{ [1 - e^{-a(r-R)}]^2 - 1 \} \quad (45)$$

το τροποποιημένο δυναμικό Morse, εμφανίζει ελάχιστο $-D_M$ στην απόσταση ισορροπίας R ενώ τείνει στο μηδέν καθώς η διατομική απόσταση τείνει στο άπειρο.

5.4.1.4 άλλα δυναμικά

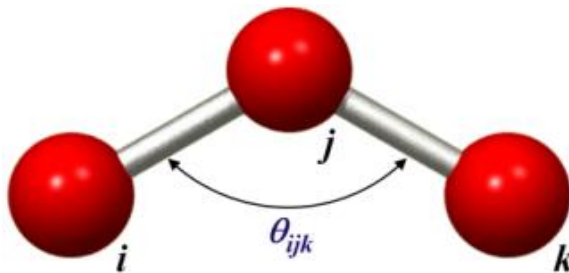
Υπάρχει μία πληθώρα από άλλες μορφές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή μίας καμπύλης αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού. Ενδεικτικά αναφέρεται η FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic Potential)^[58]

$$V_{FENE} = \begin{cases} -\frac{1}{2} r_o^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{r_o} \right)^2 \right] & , r \leq r_o \\ 0 & , r > r_o \end{cases} \quad (46)$$

η οποία περιγράφει ένα δυναμικό που είναι αρμονικό γύρω από την θέση ισορροπίας αλλά η έκτασή του δεσμού που περιγράφει δεν μπορεί να υπερβεί την τιμή r_o .

5.4.2 μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την κάμψη γωνίας δεσμών

Η κάμψη της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ δύο δεσμών (που έχουν ένα κοινό άτομο) περιγράφεται από ένα δυναμικό το οποίο είναι συνάρτηση της γωνίας αυτής.



σχήμα 37: χαρακτηριστικά μεγέθη της αλληλεπίδρασης κάμψης γωνίας μεταξύ δύο δεσμών με κοινό άτομο.

Υπάρχει μία σειρά από συναρτησιακές μορφές που μπορούν να περιγράψουν την αλληλεπίδραση αυτή. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες παρατίθενται παρακάτω.

5.4.2.1 απλή αρμονική

Το απλό αρμονικό δυναμικό που είδαμε στην 5.4.1.1, για την κάμψη της γωνίας δεσμών έχει την ακόλουθη μορφή

$$V = k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_o)^2 \quad (47)$$

όπου η σταθερά k_{ijk} εκφράζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων i , j και k , θ_{ijk} είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δεσμών r_{ij} και r_{jk} και θ_o είναι η γωνία ισορροπίας μεταξύ των δύο δεσμών. Το δυναμικό είναι μηδέν στην γωνία θ_o .

5.4.2.2 πολυωνυμικό Δυναμικό

Το πολυωνυμικό δυναμικό που είδαμε στην 5.4.1.2 για την κάμψη γωνίας έχει την ακόλουθη μορφή

$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (48)$$

Το δυναμικό είναι μηδέν στην γωνία θ_o .

5.4.2.3 δυναμικό Cosine

Το δυναμικό αυτό δεν εξαρτάται απευθείας από τη γωνία θ_{ijk} αλλά από μία τριγωνομετρική συνάρτησή του και είναι της μορφής

$$V = k_{ijk} [1 + \cos(\theta_{ijk})] \quad (49)$$

Το δυναμικό αυτό είναι αρμονικό και περιοδικό, εμφανίζει ελάχιστο (μηδέν) στα σημεία $\pi, 3\pi, 5\pi$ κλπ και μέγιστο (ίσο με $2 * k_{ijk}$) στα σημεία $0, 2\pi, 4\pi$ κλπ.

Τα σημεία ελαχίστου και μεγίστου μετατοπίζονται κατά θ_o εάν το δυναμικό εκφραστεί στην μορφή

$$V = k_{ijk} [1 + \cos(\theta_{ijk} - \theta_o)] \quad (50)$$

Λόγω των ιδιοτήτων της συνάρτησης συνημίτονου, εάν το θετικό πρόσημο αντικατασταθεί από αρνητικό οι παραπάνω καμπύλες μετατοπίζονται κατά π .

Άλλες συναρτησιακές μορφές δυναμικού όπου η εξάρτηση της γωνίας θ σχετίζεται με την τριγωνομετρική συνάρτηση του συνημίτονου είναι :

$$V = k_{ijk} [\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_o)]^2 \quad (51)$$

και η οποία παρουσιάζει δύο ελάχιστα,

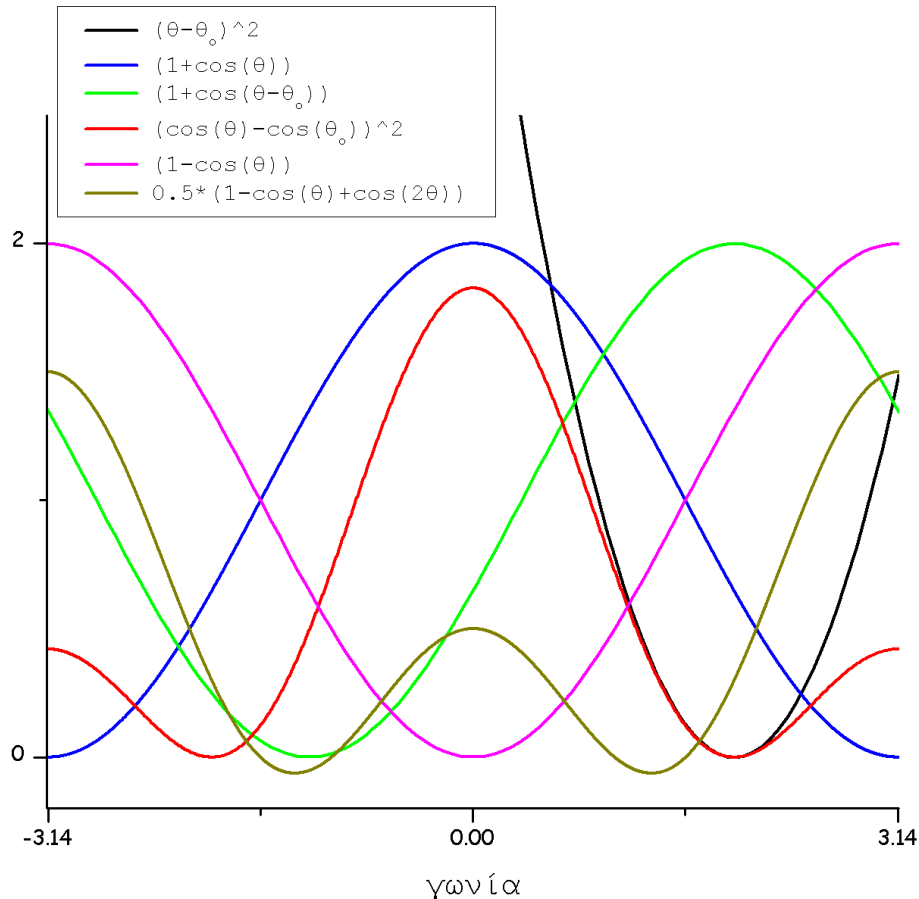
$$V = k_{ijk} [1 - B(-1)^n \cos(n\theta_{ijk})] \quad (52)$$

όπου η παράμετρος B λαμβάνει τις τιμές 1 ή -1 και ο παράγοντας n εξαρτάται από την περιοδικότητα του συστήματος,

$$V = -k_{ijk} [1 + \cos(\theta_{ijk} - \theta_o)] \quad (53)$$

το οποίο περιορίζεται μεταξύ 0 και $-2k_{ijk}$.

Η σχέση μεταξύ του αρμονικού δυναμικού και μορφών που εξαρτώνται από το συνημίτονο της γωνίας θ . γίνεται εμφανής στο σχήμα 38, όπου παρουσιάζονται οι ανωτέρω μορφές για $\theta_0=221.27^\circ$ και το αντίστοιχο αρμονικό δυναμικό για λόγους σύγκρισης.



σχήμα 38: διάφορες μορφές δυναμικού που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών. Η γωνία είναι εκφρασμένη σε ακτίνια. Ως θ_0 χρησιμοποιήθηκε η γωνία 110.67° (ή 1.93 rad).

Από την σύγκριση μεταξύ του αρμονικού δυναμικού και της μορφής $[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$, βλέπουμε πως είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε το δεύτερο για να περιγράψουμε μία αναρμονική αλληλεπίδραση αρκεί να περιοριστούμε στο εύρος εκείνο των γωνιών που δεν εμφανίζεται το δεύτερο ελάχιστο.

5.4.2.4 δυναμικό Urey - Bradley

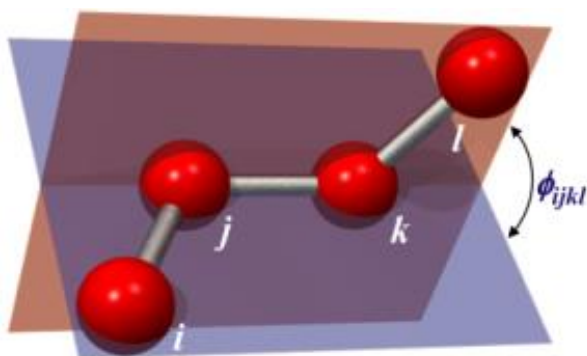
Το δυναμικό αυτό προσθέτει έναν επιπλέον όρο στο αρμονικό δυναμικό κάμψης γωνίας δεσμών για να περιορίσει την έκταση των δεσμών που εμπλέκονται στην δημιουργία της γωνίας. Η μορφή του είναι

$$V = k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + K_{ik}^{UB}(r_{ik} - r_0^{UB})^2 \quad (54)$$

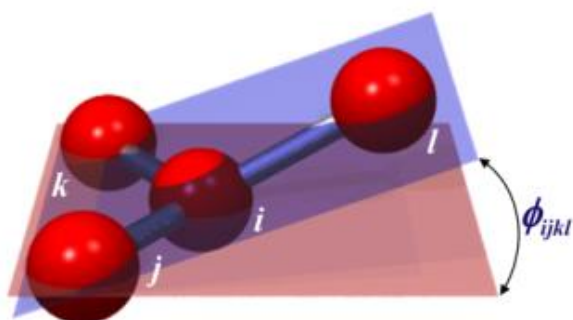
όπου r_0^{UB} είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων i και k .

5.4.3 μαθηματική μορφή της καμπύλης που περιγράφει την μεταβολή της δίδερης γωνίας

Μπορούν να οριστούν δύο είδη αλληλεπίδρασης που αφορούν σε δίδερους γωνίες: οι αλληλεπιδράσεις στρέψης δίδερης γωνίας (torsion) και οι αλληλεπιδράσεις μη-σωστών δίδερων γωνιών (improper torsion). Οι καμπύλες αλληλεπίδρασης που τις περιγράφουν εμπλέκουν τέσσερα άτομα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς με διαφορετικό κατά περίπτωση τρόπο. Στη αλληλεπίδραση στρέψης έχουμε να κάνουμε με τέσσερα άτομα που συνδέονται με διαδοχικούς δεσμούς. Η αλληλεπίδραση αυτή περιορίζει την στροφή γύρω από τον κεντρικό δεσμό. Στην improper torsion αλληλεπίδραση έχουμε τρία άτομα τα οποία συνδέονται (όλα) με ένα τέταρτο. Η αλληλεπίδραση αυτή διατηρεί την χειρομορφία σε τετραεδρικές δομές και την επίπεδη μορφή. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο δίδερων γωνιών είναι ο ορισμός τους και η συναρτησιακή μορφή που περιγράφει την καμπύλη αλληλεπίδρασης.



σχήμα 39: δίδερη γωνία (torsion)



σχήμα 40: μη σωστή δίδερη γωνία (improper torsion)

5.4.3.1 απλή αρμονική

Το απλό αρμονικό δυναμικό που είδαμε στην 5.4.1.1, για την μεταβολή της δίδερης γωνίας έχει την ακόλουθη μορφή

$$V = k_{ijkl}(\varphi_{ijkl} - \varphi_o)^2 \quad (55)$$

όπου η σταθερά k_{ijkl} εκφράζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων i, j, k και l , φ_{ijkl} είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του επιπέδου που διέρχεται από τα άτομα i, j και k και του επιπέδου που διέρχεται από τα άτομα j, k και l , και φ_o είναι η γωνία ισορροπίας μεταξύ των δύο δεσμών. Το δυναμικό είναι μηδέν στην γωνία φ_o . Επισημαίνεται ότι, η συναρτησιακή αυτή μορφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο εάν η καμπύλη αλληλεπίδρασης έχει ένα και μοναδικό ελάχιστο.

5.4.3.2 cosine δυναμικά

Υπάρχει επιπλέον μία σειρά από συναρτησιακές μορφές οι οποίες δεν εξαρτώνται απευθείας από την γωνία φ_{ijkl} αλλά είναι συνάρτηση του συνημιτόνου της.

$$V = k_{ijkl}[\cos(\varphi_{ijkl}) - \cos(\varphi_o)]^2 \quad (56)$$

$$V = k_{ijkl}[1 - B(-1)^n \cos(n\varphi_{ijkl})] \quad (57)$$

$$V = k_{ijkl}[1 \pm \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_n)] \quad (58)$$

$$V = \sum k_{ijkl} \cos^{n-1}(\varphi_{ijkl}) \quad (59)$$

Όλες οι μορφές αυτές είναι περιοδικές.

5.5 παραμετροποίηση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Ο προσδιορισμός της μαθηματικής μορφής των καμπύλων δεσμικής αλληλεπίδρασης στηρίζεται στην ακόλουθη μεθοδολογία:

Θεωρούμε ως δεδομένο της κάθε αλληλεπίδρασης την τιμή ισορροπίας θ_o (ή φ_o)

Επιλέγουμε τη συναρτησιακή μορφή η οποία ικανοποιεί τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της καμπύλης αλληλεπίδρασης και προσδιορίζουμε τους σχετικούς συντελεστές χρησιμοποιώντας το σύνολο των «πειραματικών» σημείων

Υπολογίζουμε το άθροισμα των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum (E_{calculated} - E_{potential})^2$ για κάθε μία από τις καμπύλες που δημιουργήσαμε για να εκτιμήσουμε την ποιότητα της περιγραφής που προσφέρει κάθε μία από αυτές σε σχέση με τις «πειραματικές» τιμές: ο υπολογισμός αυτός γίνεται στο σύνολο των πειραματικών σημείων.

Εξετάζουμε οπτικά τη συμπεριφορά των συναρτησιακών μορφών που προσδιορίσαμε σε εύρος τιμών εκτός αυτού που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συντελεστών και μέχρι του ορίου μεταβολής των χαρακτηριστικών αλληλεπιδράσεων: με τον τρόπο αυτό προσπαθούμε να αποκλείσουμε την πιθανότητα να έχουμε απρόβλεπτη συμπεριφορά σε ακραίες τιμές της χαρακτηριστικής αλληλεπίδρασης.

5.5.1 καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους δεν περιλαμβάνεται ο συσχετισμός ηλεκτρονίων

5.5.1.1 αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι σχεδόν αρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

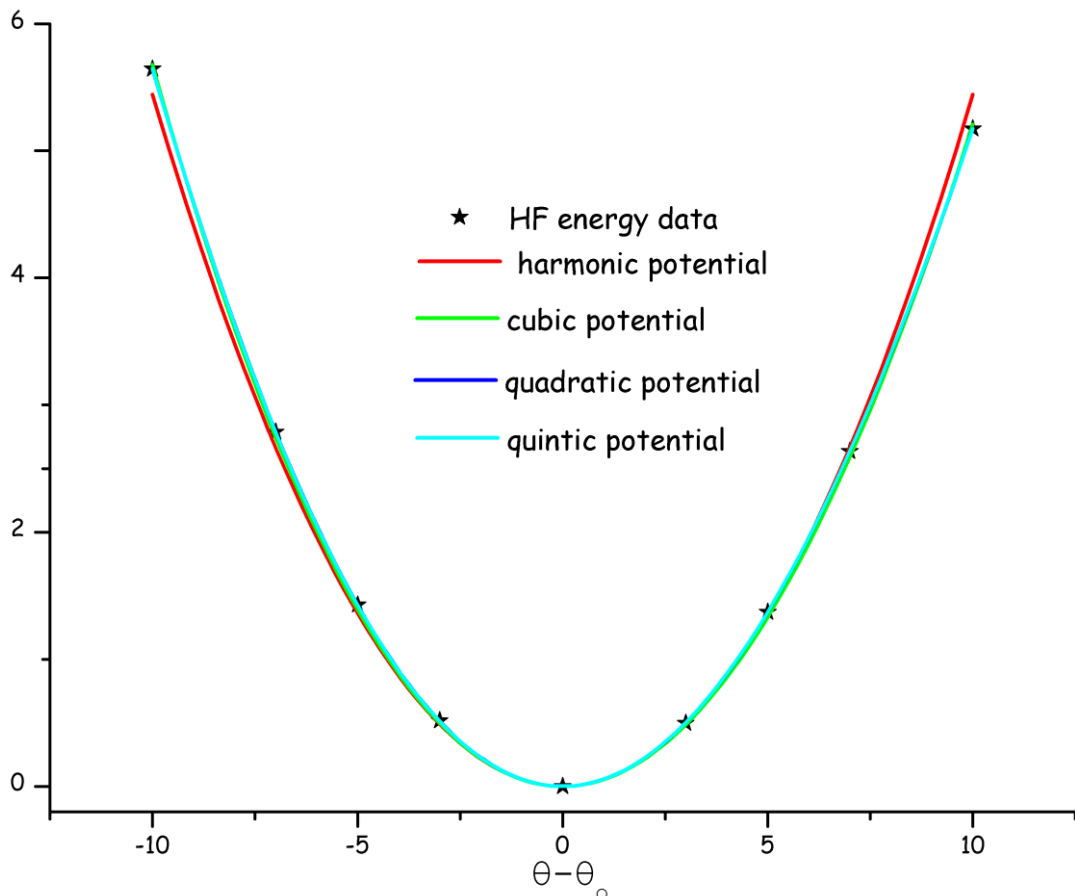
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (60)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 110.98^\circ$ και οι συντελεστές k_{osio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{osio}^2	k_{osio}^3	k_{osio}^4	k_{osio}^5
2	0.05443			
3	0.05443	-2.33819E-4		
4	0.05661	-2.33819E-4	-2.51522E-5	
5	0.05661	-2.12746E-4	-2.51522E-5	-2.25094E-7

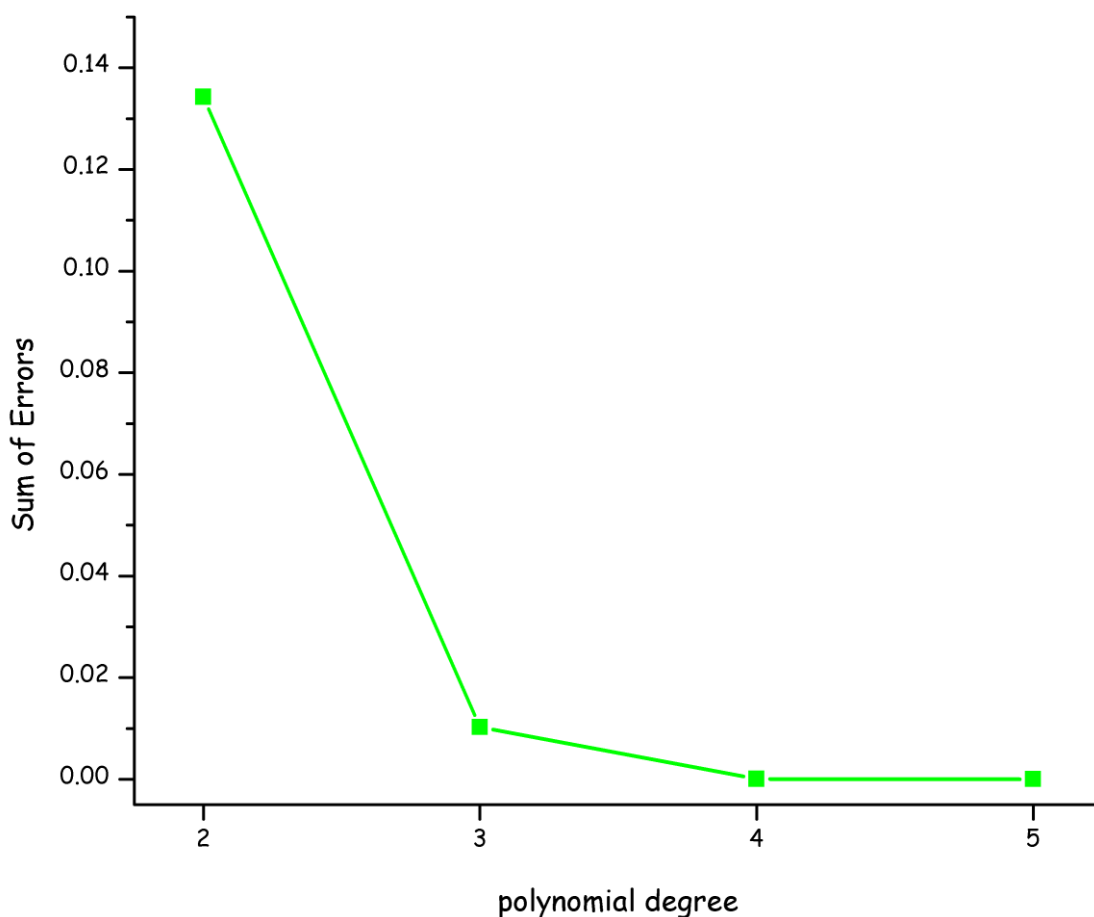
πίνακας 6: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικό για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/cc-pVDZ..

Στο σχήμα 41 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση δεν είναι ικανή να υποδείξει ποιο από τα πολυώνυμα είναι η καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών μας.



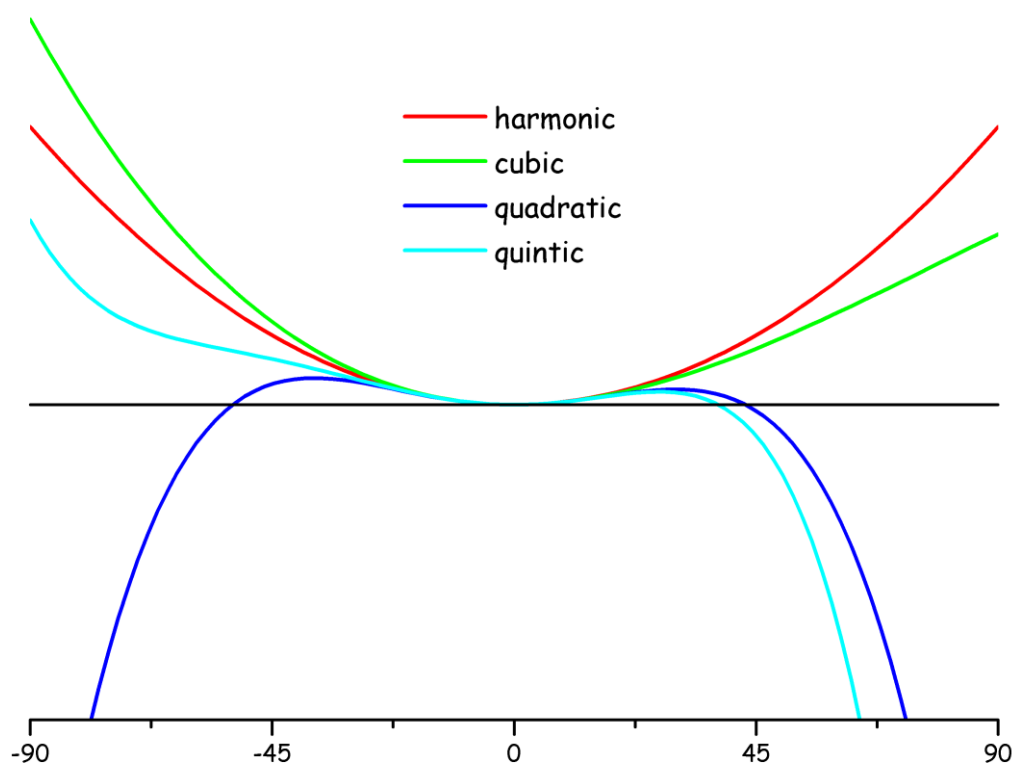
σχήμα 41: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 42 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 42: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει το εύρος $[-10^\circ, 10^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 43, παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά που προσδιορίσαμε για εύρος μεταβολής της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως τα πολυωνυμικά δυναμικά τέταρτου και πέμπτου βαθμού εμφανίζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



σχήμα 43: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

5.5.1.2 αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ισχυρά αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (61)$$

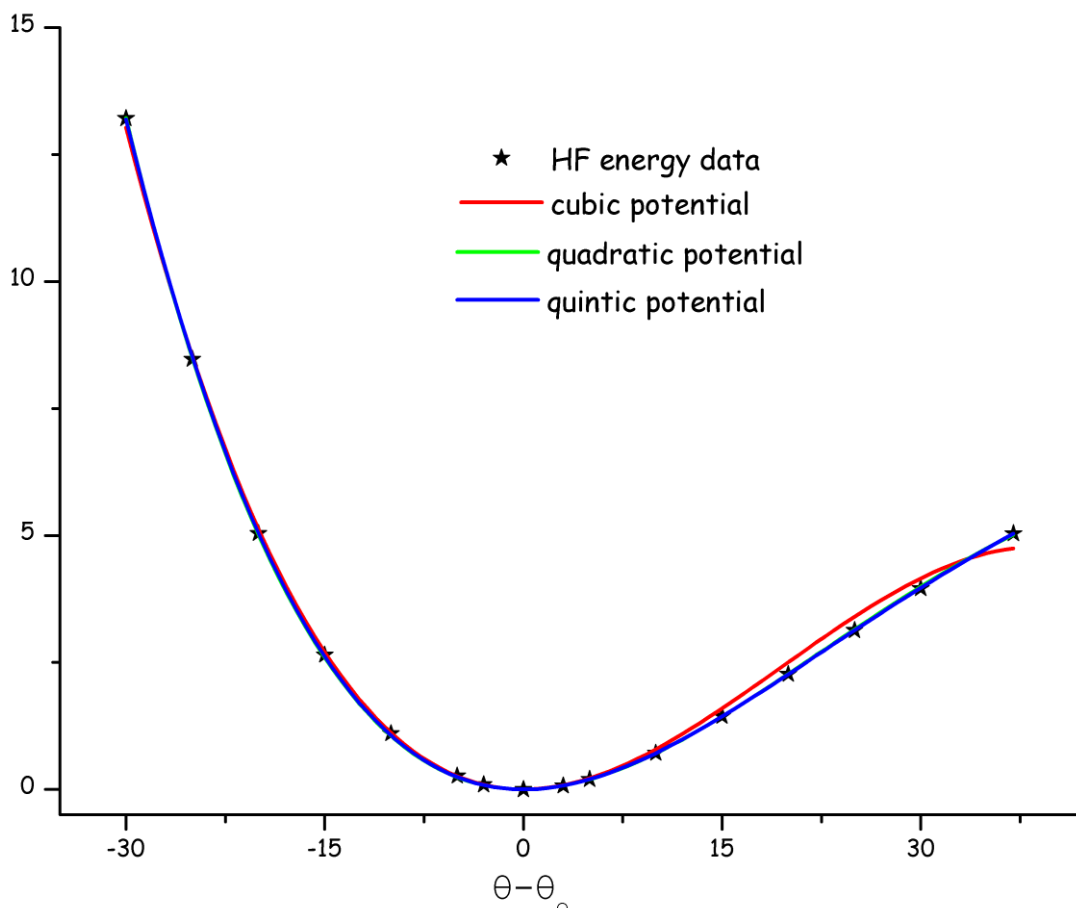
η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 142.63^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosi}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{siosi}^2	k_{siosi}^3	k_{siosi}^4	k_{siosi}^5
3	0.00955	-1.644E-4		
4	0.00874	-1.70992E-4	9.11292E-7	
5	0.00883	-1.75639E-4	7.91281E-7	5.30276E-9

πίνακας 7: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

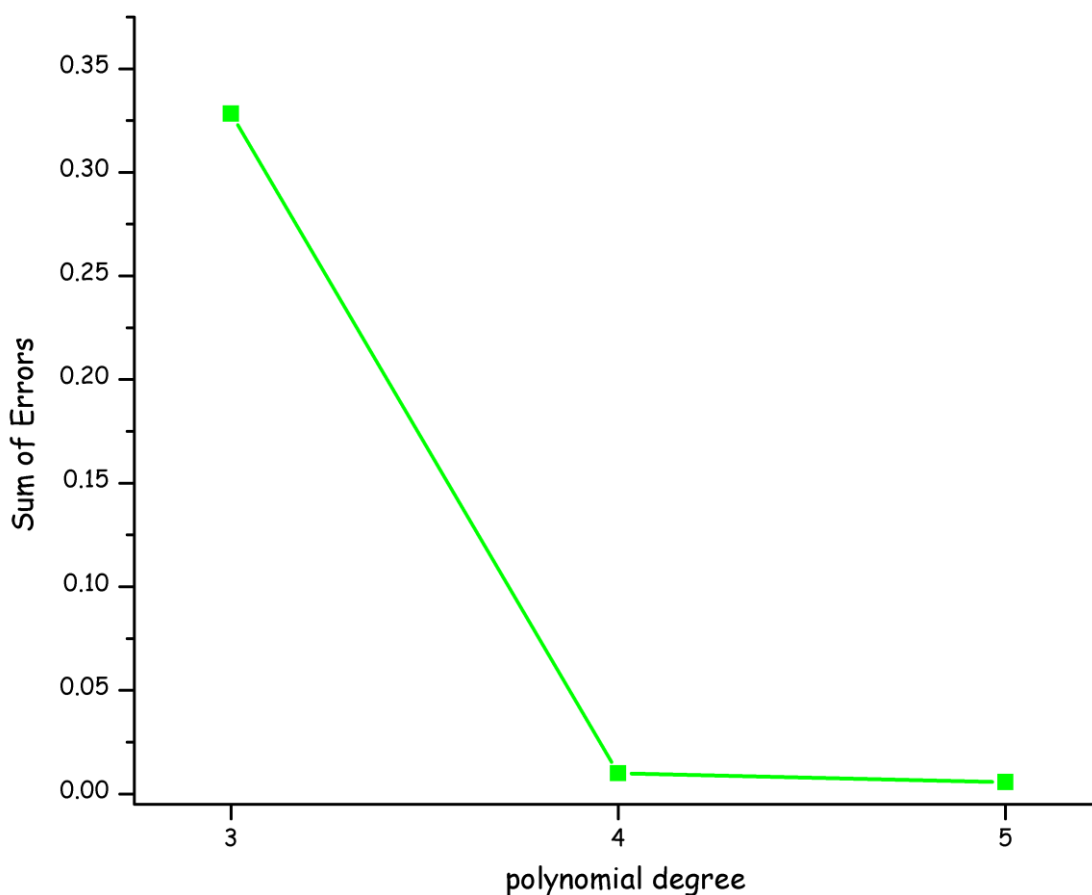
Στο σχήμα 44 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή

να υποδείξει πως το πολυώνυμο τρίτου βαθμού παρουσιάζει συμπεριφορά που αποκλίνει από τα «πειραματικά σημεία» για μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου μεγαλύτερη των 10° .



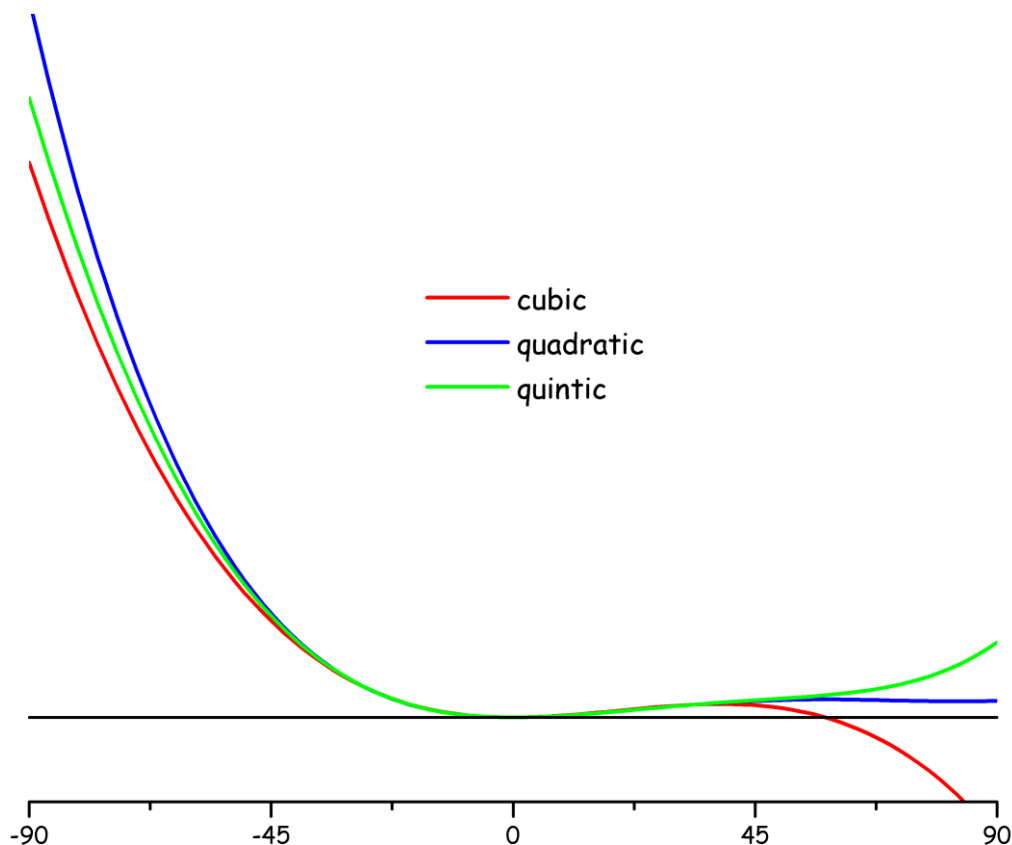
σχήμα 44: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 45 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 45: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος $[-30^\circ, 35^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 46 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως η αποκλίνουσα συμπεριφορά του πολυώνυμου τρίτου βαθμού μεγαθύνεται αυξανόμενης της γωνίας και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης.



σχήμα 46: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος [-90°, 90°]. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

5.5.1.3 αλληλεπίδραση στρέψης διέδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ισχυρά αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\varphi_{ijk} - \varphi_o)^n \quad (62)$$

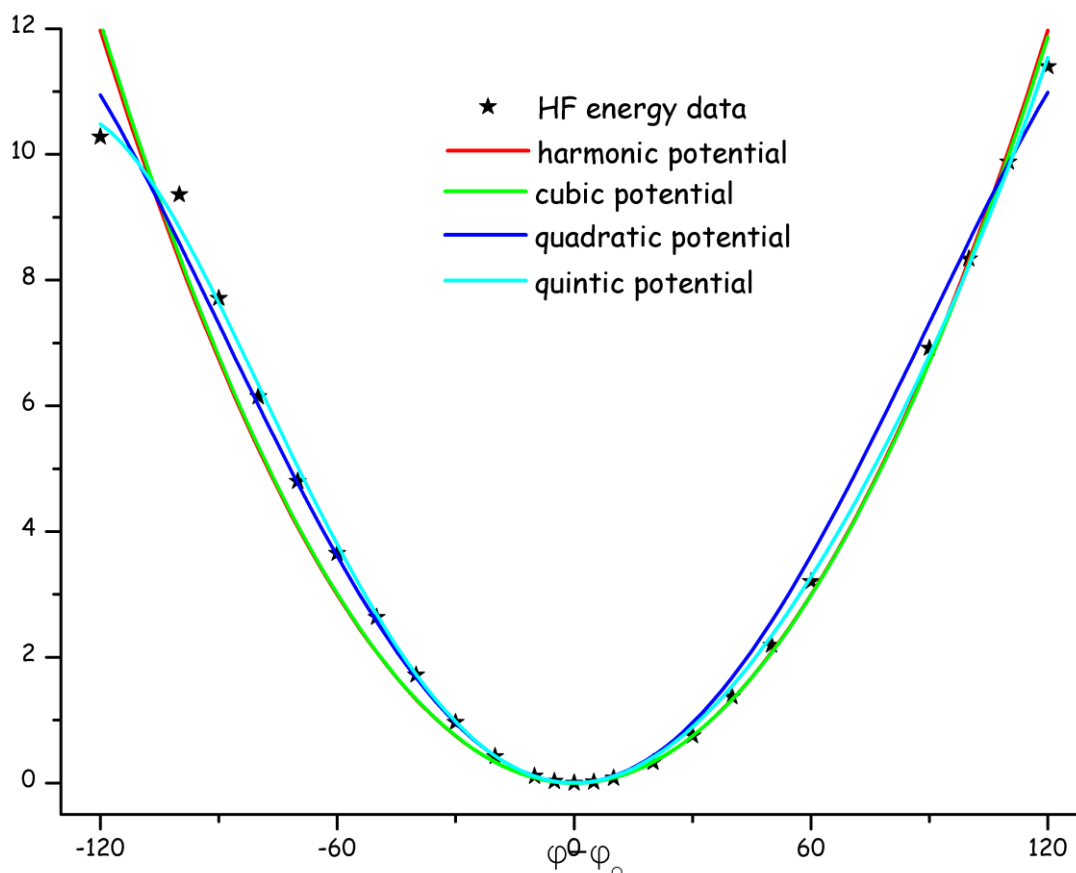
η τιμή ισορροπίας είναι $\varphi_o = 167.27^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{siosio}^2	k_{siosio}^3	k_{siosio}^4	k_{siosio}^5
2	8.3133E-4			
3	8.3133E-4	-6.75652E-8		
4	0.00108	1.20049E-8	-2.2372E-8	
5	0.00105	-1.69905E-6	-2.01302E-8	1.39308E-10

πίνακας 8: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

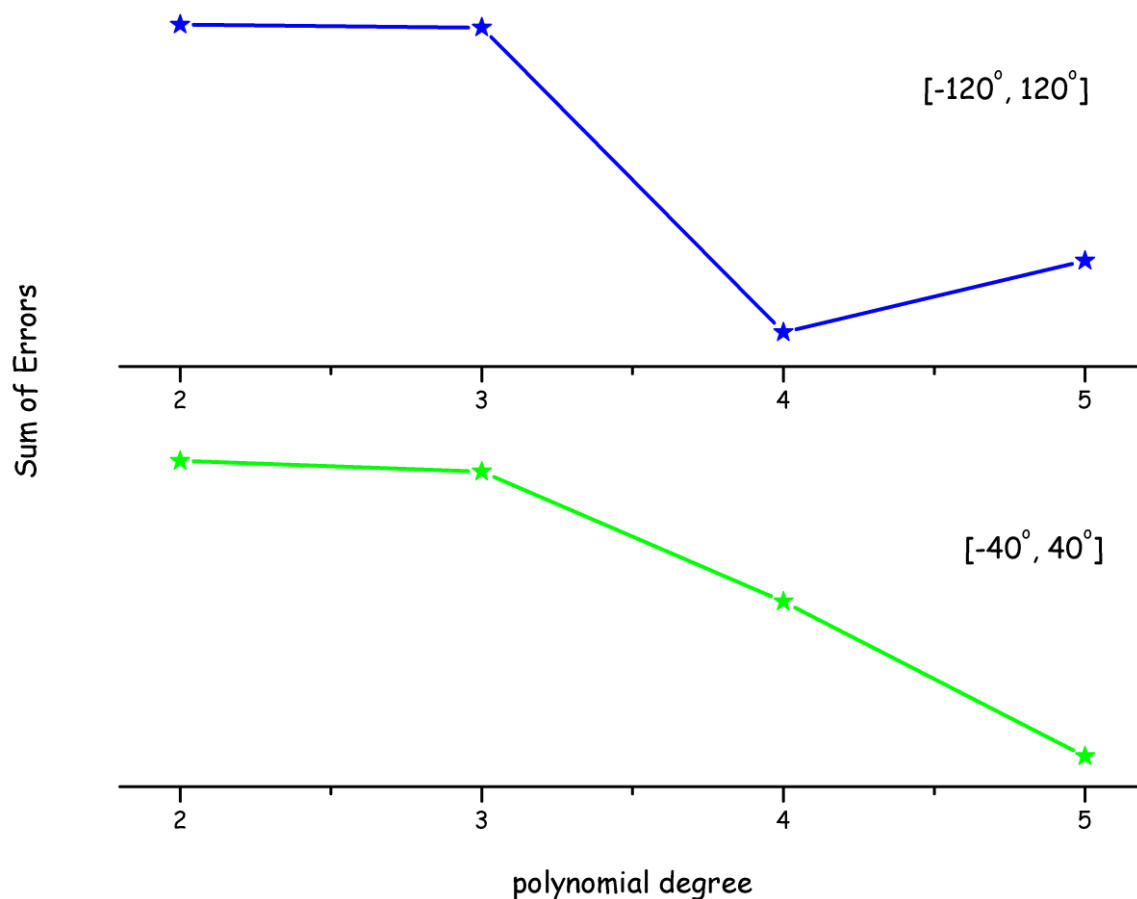
Στο σχήμα 47 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση μας

υποδεικνύει το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού ως αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς μας.



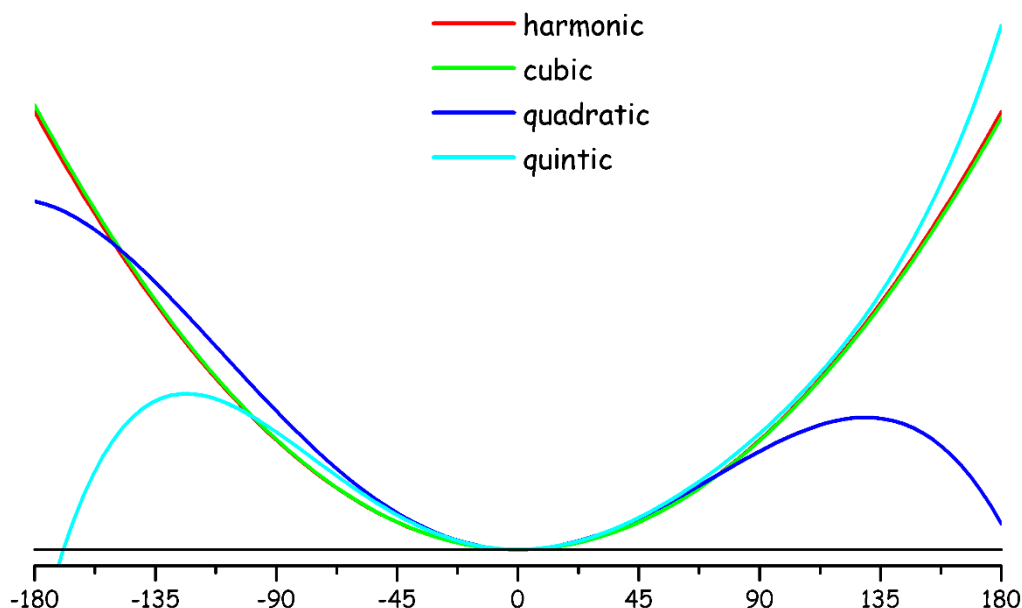
σχήμα 47: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 48 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{-40^\circ}^{40^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ και $\sum_{-120^\circ}^{120^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως εάν περιορίσουμε τη μελέτη μας κοντά στο σημείο ισορροπίας (εύρος μεταβολής $[-40^\circ, 40^\circ]$) καλύτερη περιγραφή μας παρέχει το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού. Αντίθετα, για γωνίες σε όλο το εύρος της μελέτης μας καλύτερη περιγραφή μας προσφέρει το πολυώνυμο τέταρτου βαθμού.



σχήμα 48: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 49, παρουσιάζονται τα πολυωνμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής της διεδρης γωνίας $[-180^\circ, 180^\circ]$. Παρατηρούμε πως τόσο το πολυώνυμο τέταρτου όσο και το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού παρουσιάζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της διεδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



σχήμα 49: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-180^\circ, 180^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.

Σημειώνεται εδώ ότι, επειδή η καμπύλη αλληλεπίδρασης δεν είναι περιοδική δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε δυναμικά συνημιτόνου (που είναι και τα πλέον συνήθη).

5.5.2 καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους ο συσχετισμός ηλεκτρονίων περιλαμβάνεται μέσω του συναρτησιακού της πυκνότητας

5.5.2.1 αλληλεπίδραση κάμψης δεσμών γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι σχεδόν αρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

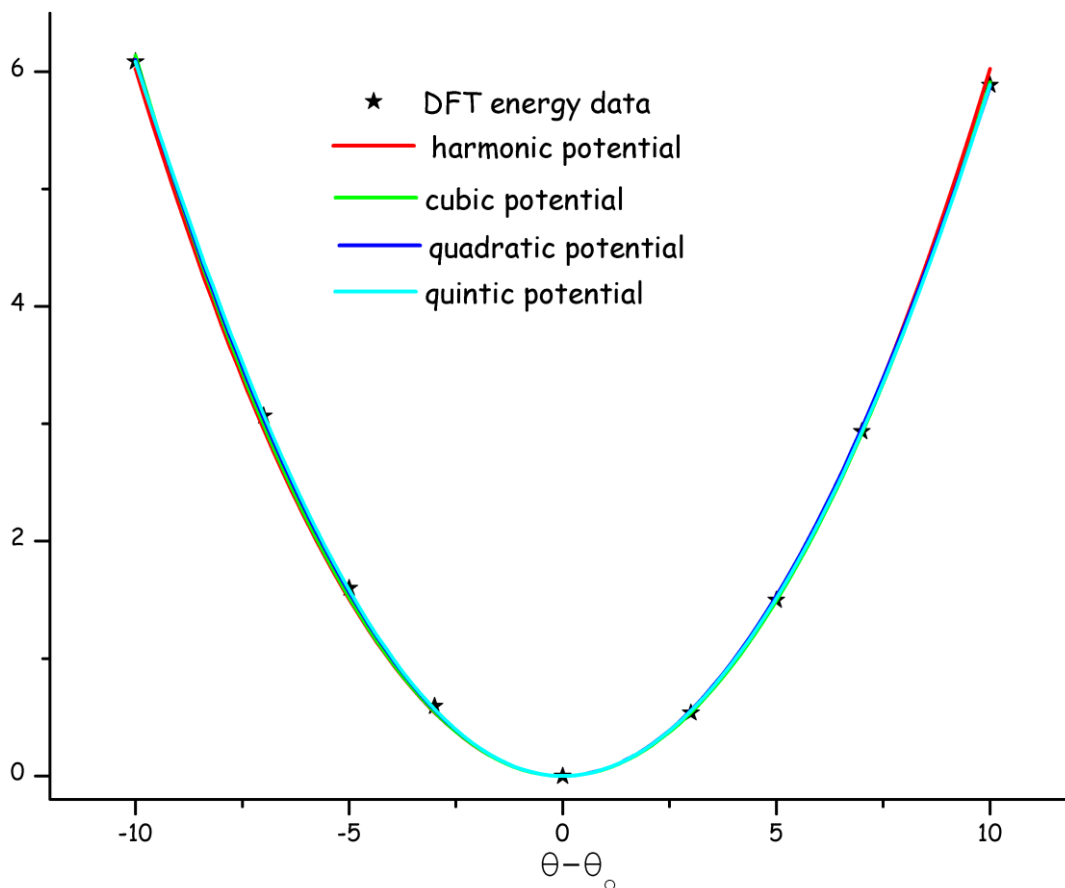
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (63)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 111.93^\circ$ και οι συντελεστές k_{osio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{osio}^2	k_{osio}^3	k_{osio}^4	k_{osio}^5
2	0.06024			
3	0.06024	-1.14571E-4		
4	0.06267	-1.14571E-4	-2.81529E-5	
5	0.06267	-3.47114E-4	-2.81529E-5	2.48398E-6

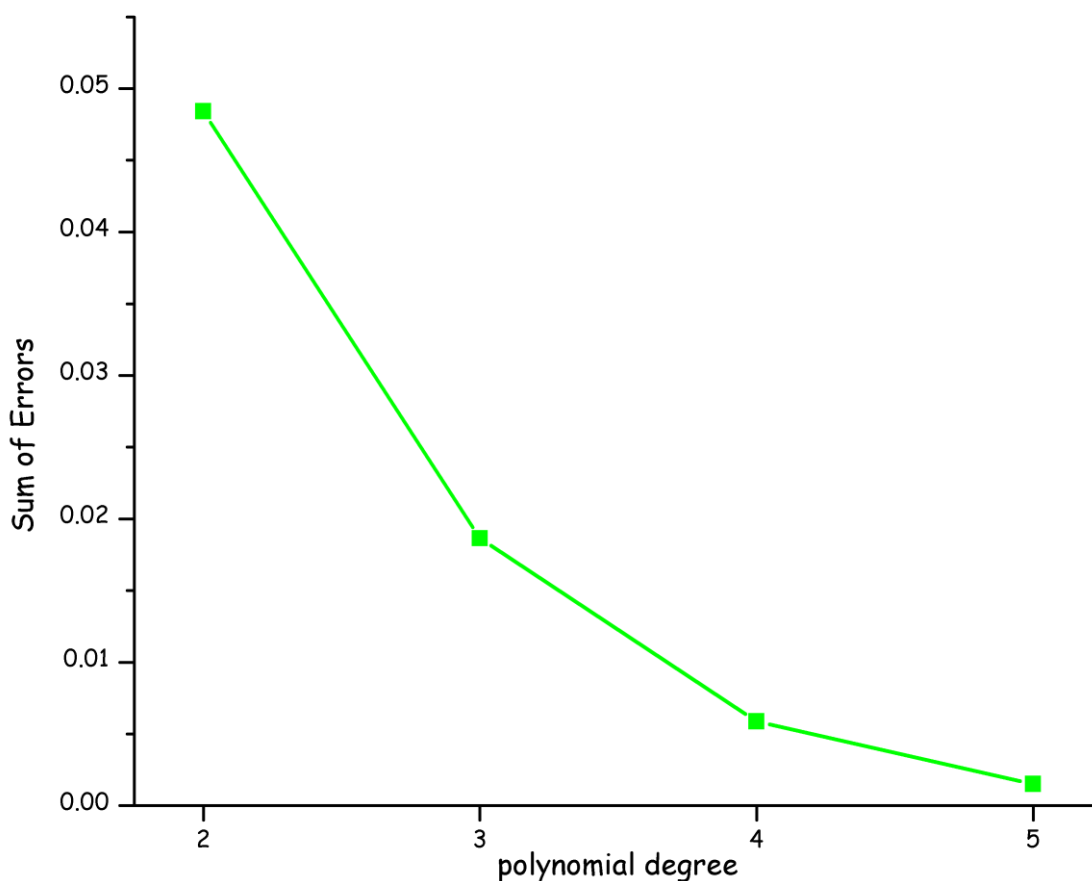
πίνακας 9: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 50 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα Η οπτική επισκόπηση δεν είναι ικανή για να υποδείξει ποιο από τα πολυώνυμα είναι η καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών μας.



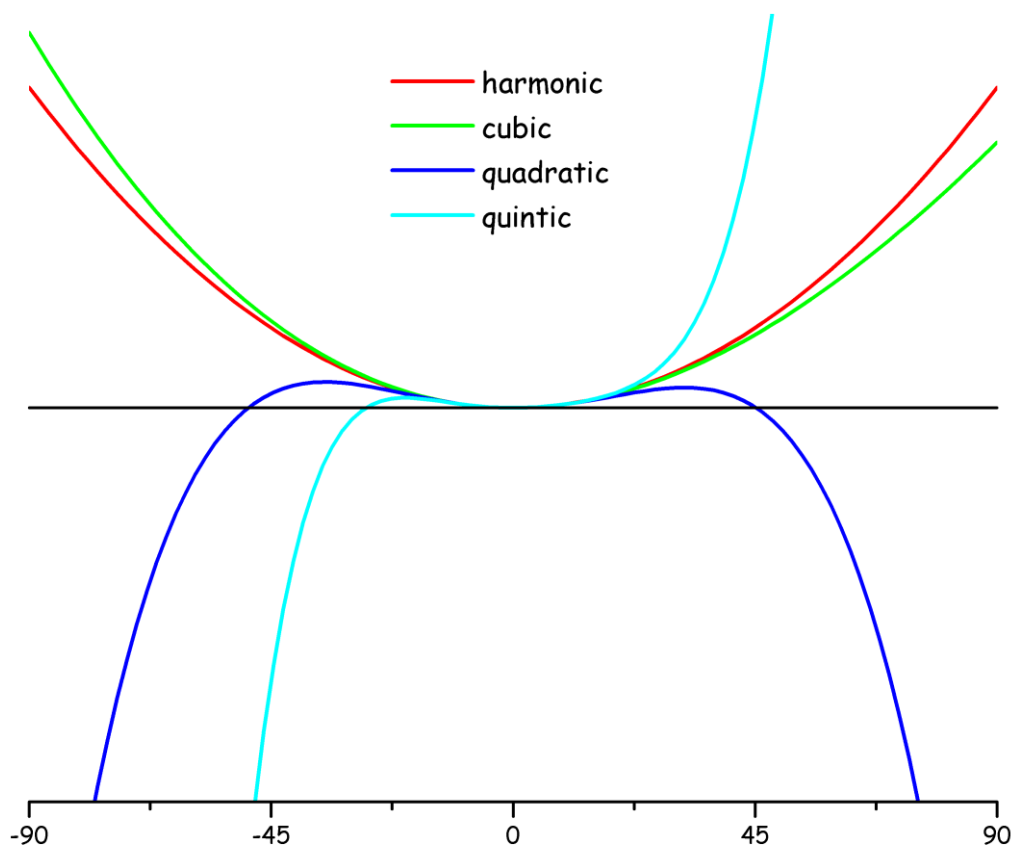
σχήμα 50: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 51 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 51: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει το εύρος $[-10^\circ, 10^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 52 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά που προσδιορίσαμε για εύρος μεταβολής της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως τα πολυωνυμικά δυναμικά τέταρτου και πέμπτου βαθμού εμφανίζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου.



σχήμα 52: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

5.5.2.2 αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ισχυρά αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

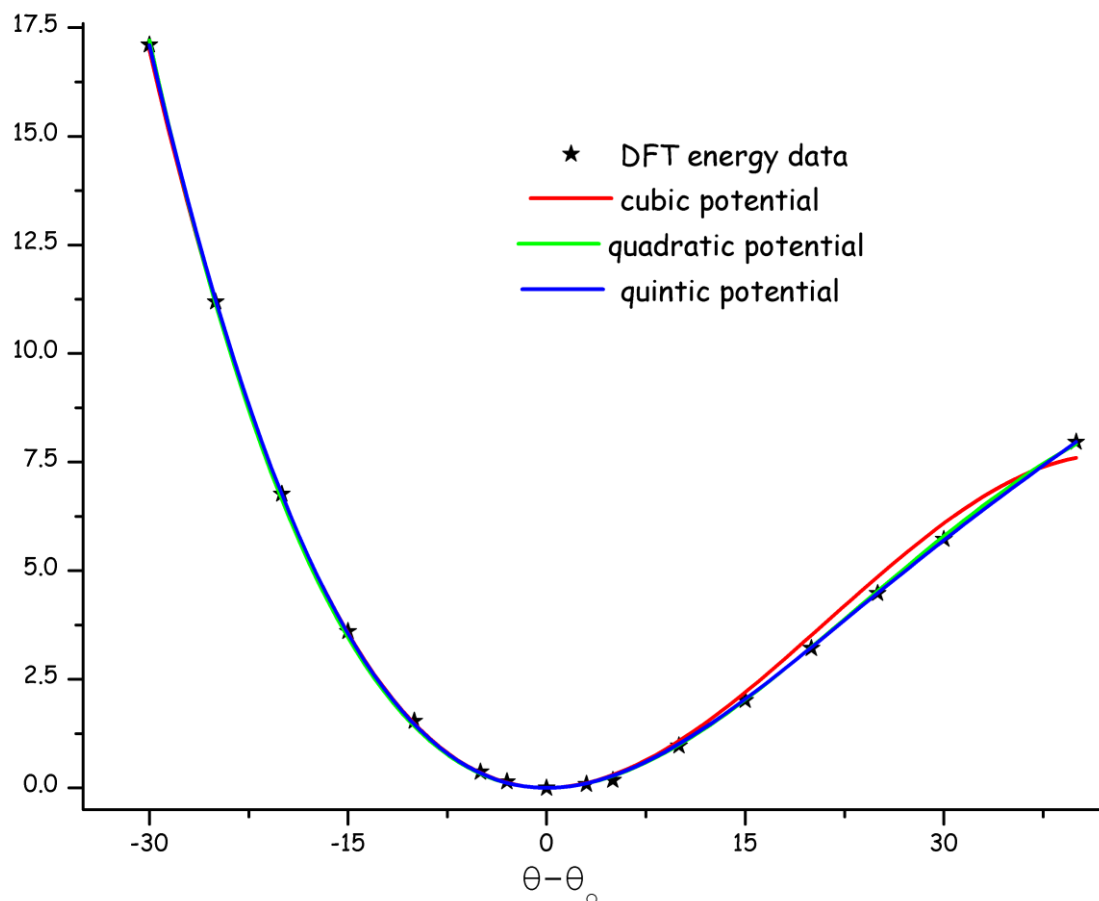
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (64)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 136.52^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosi}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{siosi}^2	k_{siosi}^3	k_{siosi}^4	k_{siosi}^5
3	0.01282	-2.01653E-4		
4	0.01198	-2.11368E-4	8.89938E-7	
5	0.01236	-2.2753E-4	3.433E-7	1.83786E-8

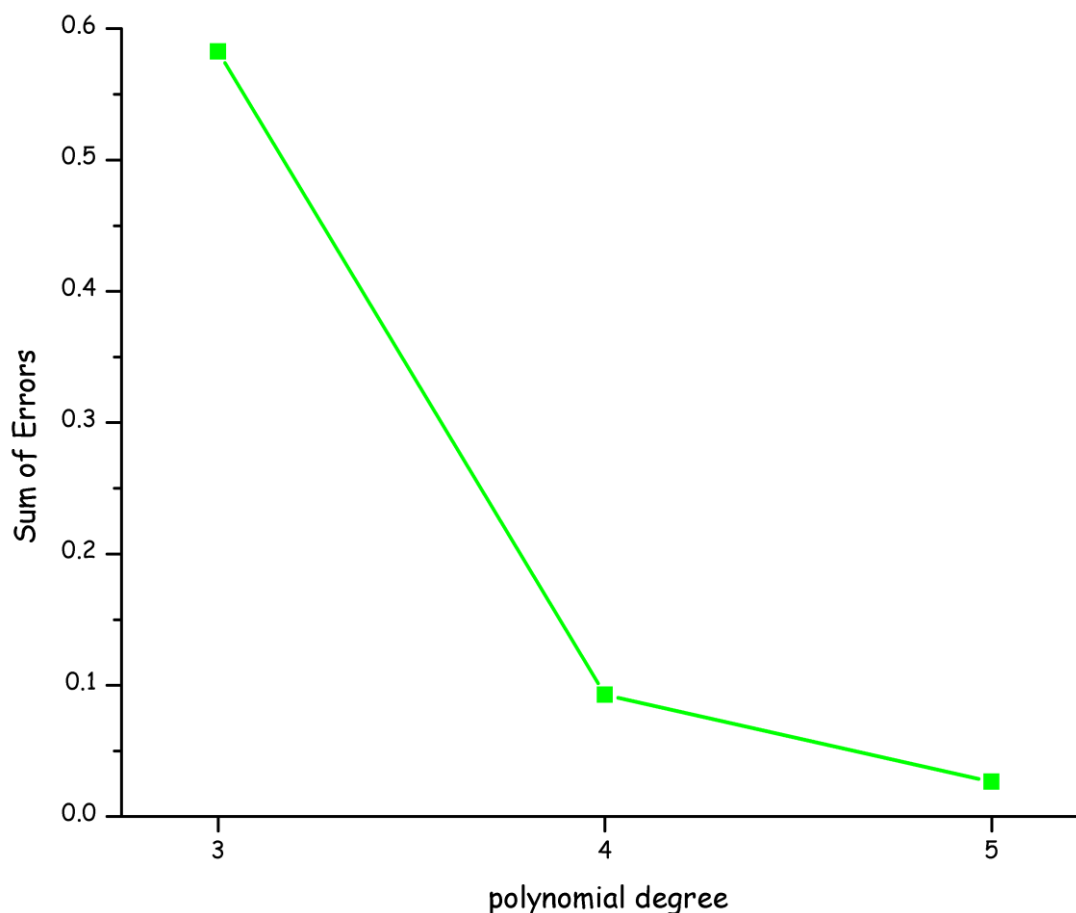
πίνακας 10: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 53 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως το πολυώνυμο τρίτου βαθμού παρουσιάζει συμπεριφορά που αποκλίνει από τα «πειραματικά σημεία» για μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου μεγαλύτερη των 10°.



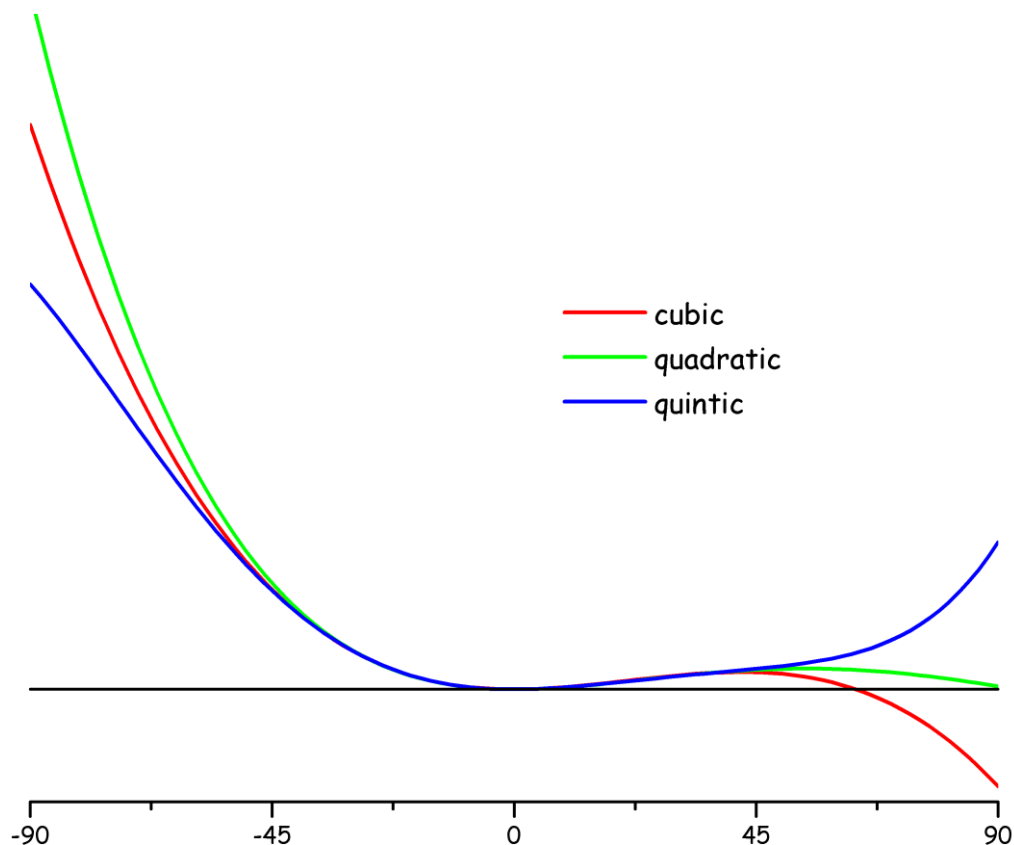
σχήμα 53: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 54 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 54: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος $[-30^\circ, 40^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 55 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως η αποκλίνουσα συμπεριφορά του πολυώνυμου τρίτου βαθμού μεγαθύνεται αυξανόμενης της γωνίας δεσμών και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης. Παρόμοια αποκλίνουσα συμπεριφορά, μολονότι σε πολύ μικρότερο βαθμό, παρουσιάζει και το πολυώνυμο τέταρτου βαθμού για γωνίες $>45^\circ$.



σχήμα 55: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος $>75^\circ$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

5.5.2.3 αλληλεπίδραση στρέψης δίδερης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ισχυρά αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

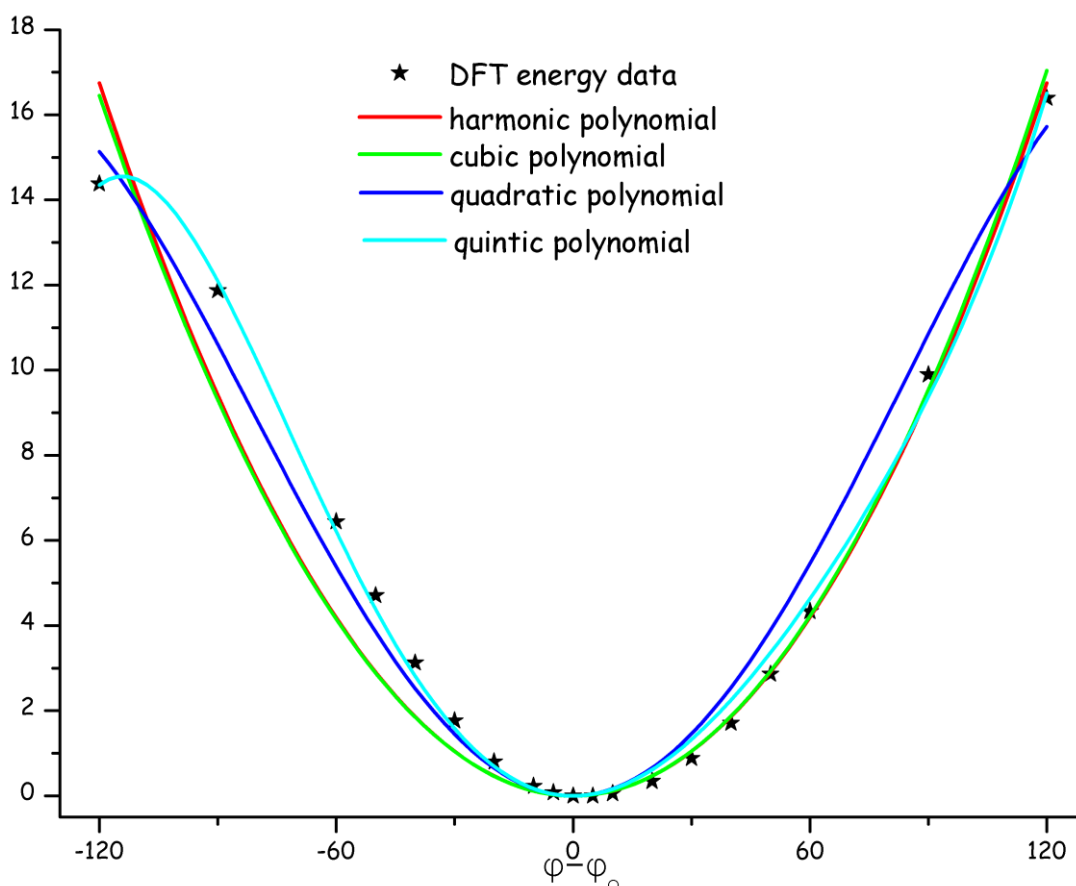
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\varphi_{ijk} - \varphi_o)^n \quad (65)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\varphi_o = 163.84^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{siosio}^2	k_{siosio}^3	k_{siosio}^4	k_{siosio}^5
2	0.00116			
3	0.00116	1.70848E-7		
4	0.00165	1.70848E-7	-4.0127E-8	
5	0.00165	-5.07771E-6	-4.0127E-8	3.95941E-10

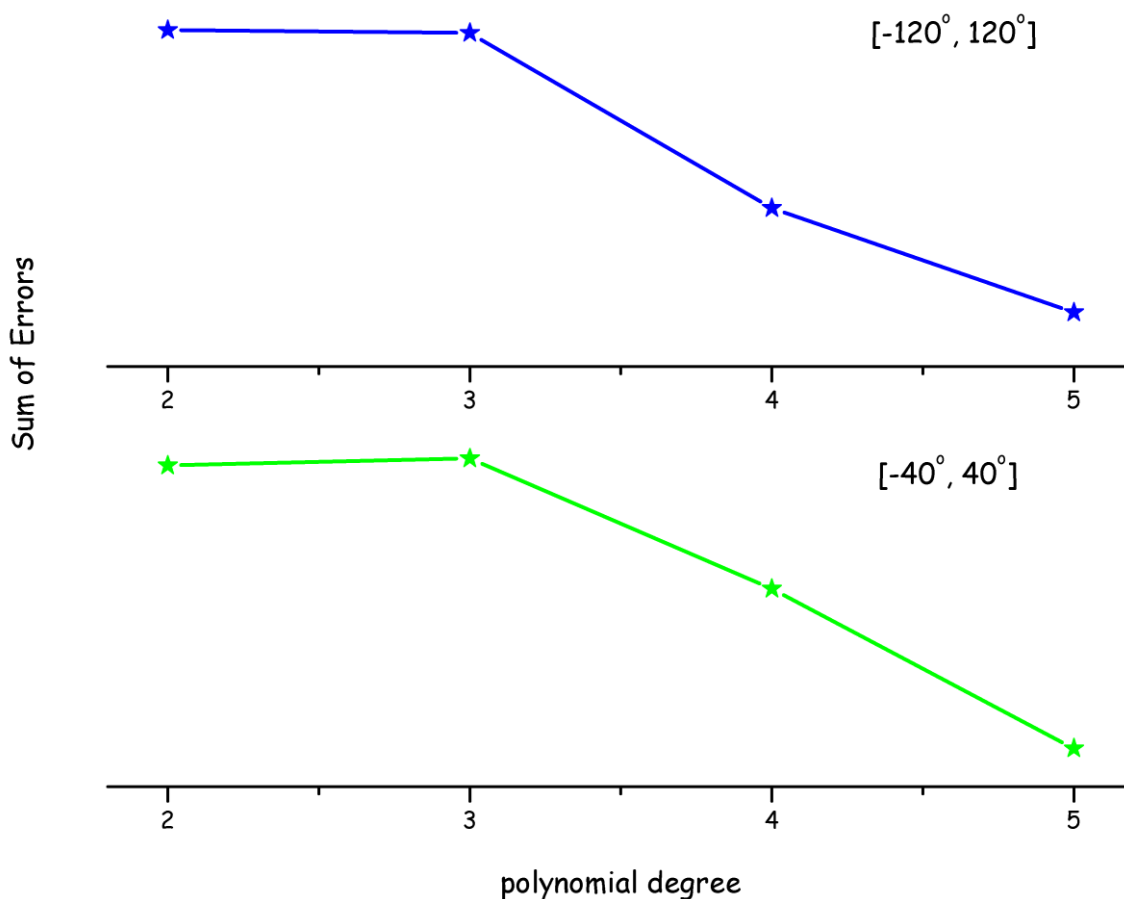
πίνακας 11: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 56 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση υποδεικνύει πως τα πολυώνυμα δεύτερου, τρίτου και τέταρτου βαθμού δεν μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών μας.



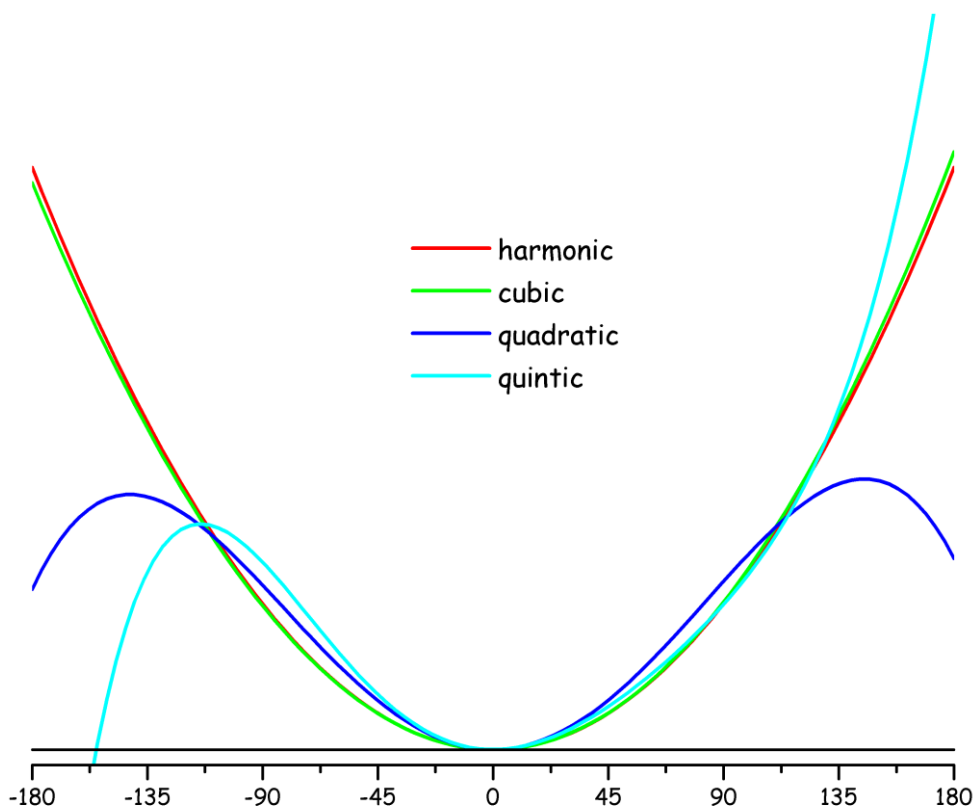
σχήμα 56: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 57 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{-40^\circ}^{40^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ και $\sum_{-120^\circ}^{120^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως εάν περιορίσουμε τη μελέτη μας κοντά στο σημείο ισορροπίας (εύρος μεταβολής $[-40^\circ, 40^\circ]$) καλύτερη περιγραφή μας παρέχει το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού. Το ίδιο ισχύει και για γωνίες σε όλο το εύρος της μελέτης μας.



σχήμα 57: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της διέδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος 240° . Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 58 παρουσιάζονται τα πολυωνμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής της διέδρης γωνίας 360° . Παρατηρούμε πως τα πολυώνυμα τέταρτου και πέμπτου βαθμού, εμφανίζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της διέδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



σχήμα 58: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος 360°. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

5.5.3 καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στους οποίους ο συσχετισμός περιλαμβάνεται μέσω της θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά.

5.5.3.1 αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι σχεδόν αρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

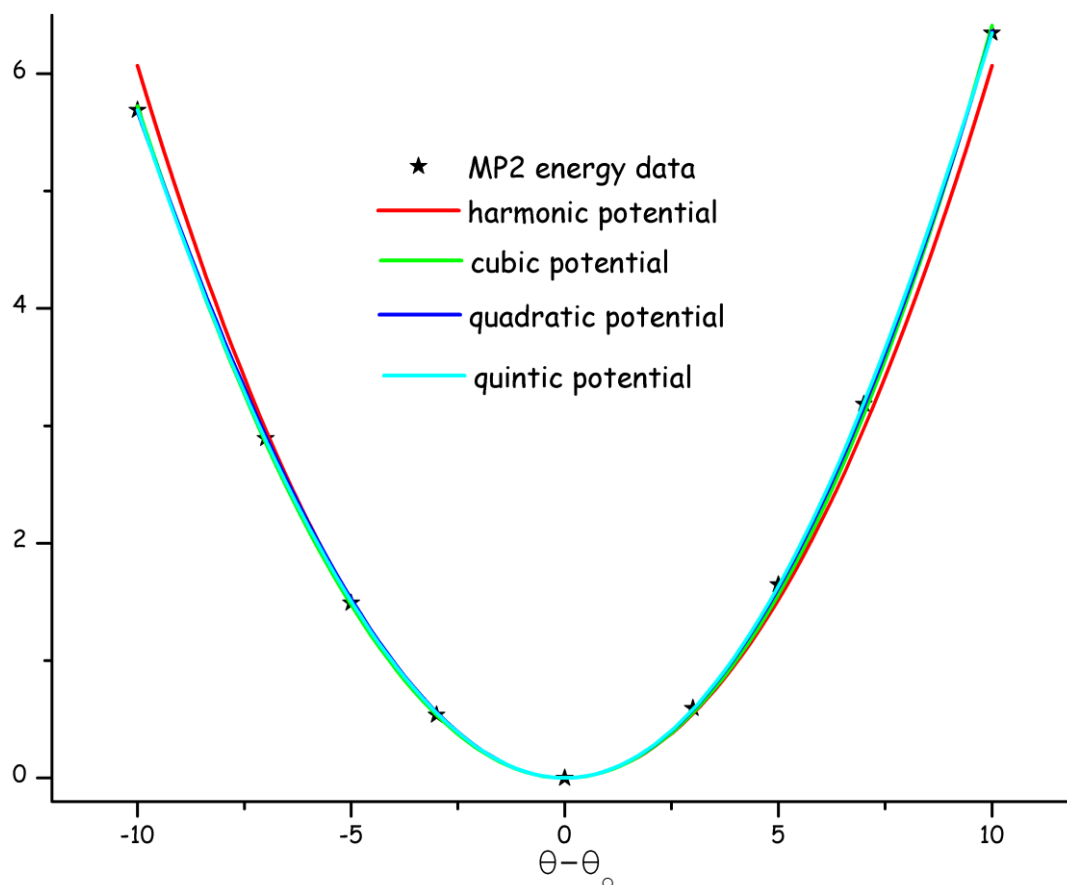
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (66)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 112.10^\circ$ και οι συντελεστές k_{osio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{osio}^2	k_{osio}^3	k_{osio}^4	k_{osio}^5
2	0.06066			
3	0.06066	3.42661E-4		
4	0.06369	3.42661E-4	-3.49896E-5	
5	0.06369	5.75082E-4	-3.49896E-5	-2.48267E-6

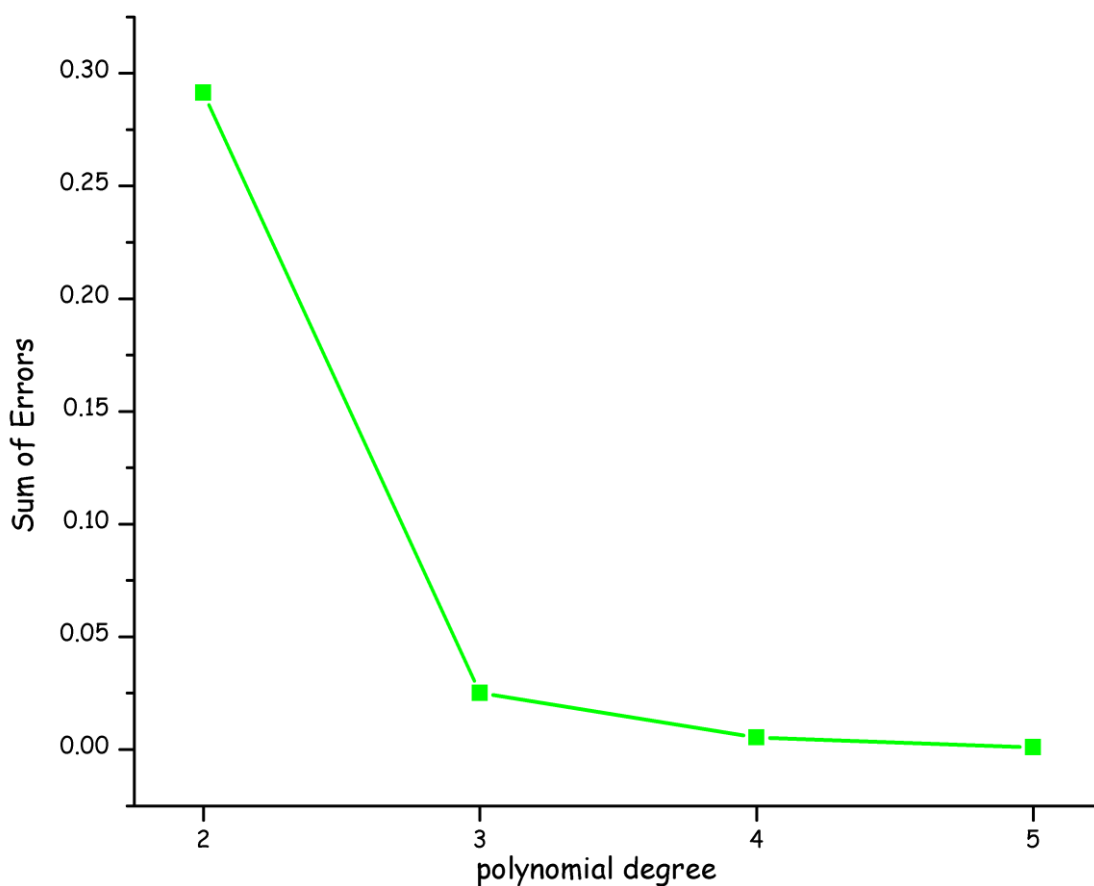
πίνακας 12: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 59 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα Η οπτική επισκόπηση δεν είναι ικανή να υποδείξει ποιο από τα πολυώνυμα είναι η καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών μας.



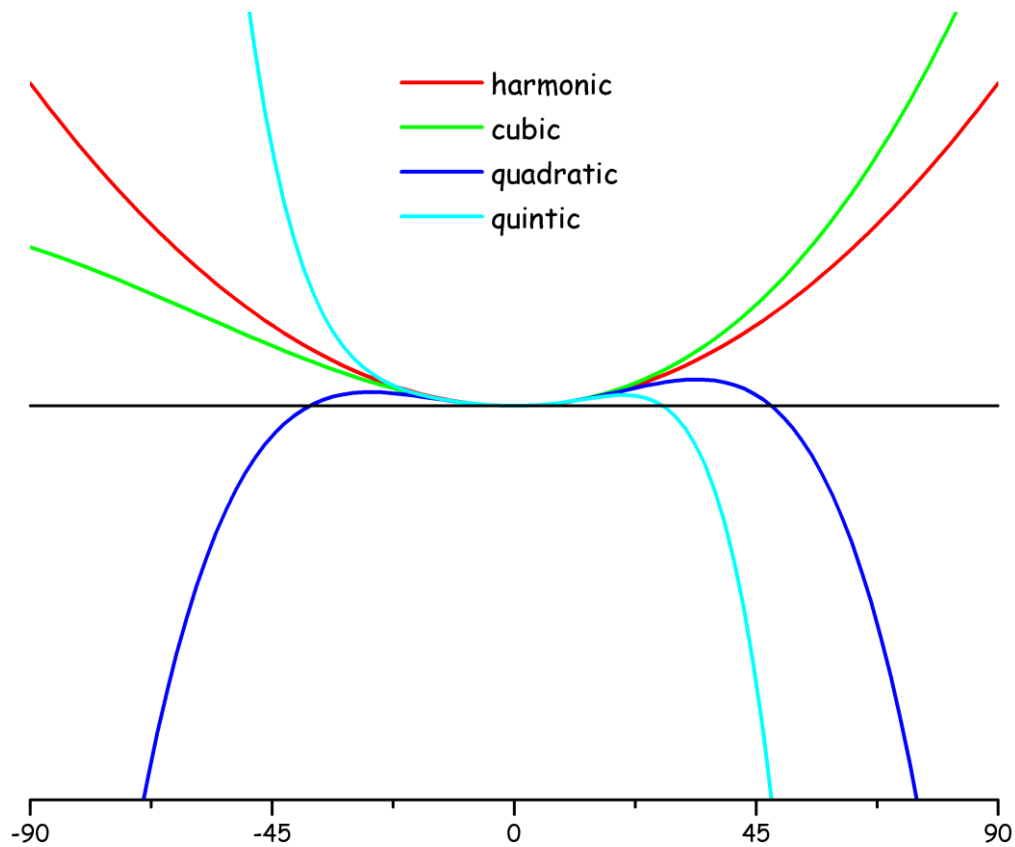
σχήμα 59: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 60 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 60: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει το εύρος $[-10^\circ, 10^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 61 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά που προσδιορίσαμε για εύρος μεταβολής της δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως τα πολυωνυμικά δυναμικά τέταρτου και πέμπτου βαθμού εμφανίζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της δίδερης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου.



σχήμα 61: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος [-90°, 90°]. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

5.5.3.2 αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ισχυρά αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

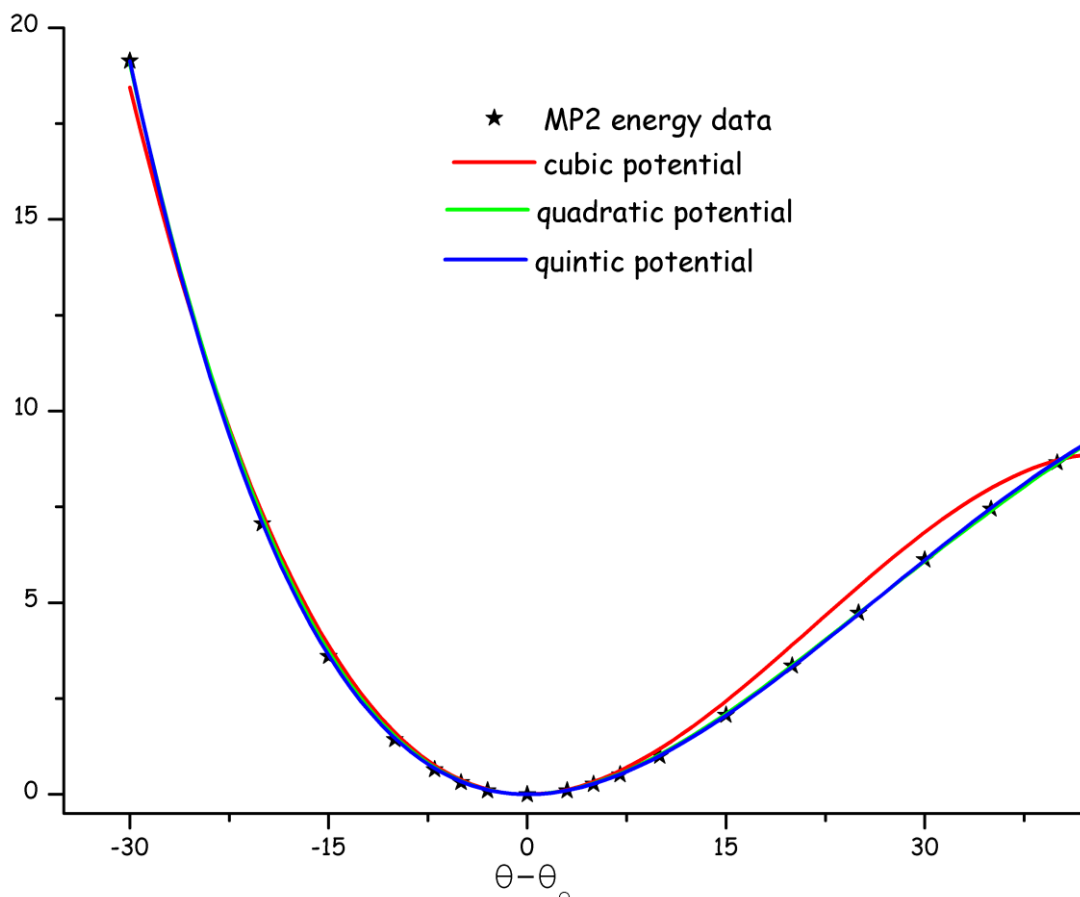
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\theta_{ijk} - \theta_o)^n \quad (67)$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\theta_o = 132.49^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosi}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{max}	k_{siosi}^2	k_{siosi}^3	k_{siosi}^4	k_{siosi}^5
3	0.01405	-2.14951E-4		
4	0.01263	-2.40338E-4	1.48634E-6	
5	0.01217	-2.28563E-4	2.05847E-6	-1.38918E-8

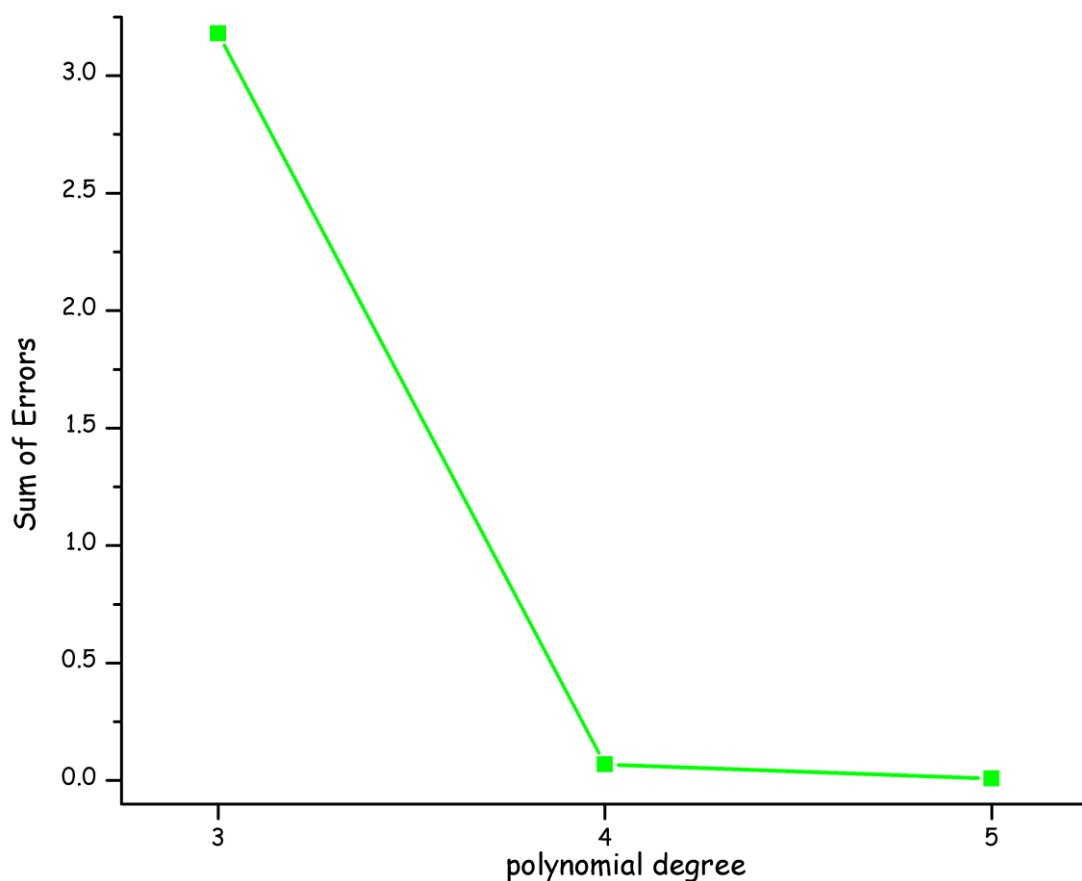
πίνακας 13: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 62 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως το πολυώνυμο τρίτου βαθμού παρουσιάζει συμπεριφορά που αποκλίνει από τα «πειραματικά σημεία» για μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου μεγαλύτερη των 10° .



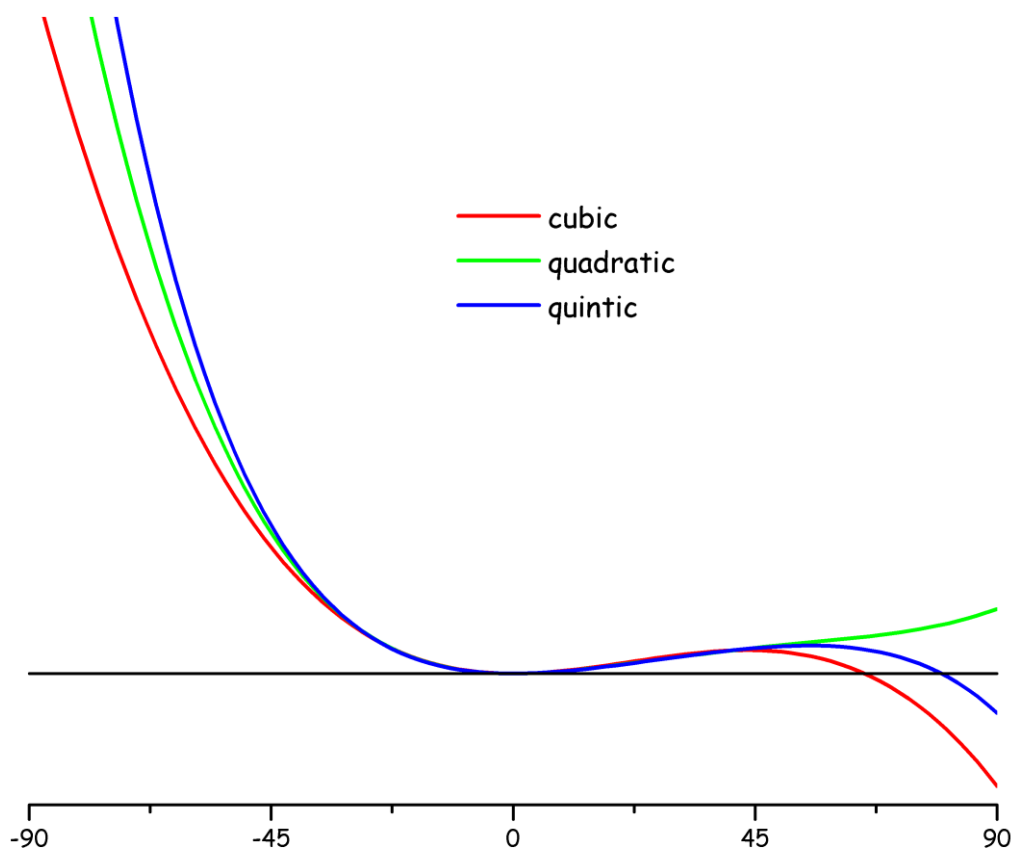
σχήμα 62: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 63 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη.



σχήμα 63: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος $[-30^\circ, 45^\circ]$. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους. Στο σχήμα 64 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου $[-90^\circ, 90^\circ]$. Παρατηρούμε πως η αποκλίνουσα συμπεριφορά του πολυώνυμου τρίτου βαθμού μεγενθύνεται αυξανόμενης της γωνίας δεσμών και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, και το πολυώνυμο τέταρτου βαθμού εμφανίζει αποκλίνουσα συμπεριφορά.



σχήμα 64: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

5.5.3.3 αλληλεπίδραση στρέψης διέδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Η αλληλεπίδραση αυτή εμφανίζει δύο ελάχιστα σε απόσταση 30° . Οι πολυωνυμικές μορφές δεν είναι δυνατόν να περιγράψουν καμπύλες με διπλά ελάχιστα εάν απαιτείται ο βαθμός τους να περιοριστεί σε υπολογιστικά αποδεκτά όρια. Παρόλα αυτά, εάν χρησιμοποιήσουμε πολυώνυμο της μορφής:

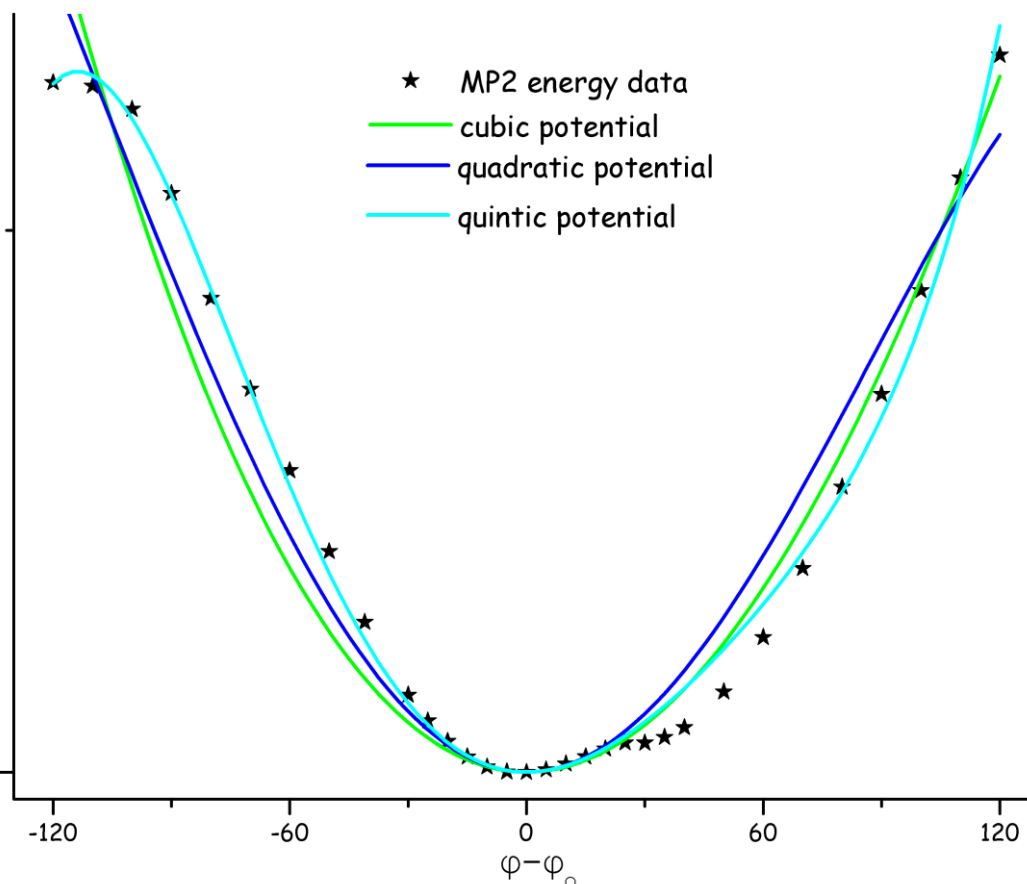
$$V = \sum_n k_{ijk}^n (\varphi_{ijk} - \varphi_o)^n \tag{68}$$

η τιμή ισορροπίας είναι $\varphi_o = 158.75^\circ$ και οι συντελεστές k_{siosio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{siosio}^2	k_{siosio}^3	k_{siosio}^4	k_{siosio}^5
3	9.94763E-4	-8.54787E-7		
4	0.00124	-8.55451E-7	-2.24251E-8	
5	0.00125	-6.83298E-6	-2.25925E-8	4.9592E-10

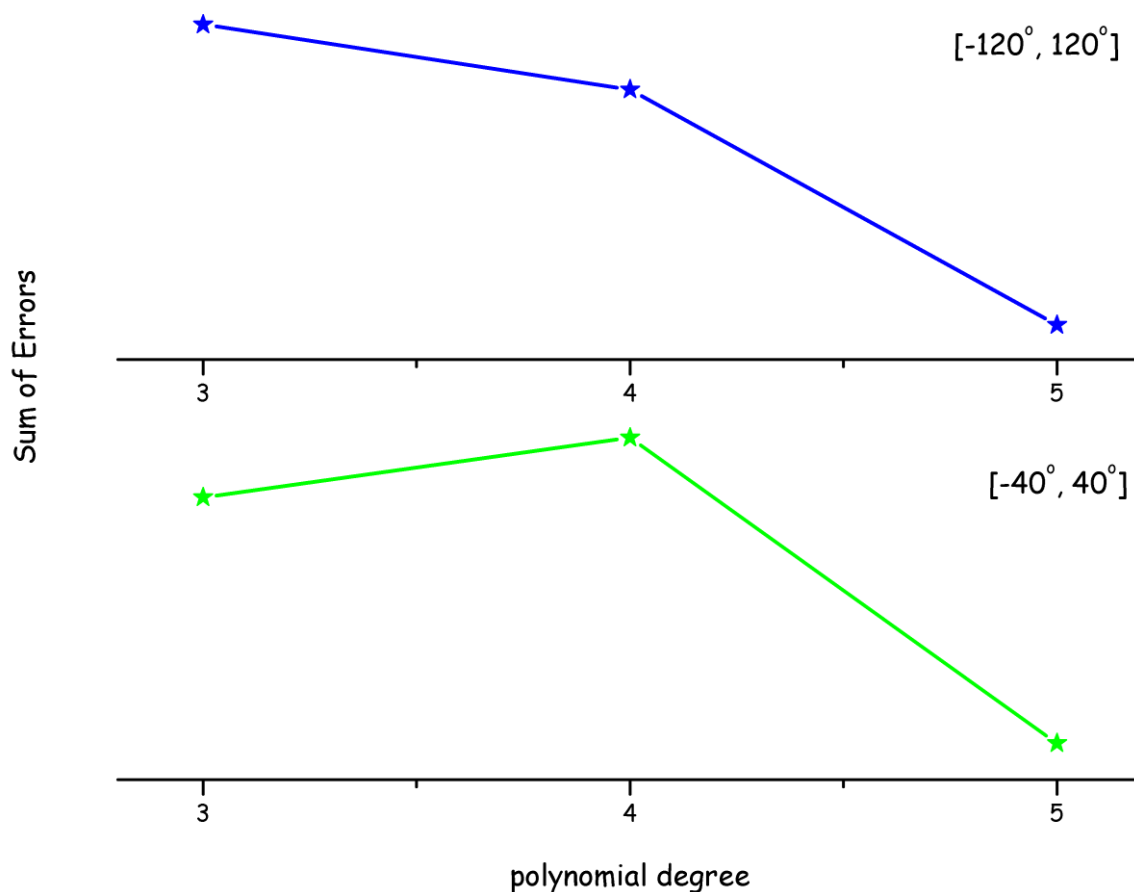
πίνακας 14: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 65 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» για τιμές της διεδρης γωνίας $[-120^\circ, 120^\circ]$ καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται για τα σημεία αυτά από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση αρκεί για να δούμε πως καμία από τις τρεις καμπύλες δεν παρέχει ικανοποιητική περιγραφή, και μόνο το πολυώνυμο 5^{ου} βαθμού προσεγγίζει κάπως τα πειραματικά σημεία.



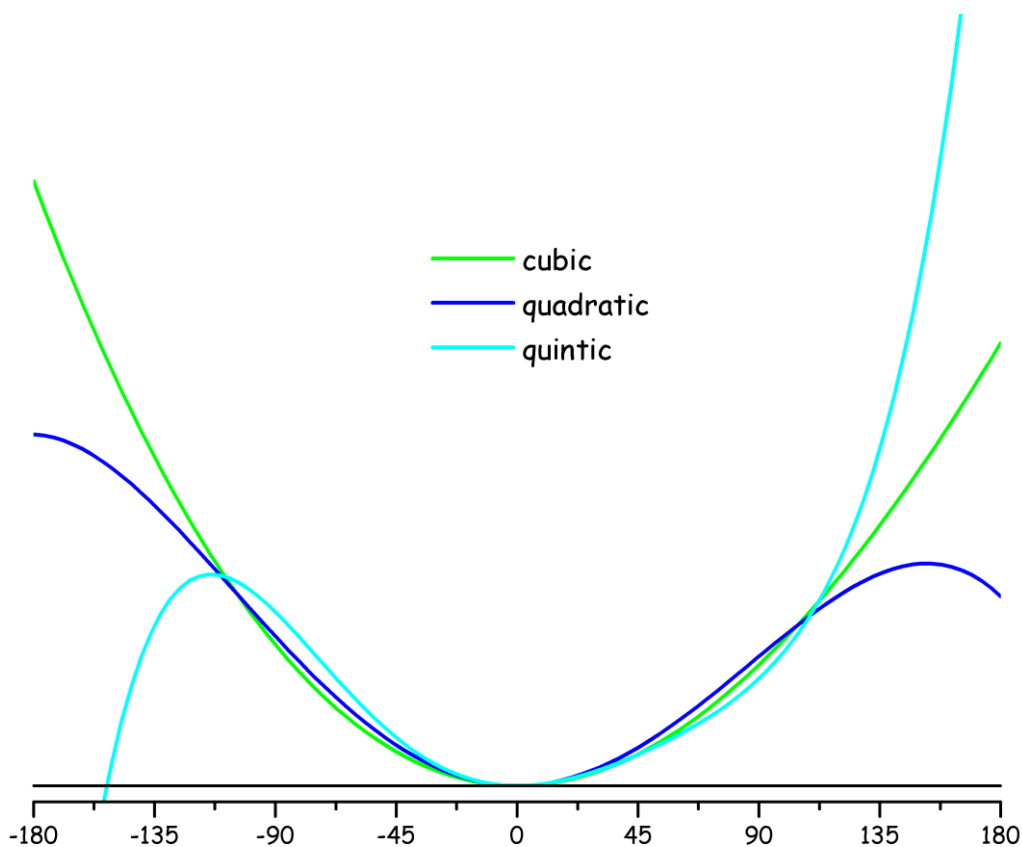
σχήμα 65: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 66 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{-40^\circ}^{40^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ και $\sum_{-120^\circ}^{120^\circ} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως εάν περιορίσουμε τη μελέτη μας κοντά στο σημείο ισορροπίας (εύρος μεταβολής $[-40^\circ, 40^\circ]$) καλύτερη περιγραφή μας παρέχει το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού. Το ίδιο ισχύει και για γωνίες σε όλο το εύρος της μελέτης μας.



σχήμα 66: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.

Η μεταβολή της διεδρής γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος $[-120^\circ, 120^\circ]$. Εάν επεκτείνουμε το εύρος μεταβολής της διεδρής γωνίας σε $[-180^\circ, 180^\circ]$, στο σχήμα 67 παρατηρούμε πως τα πολυώνυμα τέταρτου και πέμπτου βαθμού παρουσιάζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης εάν δεν τεθεί σχετικός περιορισμός στη μεταβολή της διεδρής γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



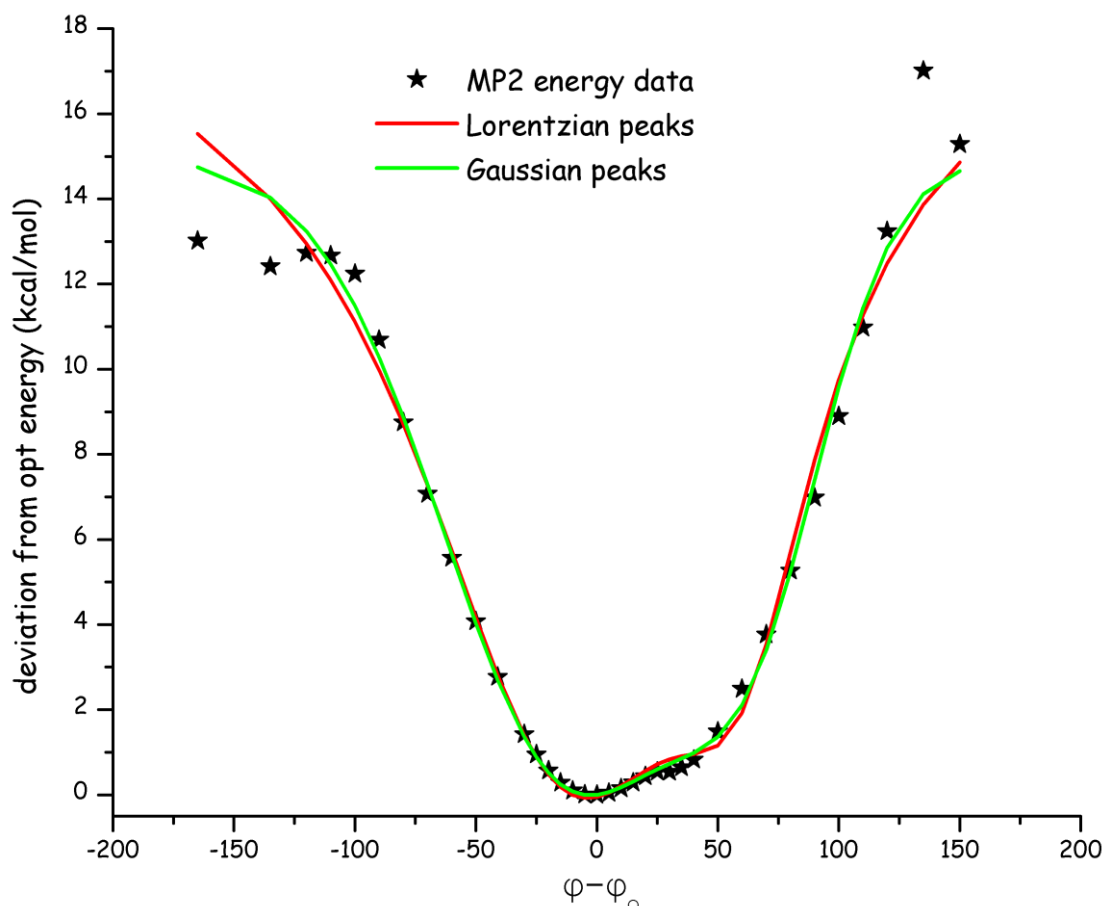
σχήμα 67: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-180^\circ, 180^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Παρόλα αυτά, δεν πρέπει να ξεχνάμε πως η αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου παρουσιάζει δύο ελάχιστα. Μπορούμε λοιπόν να χρησιμοποιήσουμε άθροισμα από δύο κορυφές Lorentz ή Gauss. Οι κορυφές αυτές δίνονται από εκφράσεις της μορφής:

Gaussian peak
$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp^{-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (69)$$

Lorentzian peak
$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (70)$$

Από το σχήμα 68 είναι άμεσα εμφανές πόσο καλύτερη περιγραφή παρέχουν οι κορυφές αυτές σε σχέση με τα πολυωνυμικά δυναμικά. Παρόλα αυτά, η μαθηματική έκφραση είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί.



σχήμα 68: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με κορυφές Lorentz και Gauss. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/cc-pVDZ

5.6 παραμετροποίηση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων - αξιολόγηση

Για να αξιολογήσουμε την καταλληλότητα κάθε επιλεγμένης συναρτησιακής μορφής για την περιγραφή μιας αλληλεπίδρασης:

- εξετάσαμε **οπτικά** την ικανότητα της καμπύλης που προκύπτει από την επιλεγμένη συναρτησιακή μορφή να περιγράψει τα πειραματικά σημεία που προσδιορίσαμε στους υπολογισμούς μας
- εξετάσαμε **ποσοτικά** την ικανότητα της καμπύλης που προκύπτει από την επιλεγμένη συναρτησιακή μορφή να περιγράψει τα πειραματικά σημεία που προσδιορίσαμε στους υπολογισμούς μας υπολογίζοντας το άθροισμα των τετραγωνικών αποκλίσεων μεταξύ της καμπύλης και των πειραματικών σημείων
- εξετάσαμε **οπτικά** την καμπύλη που προκύπτει από την επιλεγμένη συναρτησιακή μορφή στο εύρος της δυνατής μεταβολής της εκάστοτε αλληλεπίδρασης για ύπαρξη μη ομαλής συμπεριφοράς

Τα τρία αυτά κριτήρια αξιολόγησης δεν είναι ισοδύναμα. Το πρώτο χρησιμοποιείται για να **απορρίψει** μία συναρτησιακή μορφή: εάν μία από αυτές, κατά την οπτική επισκόπηση, εμφανίζει μεγάλη απόκλιση²⁰ από τα πειραματικά σημεία που προσδιορίστηκαν από τους υπολογισμούς μας τότε δεν είναι σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί. Από την άλλη, κατά την ποσοτικοποίηση της οπτικής επισκόπησης, οι επιλεγμένες συναρτησιακές μορφές κατατάσσονται στην πραγματικότητα σε μία «**σειρά προτίμησης**» όπου «καλύτερη» είναι αυτή για την οποία το άθροισμα των τετραγωνικών αποκλίσεων λαμβάνει την ελάχιστη (σχετικά με τις υπόλοιπες) τιμή αλλά σε κάθε περίπτωση καμία από τις συναρτησιακές μορφές αυτές δεν είναι ανάγκη να απορριφθεί εάν δεν συντρέχει και άλλος λόγος. Τέλος, το τρίτο κριτήριο πρέπει να αξιολογηθεί στο πλαίσιο των τεχνητών περιορισμών που (πιθανόν) απαιτείται να τεθούν στην επιλεγμένη συναρτησιακή μορφή ούτως ώστε να μην εμφανίζει αποκλίνουσα συμπεριφορά σε τιμές της χαρακτηριστικής αλληλεπίδρασης που δεν λήφθηκαν υπόψη κατά τον προσδιορισμό της²¹ (και άρα δεν μπορούν να αξιολογηθούν με τη χρήση των δύο πρώτων κριτηρίων).

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρατίθενται οι βαθμοί των πολυωνυμικών δυναμικών που κρίνονται κατάλληλοι με βάση τα παραπάνω οπτικά κριτήρια για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου (πίνακας 15), πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (πίνακας 16) και οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (πίνακας 17) καθώς και η «σειρά προτίμησης» με βάση το ποσοτικό κριτήριο.

Από τους πίνακες 15, 16 και 17 βλέπουμε πως, ο βαθμός του πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή κάθε αλληλεπίδρασης δεν εξαρτάται (απόλυτα) από την μέθοδο που χρησιμοποιήσαμε για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης. Δεν ισχύει το ίδιο και για τις παραμέτρους.

²⁰ Για παράδειγμα το πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού στο σχήμα 47

²¹ Για παράδειγμα το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού στο σχήμα 49 εμφανίζει χαρακτηριστικά άπωσης για κάποιες τιμές της γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.

δεσμικές αλληλεπιδράσεις

		HF	DFT	MP2
Οπτική επισκόπηση	προσδιορισμένα σημεία	2 ^{ου} έως 5 ^{ου} βαθμού	2 ^{ου} έως 5 ^{ου} βαθμού	2 ^{ου} έως 5 ^{ου} βαθμού
	εύρος μεταβολής της αλληλεπίδρασης	2 ^{ου} και 3 ^{ου} βαθμού	2 ^{ου} και 3 ^{ου} βαθμού	2 ^{ου} και 3 ^{ου} βαθμού
Ποσοτική επισκόπηση		2 ^{ου} >3 ^{ου} >4 ^{ου} ≈ 5 ^{ου}	2 ^{ου} >3 ^{ου} >4 ^{ου} > 5 ^{ου}	2 ^{ου} >3 ^{ου} >4 ^{ου} ≈ 5 ^{ου}

πίνακας 15: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.

		HF	DFT	MP2
Οπτική επισκόπηση	προσδιορισμένα σημεία	4 ^{ου} και 5 ^{ου} βαθμού	4 ^{ου} και 5 ^{ου} βαθμού	4 ^{ου} και 5 ^{ου} βαθμού
	εύρος μεταβολής της αλληλεπίδρασης	4 ^{ου} και 5 ^{ου} βαθμού	5 ^{ου} βαθμού	3 ^{ου} βαθμού
Ποσοτική επισκόπηση		3 ^{ου} >4 ^{ου} ≈ 5 ^{ου}	3 ^{ου} >4 ^{ου} > 5 ^{ου}	3 ^{ου} >4 ^{ου} ≈ 5 ^{ου}

πίνακας 16: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.

		HF	DFT	MP2
Οπτική επισκόπηση	προσδιορισμένα σημεία	5 ^{ου} βαθμού	5 ^{ου} βαθμού	5 ^{ου} βαθμού
	εύρος μεταβολής της αλληλεπίδρασης	2 ^{ου} και 3 ^{ου} βαθμού	2 ^{ου} και 3 ^{ου} βαθμού	3 ^{ου} βαθμού
Ποσοτική επισκόπηση		2 ^{ου} ≈ 3 ^{ου} >5 ^{ου} > 4 ^{ου} [-120°, 120°] 2 ^{ου} ≈ 3 ^{ου} >4 ^{ου} > 5 ^{ου} [-40°, 40°]	2 ^{ου} ≈ 3 ^{ου} >4 ^{ου} > 5 ^{ου}	3 ^{ου} >4 ^{ου} > 5 ^{ου} [-120°, 120°] 4 ^{ου} >3 ^{ου} > 5 ^{ου} [-40°, 40°]

πίνακας 17: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.

Κάθε κριτήριο μπορεί να προκρίνει διαφορετικό βαθμό πολυωνύμου ως τον ιδανικότερο. Χρειάζεται λοιπόν να ορίσουμε μία σχετική βαρύτητα μεταξύ των κριτηρίων αυτών για να μπορέσουμε να κάνουμε την τελική επιλογή της συναρτησιακής μορφής που θα χρησιμοποιήσουμε. Σε κάθε περίπτωση, προσπαθούμε να συνδυάσουμε τα δύο οπτικά κριτήρια ούτως ώστε και να αποφύγουμε την εισαγωγή τεχνητών περιορισμών αλλά και η καμπύλη να προσεγγίζει κατά το δυνατόν την συμπεριφορά των πειραματικών σημείων. Κατόπιν, χρησιμοποιούμε το ποσοτικό κριτήριο για να κάνουμε την τελική μας επιλογή. Ένας επιπλέον παράγοντας που πρέπει να λάβουμε υπόψη μας είναι πως καθώς αυξάνεται ο βαθμός του πολυωνύμου που θα χρησιμοποιήσουμε για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης αυξάνεται αντίστοιχα και το υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης μας.

5.6.1 αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Στην αλληλεπίδραση αυτή συνδυάζοντας τα δύο οπτικά κριτήρια περιορίζουμε την επιλογή μας μεταξύ των πολυωνύμων 2^{ου} ή 3^{ου} βαθμού. Εάν λάβουμε υπόψη μας το ποσοτικό κριτήριο, η χρήση του πολυωνύμου 3^{ου} βαθμού παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα σε σχέση με το πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού. Συνεπώς, για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου θα επιλέξουμε το πολυώνυμο 3^{ου} βαθμού.

5.6.2 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Στην αλληλεπίδραση αυτή ο συνδυασμός των δύο οπτικών κριτηρίων οδηγεί σε διαφορετικά συμπεράσματα ανάλογα με την επιλεγμένη μέθοδο: στην περίπτωση της DFT το πολυώνυμο 5^{ου} βαθμού εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά, στην περίπτωση της HF μας επιτρέπει να περιορίσουμε τις επιλογές μας μεταξύ των πολυωνύμων 4^{ου} και 5^{ου} βαθμού ενώ στην περίπτωση της MP2 δεν οδηγεί σε κάποιο χρήσιμο συμπέρασμα. Εάν λάβουμε υπόψη μας το ποσοτικό κριτήριο, η χρήση του πολυωνύμου 5^{ου} βαθμού σε σχέση με το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού δεν βελτιώνει αισθητά το σχετικό σφάλμα. Συνεπώς, για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου θα επιλέξουμε το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού αλλά θα πρέπει (εφόσον προσδιοριστούν και οι σχετικές αριθμητικές παράμετροι) να εξετάσουμε το ενδεχόμενο να θέσουμε και τεχνητούς περιορισμούς για την αποφυγή της αποκλίνουσας συμπεριφοράς.

5.6.3 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Στην αλληλεπίδραση αυτή, ο συνδυασμός των δύο οπτικών κριτηρίων δεν οδηγεί σε κάποιο χρήσιμο συμπέρασμα: το πολυώνυμο 5^{ου} βαθμού εμφανίζει καλύτερη περιγραφή στα προσδιορισμένα σημεία αλλά στο πλήρες δυνατό εύρος μεταβολής της αλληλεπίδρασης τα πολυώνυμα 4^{ου} και 5^{ου} βαθμού εμφανίζουν αποκλίνουσα συμπεριφορά αφήνοντας ως μόνες δυνατές επιλογές τα πολυώνυμα 2^{ου} και 3^{ου} βαθμού. Από την άλλη, το δυναμικό όπως προσδιορίζεται από τους υπολογισμούς μας είναι σε κάθε περίπτωση μη αρμονικό (και συνεπώς το πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού είναι σαφώς κακή επιλογή). Εάν λάβουμε υπόψη μας το ποσοτικό κριτήριο, γίνεται εμφανές η χρήση του πολυωνύμου 5^{ου} βαθμού σε σχέση με το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού βελτιώνει αισθητά το σχετικό σφάλμα. Συνεπώς, για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου θα επιλέξουμε το πολυώνυμο 5^{ου} βαθμού αλλά θα πρέπει (εφόσον προσδιοριστούν και οι σχετικές αριθμητικές παράμετροι) να εξετάσουμε το ενδεχόμενο να θέσουμε και τεχνητούς περιορισμούς για την αποφυγή της αποκλίνουσας συμπεριφοράς.

6 μή δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Ως μη δεσμικές ορίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια ή ατόμων που δεν συνδέονται με δεσμική αλληλεπίδραση.

Στα δυναμικά, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (δύναμη Coulomb) και στις δυνάμεις Van der Waals. Ο ορισμός της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης είναι απλός: πρόκειται για αλληλεπίδραση που οφείλεται στην άνιση κατανομή φορτίου σε ένα μόριο. Όσον αφορά στον ορισμό της αλληλεπίδρασης Van der Waals υπάρχει μία σχετική σύγχυση - τρεις είναι οι ορισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

1. Η αλληλεπίδραση Van der Waals αποτελείται από την αλληλεπίδραση διασποράς (London)
2. Η αλληλεπίδραση van der Waals περιλαμβάνει όλες τις ελκτικές και τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων.
3. Η αλληλεπίδραση van der Waals αποτελείται από όλες εκείνες τις αλληλεπιδράσεις που δεν είναι ξεκάθαρα ηλεκτροστατικές.

Στην περίπτωση ενός υλικού που δημιουργεί δίκτυα - όπως η silica - ελλείπει ανεξάρτητων ατόμων ή μορίων, ως μη δεσμικές θεωρούμε τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε άτομα που απέχουν μεταξύ τους περισσότερο από τρεις δεσμούς.

Αφού το υλικό μας αποτελείται από άτομα πυριτίου και οξυγόνου, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που έχουμε να εξετάσουμε είναι οι εξής: πυριτίου-πυριτίου, οξυγόνου-οξυγόνου και πυριτίου-οξυγόνου.

6.1 μελέτη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Όπως και για στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, η περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων γίνεται μέσω ενός γραφήματος που δίνει την μεταβολή της ενέργειας με μία χαρακτηριστική γεωμετρική παράμετρο. Τα συστατικά στοιχεία της μελέτης είναι τα ακόλουθα:

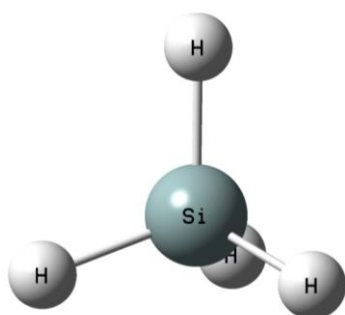
- Η δομή
- Η μεθοδολογία βάσει της οποίας δημιουργείται η καμπύλη της ενέργειας

- Η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης που θα επιλεγεί για τον υπολογισμό της ενέργειας

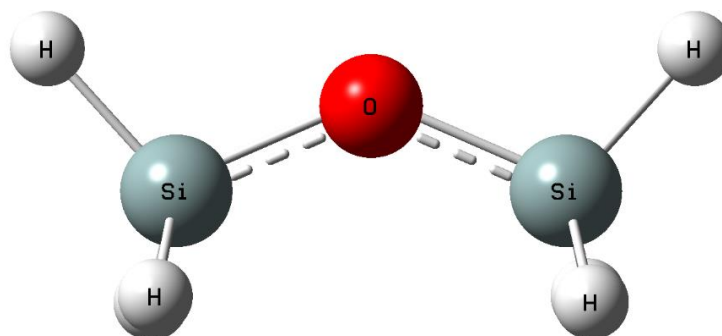
6.1.1 η δομή

Οι υφιστάμενοι υπολογιστικοί περιορισμοί των *ab initio* κβαντομηχανικών υπολογισμών, δεν μας επιτρέπουν να χρησιμοποιήσουμε μία δομή που να αποτελεί εκτεταμένο τμήμα του δικτύου που δημιουργεί η *silica*. Αντ' αυτού, χρειάζεται να περιοριστούμε σε μικρά τμήματα του, που να ενσωματώνουν κατά το δυνατόν εκείνα τα δομικά χαρακτηριστικά που είναι σημαντικά στο υλικό μας.

Για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου, θα χρησιμοποιήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από δύο δομές SiH_4 (σχήμα 69), όπου στην κάθε μία το πυρίτιο δημιουργεί τέσσερις δεσμούς σε τετραεδρική διάταξη.



σχήμα 69: δομή SiH_4 . Το πυρίτιο στο κέντρο είναι συνδεδεμένο τετραεδρικά με τέσσερα άτομα υδρογόνου.



σχήμα 70: δομή $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$. Το οξυγόνο στο κέντρο είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα πυριτίου, ενώ τα δύο πυρίτια είναι τετραεδρικά συνδεδεμένα με το οξυγόνο και τρία άτομα υδρογόνου.

Για την μελέτη της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-οξυγόνου θα χρησιμοποιήσουμε δύο δομές $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ (σχήμα 70) όπου το οξυγόνο δημιουργεί δεσμούς με δύο πυρίτια και κάθε πυρίτιο δημιουργεί τέσσερις δεσμούς (έναν με άτομο οξυγόνου και τρεις με άτομα υδρογόνου).

Τέλος, για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου, θα χρησιμοποιήσουμε μία δομή SiH_4 και μία $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$.

6.1.2 η μεθοδολογία

Κατά την μελέτη κάθε μη δεσμικής αλληλεπίδρασης μετράμε την μεταβολή της ενέργειας του συστήματός μας με την αντίστοιχη χαρακτηριστική απόσταση μέχρι την απόσταση εκείνη όπου πλέον η αλληλεπίδραση αυτή θεωρείται αμελητέα, δηλαδή

$$E_{(\text{μη δεσμικής αλληλεπίδρασης})_{r=d}} = E_{(\text{συστήματος})_{r=d}} - E_{(\text{συστήματος})_{r=\infty}} \quad (71)$$

όπου:

- r είναι η χαρακτηριστική απόσταση (η απόσταση μεταξύ των δύο πυριτίων για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου, η απόσταση μεταξύ των δύο οξυγόνων για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου, η απόσταση μεταξύ του πυριτίου του SiH_4 και του οξυγόνου της $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου)
- $E_{(\text{μη δεσμικής αλληλεπίδρασης})_{r=d}}$ είναι η ζητούμενη ενέργεια μη δεσμικής αλληλεπίδρασης στην απόσταση $r = d$
- $E_{(\text{συστήματος})_{r=d}}$ είναι η ενέργεια του συστήματος των δύο δομών στην απόσταση $r = d$ και
- $E_{(\text{συστήματος})_{r=\infty}}$ είναι η ενέργεια του συστήματος των δύο δομών σε απόσταση τέτοια όπου θεωρούμε πως δεν υπάρχει πλέον αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

6.1.2.1 το σφάλμα υπέρθεσης του συνόλου βάσης

Η παραπάνω θεώρηση της ενέργειας του συστήματος των δύο δομών εμπεριέχει μία βασική πηγή σφάλματος, που αποκαλείται σφάλμα υπέρθεσης του συνόλου βάσης (**B SSE - Basis Set Superposition Error**) και η οποία συνοψίζεται στα ακόλουθα: Όταν οι δύο δομές είναι σε μεγάλη απόσταση, η περιγραφή της κάθε μίας δεν επηρεάζεται (δεν βελτιώνεται) από το σύνολο βάσης της άλλης. Όσο όμως αυτές πλησιάζουν, η περιγραφή του συστήματος των δύο δομών (και έτσι η ενέργειά του) επηρεάζεται από το γεγονός πως το σύνολο βάσης της μίας δομής εξαπλώνεται χωρικά μέχρι το σημείο όπου βρίσκεται η άλλη δομή. Έτσι, ανάλογα με την απόσταση των δύο δομών αναπτύσσουμε κάθε φορά πάνω σε διαφορετικά σύνολα βάσης. Όταν οι δύο δομές βρίσκονται κοντά, το σύνολο βάσης γίνεται τεχνητά μεγαλύτερο με συνέπεια, σύμφωνα με την αρχή των μεταβολών, η ενέργεια που υπολογίζουμε να τροποποιείται. Αυτή η τεχνητή μεταβολή της ενέργειας ονομάζεται B SSE.

Ο πλέον προφανής τρόπος για να εξαλειφθεί το σφάλμα αυτό είναι να χρησιμοποιήσουμε ακριβείς κυματοσυναρτήσεις για να μην έχουμε το πρόβλημα του τερματισμού του συνόλου βάσης. Προφανώς από υπολογιστικής σκοπιάς είναι αδύνατον να χρησιμοποιήσουμε μία άπειρη βάση. Σαφώς πιο πρακτικό είναι να κάνουμε διορθώσεις στην μεθοδολογία που εφαρμόζουμε για να μπορέσουμε να πάρουμε ενέργειες ή ενεργειακές υπερ-επιφάνειες ελεύθερες από το B SSE είτε εκ των προτέρων (a-priori) είτε εκ των υστέρων (a-posteriori).

εκ των προτέρων μέθοδοι διόρθωσης του BSSE

Στις *a-priori* μεθόδους προσπαθούμε να εξαλείψουμε το BSSE κατά την διάρκεια του υπολογισμού της ενέργειας του συστήματος επιβάλλοντας περιορισμούς στα μοριακά τροχιακά.

Παράδειγμα *a-priori* μεθόδου είναι η **CHA (Chemical Hamiltonian Approach)**^[59]. Σε αυτήν, εφαρμόζονται τεχνικές δεύτερης κβάντωσης στο επίπεδο SCF για να χωριστεί η Χαμιλτονιανή στο άθροισμα από την μία των διαμοριακών τελεστών και από την άλλη των ενδομοριακών τελεστών. Το BSSE αφαιρείται προβάλλοντας όλους τους διαμοριακούς όρους στον υπόχωρο που ορίζεται από το σύνολο βάσης της αντίστοιχης δομής του συστήματος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μία περιγραφή στην οποία το BSSE έχει εξαλειφθεί σύμφωνα με τις δομές που έχουν οριστεί. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε HF, DFT, MP2 και CI υπολογισμούς. Στα μειονεκτήματά της περιλαμβάνονται ότι η ελεύθερη από το BSSE Χαμιλτονιανή δεν είναι Ερμιτιανή και ότι η ενέργεια πρέπει να υπολογιστεί από Χαμιλτονιανή διαφορετική από την αρχική.

Στο επίπεδο του συσχετισμού ηλεκτρονίων έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που αναφέρονται ως τοπικού συσχετισμού. Σε αυτές, τα κατειλημμένα τροχιακά του συστήματος είναι εντοπισμένα και διατηρούνται ορθοκανονικά.

εκ των υστέρων μέθοδοι διόρθωσης του BSSE

Η πλέον απλή μέθοδος για την εκ των υστέρων διόρθωση του BSSE είναι η **CP (Counter Poise)** που στηρίζεται σε μία ιδέα των Boys και Bernardi^[60]. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, η διορθωμένη κατά CP ενέργεια ενός συστήματος που αποτελείται από δύο δομές A και B δίνεται από την

$$E^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) + \delta_{AB}^{BSSE} = E_{AB}^{AB}(AB) + [E_{AB}^A(A) - E_{AB}^{AB}(A) + E_{AB}^B(B) - E_{AB}^{AB}(B)] \quad (72)$$

όπου $E_Y^Z(X)$ είναι η ενέργεια της δομής X στην γεωμετρία Y και με σύνολο βάσης Z.

Σύμφωνα με τους Boys και Bernardi, ο υπολογισμός της ενέργειας για τις δομές A και B στην παραπάνω έκφραση γίνονται όπως ακριβώς και για την δομή AB με μόνη διαφορά ότι αλλάζουμε όλες τις παραμέτρους που δίνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων και θέτουμε τα πυρηνικά φορτία της δομής B (ή της A αντίστοιχα) ίσα με μηδέν.

Η διόρθωση δ_{AB}^{BSSE} που γίνεται στην ενέργεια έχει τις εξής ιδιότητες:

1. τείνει στο μηδέν καθώς τα σύνολα βάσης των δομών A και B πλησιάζουν την πληρότητα
2. λόγω της αρχής των μεταβολών, είναι μία ποσότητα θετικά ορισμένη (στην περίπτωση πλήρους βάσης μη αρνητική)
3. εξαρτάται από τις γεωμετρικές παραμέτρους του συστήματος AB

Η τρίτη αυτή ιδιότητα μας οδηγεί στο εξής πρόβλημα: δεν μπορούμε να αντιμετωπίσουμε τις διορθώσεις CP σαν απλές προσθετικές διορθώσεις στην ενέργεια. Το BSSE κάνει την αλληλεπίδραση του συστήματος τεχνητά πιο ελκτική και έτσι η CP θα πρέπει να κάνει το σύστημα πιο ασταθές. Συνεπώς, η απόσταση ισορροπίας ανάμεσα στις δομές A και B στο σύστημα AB αναμένεται να γίνει μεγαλύτερη εάν συμπεριλάβουμε την διόρθωση CP στην ενέργεια. Το BSSE εκτός από την τιμή της ενέργειας επηρεάζει και τις ιδιότητες που σχετίζονται με τις πρώτες και δεύτερες παραγώγους της ενέργειας (π.χ. θέση του ελαχίστου της ενεργειακής υπερεπιφάνειας του συστήματος - πρώτη παράγωγος της ενέργειας ως προς τις γεωμετρικές παραμέτρους, συχνότητες ταλάντωσης - δεύτερη παράγωγος της ενέργειας).

Η διορθωμένη για το BSSE ενεργειακή υπερεπιφάνεια του συστήματος AB περιγράφηκε παραπάνω. Η έκφραση αυτή εύκολα γενικεύεται για να δώσει τις παραγώγους ως προς τις γεωμετρικές παραμέτρους

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n E^{CP}(AB)}{\partial R^n} &= \frac{\partial^n E_{AB}^{AB}(AB)}{\partial R^n} + \frac{\partial^n \delta_{AB}^{BSSE}}{\partial R^n} = \\ &= \frac{\partial^n E_{AB}^{AB}(AB)}{\partial R^n} + \left[\frac{\partial^n E_{AB}^A(A)}{\partial R^n} - \frac{\partial^n E_{AB}^{AB}(A)}{\partial R^n} + \frac{\partial^n E_{AB}^B(B)}{\partial R^n} - \frac{\partial^n E_{AB}^{AB}(B)}{\partial R^n} \right] \end{aligned} \quad (73)$$

Έτσι, κάθε ιδιότητα που ορίζεται ως παράγωγος την ενέργειας μπορεί να διορθωθεί για το BSSE με την βοήθεια της μεθόδου CP. Δεν υπάρχει όμως τρόπος να οριστεί διόρθωση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του συστήματος AB μέσω της CP.

Αφού μπορούμε να υπολογίσουμε τις απαραίτητες παραγώγους της ενέργειας, μπορούμε να κάνουμε και βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του συστήματος η οποία θα είναι διορθωμένη σε κάθε βήμα για το BSSE (σε αντίθεση με την απλή βελτιστοποίηση και κατόπιν την διόρθωση μόνο της ενέργειας για το BSSE σε κάθε σημείο της καμπύλης). Εν γένει, η παραπάνω βελτιστοποίηση δεν δίνει μόνο διαφορετική γεωμετρική θέση του ελαχίστου αλλά επηρεάζει και άλλες μοριακές ιδιότητες όπως η μονοηλεκτρονιακή πυκνότητα, οι τιμές του ηλεκτρικού πεδίου

πάνω στους πυρήνες, τα ηλεκτροστατικά δυναμικά, οι διπολικές ροπές, οι πολωσιμότητες, IR συχνότητες και εντάσεις κ.α.

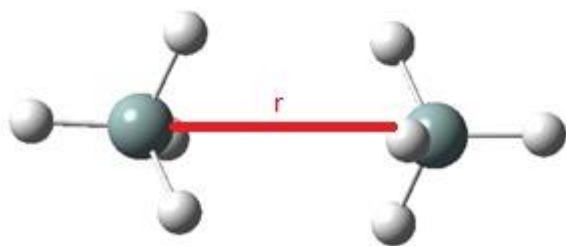
Η βελτιστοποιημένη και ταυτόχρονα διορθωμένη με την CP ενεργειακή επιφάνεια ενός συστήματος θα είναι πάντα χαμηλότερα ενεργειακά από την αντίστοιχη βελτιστοποιημένη και μετά διορθωμένη με την CP υπερεπιφάνεια. Οι δύο όμως αυτές επιφάνειες πρέπει να συγκλίνουν στο όριο HF. Στην περίπτωση της μεθόδου HF, λόγω της αρχής των μεταβολών, η διορθωμένη με την CP καμπύλη θα βρίσκεται πάντα υψηλότερα από την αντίστοιχη μη διορθωμένη. Αντίθετα, στην περίπτωση της θεωρίας διαταραχών, επειδή η αρχή των μεταβολών δεν ισχύει, οι καμπύλες αυτές μπορεί να τέμνονται. Παρόλα αυτά, σε μεγάλες αποστάσεις πρέπει να συγκλίνουν.

Στην παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο CP.

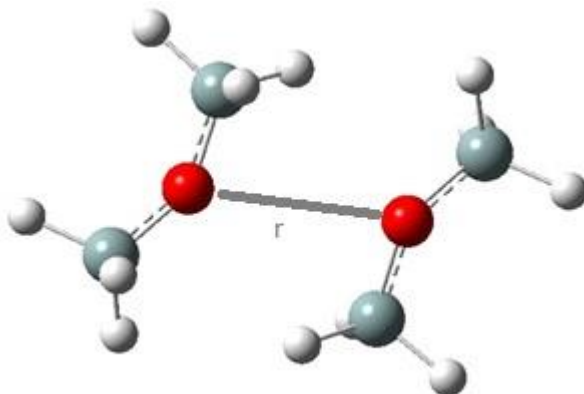
6.1.2.2 τα βήματα της μελέτης των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Τα βήματα που ακολουθήσαμε είναι τα εξής:

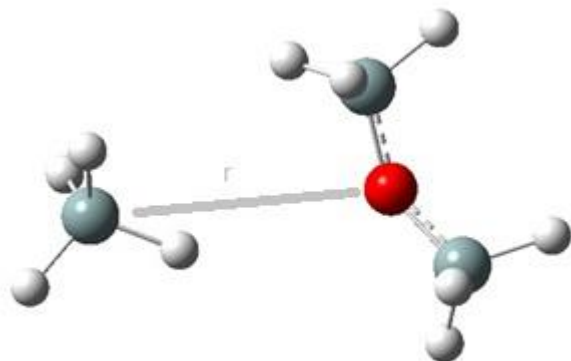
1. πλήρης βελτιστοποίηση γεωμετρίας στις δομές SiH_4 (σχήμα 69) και $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ (σχήμα 70). Οι βελτιστοποιήσεις αυτές θα μας δώσουν τις αρχικές γεωμετρίες των παραπάνω δομών που θα χρησιμοποιήσουμε στην βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των αντίστοιχων συστημάτων και θα μας δώσουν και τα μήκη δεσμών si-h και τις γωνίες h-si-h τα οποία και θα κρατήσουμε σταθερά στις βελτιστοποιήσεις του επόμενου βήματος. Η επιλογή μας να κρατήσουμε αυτούς τους βαθμούς ελευθερίας παγωμένους δεν επηρεάζει την ποιότητα των υπολογισμών μας αλλά μειώνει αισθητά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο για την σύγκλιση.
2. Δημιουργία των συστημάτων $\text{SiH}_4 \cdots \text{SiH}_4$ (σχήμα 71), $\text{H}_3\text{OSiOH}_3 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ (σχήμα 72) και $\text{SiH}_4 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ (σχήμα 73) και βελτιστοποίηση της γεωμετρίας με την χρήση της μεθόδου CP. Από το βήμα αυτό εντοπίζουμε τις θέσεις των ελαχίστων στις αντίστοιχες ενεργειακές επιφάνειες.
3. (απλός) υπολογισμός της ενέργειας (διορθωμένης για το BSSE) σε αποστάσεις γύρω από τις θέσεις των ελαχίστων που έχουμε προσδιορίσει και δημιουργία της καμπύλης την μεταβολής της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την αντίστοιχη χαρακτηριστική απόσταση r .



σχήμα 71: σύστημα $\text{SiH}_4 \cdots \text{SiH}_4$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r .



σχήμα 72: σύστημα $\text{H}_3\text{OSiOH}_3 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r .



σχήμα 73: σύστημα $\text{SiH}_4 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r .

6.1.3 η κβαντομηχανική μέθοδος/το σύνολο βάσης

Χρησιμοποιήσαμε τις μεθόδους HF, MP2 (με περιορισμένη και πλήρη συμμετοχή των τροχιακών στον διαταρακτικό υπολογισμό) και το συναρτησιακό B3LYP στην μέθοδο DFT. Με τον τρόπο αυτό μελετήσαμε την επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στις γεωμετρικές ισορροπίες των συστημάτων $\text{SiH}_4 \cdots \text{SiH}_4$, $\text{H}_3\text{OSiOH}_3 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ και $\text{SiH}_4 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ και τις καμπύλες αλληλεπίδρασης.

Από το δεύτερο βήμα της μελέτης μας, έγινε αμέσως εμφανές ότι ο συσχετισμός ηλεκτρονίων **παίζει πολύ σημαντικό ρόλο** στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Απουσία αυτού (μέθοδος HF) ή παρουσία του μέσω του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (μέθοδος DFT) δεν επιτρέπει να περιγραφεί με τέτοιον τρόπο το μη δεσμικό σύστημα ούτως ώστε να υπάρξει ελάχιστο στην ενεργειακή υπερεπιφάνειά του. Ακόμη και απούσας της διόρθωσης για το BSSE

(οπότε και οι αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται πιο ισχυρές, συνεπώς το βάθος των αντίστοιχων πηγαδιών πιο μεγάλο) δεν μπορέσαμε να εντοπίσουμε κάποιο ελάχιστο.

Στις αντίστοιχες συγκρίσεις για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις είδαμε πως ο τρόπος με τον οποίο περιλαμβάνουμε το συσχετισμό ηλεκτρονίων στους υπολογισμούς μας δεν επηρεάζει σε βαθμό πέραν του αναμενόμενου τα αποτελέσματα (μικρότερα μήκη και μεγαλύτερες γωνίες δεσμών χωρίς το συσχετισμό ηλεκτρονίων, συγκρίσιμες τιμές για το συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και την θεωρία διαταραχών). Στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις όμως, αυτό που αποτελεί έκπληξη είναι πως σε αποτυχημένη περιγραφή οδηγούμαστε είτε αγνοήσουμε το συσχετισμό ηλεκτρονίων είτε τον συμπεριλάβουμε μέσω ενός συναρτησιακού της πυκνότητας. Συνεπώς στην περίπτωση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων φανερά η μέθοδος DFT και το συναρτησιακό B3LYP αποτυγχάνουν.

Συνέπεια του ανωτέρω είναι η μελέτη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων να γίνει με την θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης περιλαμβάνοντας στον διαταρακτικό υπολογισμό του συσχετισμού είτε όλα τα τροχιακά (full core υπολογισμός) είτε μόνο τα εξωτερικά τροχιακά (frozen core υπολογισμός).

Σε συμφωνία και με τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, επιλέξαμε την οικογένεια των corellation consistent συνόλων βάσης^[53-56] και χρησιμοποιήσαμε σύνολα βάσης με μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις (εφόσον μας το επέτρεπε το μέγεθος της δομής και η κβαντομηχανική μέθοδος).

6.2 σημαντικές παράμετροι της μη δεσμικής αλληλεπίδρασης

Στην μελέτη των δεσμικών αλληλεπιδράσεων είδαμε πως κομβικής σημασίας είναι η γεωμετρία ισορροπίας $\{R_0\}$. Στην μελέτη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων κομβικής σημασίας παράμετροι είναι η απόσταση ισορροπίας r_0 μεταξύ των δύο δομών του συστήματος (που προσδιορίζεται στο δεύτερο βήμα της μελέτης από την βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του συστήματος) και το βάθος του πηγαδιού ϵ_0 (που προκύπτει στο τρίτο βήμα της μελέτης ως η διαφορά ενέργειας του συστήματος μεταξύ του ελαχίστου που προσδιορίστηκε στο δεύτερο βήμα και της ενέργειας του συστήματος σε απόσταση τέτοια που θεωρούμε πλέον την αλληλεπίδρασή τους αμελητέα, δηλαδή

$$\epsilon_0 = E_{(\text{συστήματος})_{r=r_0}} - E_{(\text{συστήματος})_{r=r_\infty}} - \delta \epsilon \text{ και σύμβολα } \epsilon \text{ και } R_m \text{ στο σχήμα 8.}$$

6.2.1 r_{∞} - απόσταση στην οποία θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα και η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 .

Σημαντική επίσης παράμετρος είναι και η απόσταση r_{∞} ή r_{∞} : η απόσταση στην οποία θεωρούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο δομών του συστήματος αμελητέα. Η επιλογή της απόστασης αυτής επηρεάζει τόσο το βάθος του πηγαδιού ϵ_0 όσο και το υπολογιστικό φορτίο κατά την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.

Η τιμή του r_{∞} επηρεάζει σημαντικά το **υπολογιστικό φορτίο** κατά την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής, επειδή ο αριθμός των ατόμων που περιλαμβάνουμε στους υπολογισμούς των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταβάλλεται με το r^3 . Ενδεικτικά, αύξηση του r_{∞} από τα 8 στα 9 Å, σε υλικό με ατομική πυκνότητα N (άτομα/Å³), αυξάνει τον αριθμό των ζευγών αλληλεπίδρασης κατά

$$\frac{1}{2} * \frac{4}{3} N \pi \Delta r [3r^2 + 3r(\Delta r) + 1] = \frac{1}{2} * \frac{868}{3} \pi N \quad (74)$$

αυξάνοντας ανάλογα την απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο.

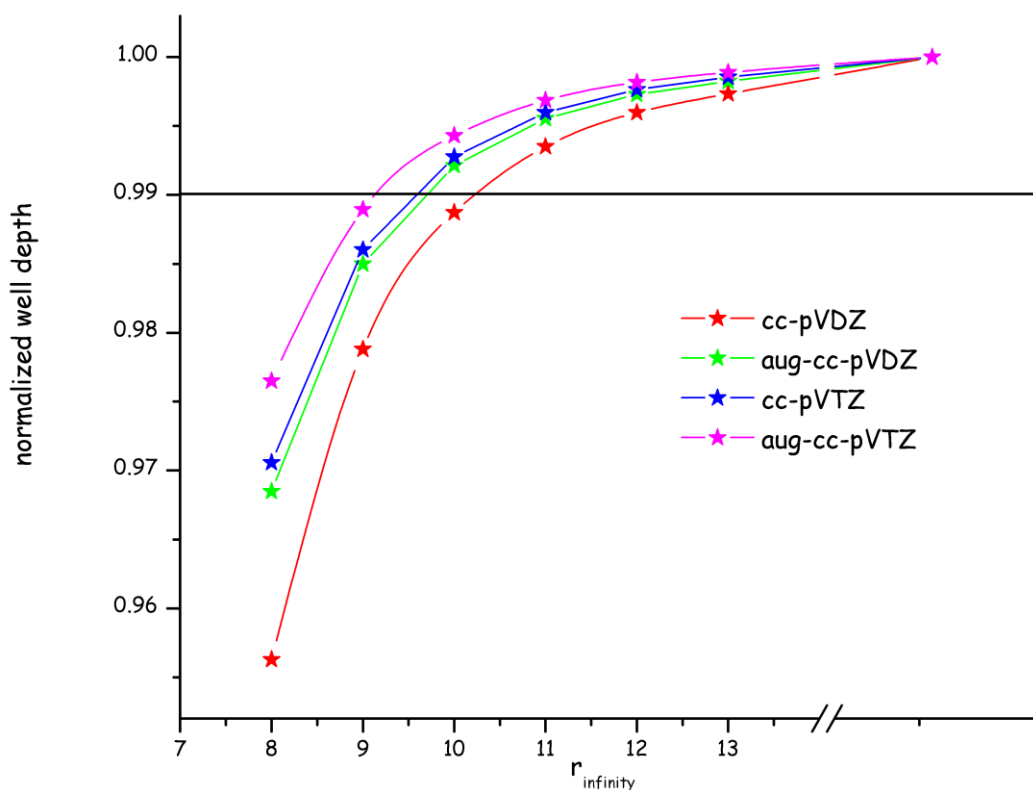
Για να υπολογίσουμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης αφαιρούμε σε κάθε σημείο της καμπύλης την αντίστοιχη τιμή της ενέργειας του συστήματος όταν οι δύο δομές βρίσκονται σε τέτοια απόσταση στην οποία θεωρούμε πως πλέον δεν αλληλεπιδρούν. Η επιλογή αυτή του r_{∞} επηρεάζει το **βάθος του πηγαδιού** ϵ_0 και συνεπώς και τις καμπύλες αλληλεπίδρασης. Στους πίνακες του παραρτήματος Γ παρατίθεται το βάθος του πηγαδιού ϵ_0 όπως αυτό διαμορφώνεται μεταβάλλοντας το r_{∞} από τα 8 έως τα 13 Å καθώς και το ϵ_0 όπως αυτό διαμορφώνεται όταν τα δύο μονομερή βρίσκονται σε (πρακτικά) άπειρη απόσταση για όλες τις αλληλεπιδράσεις.

6.2.1.1 αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου

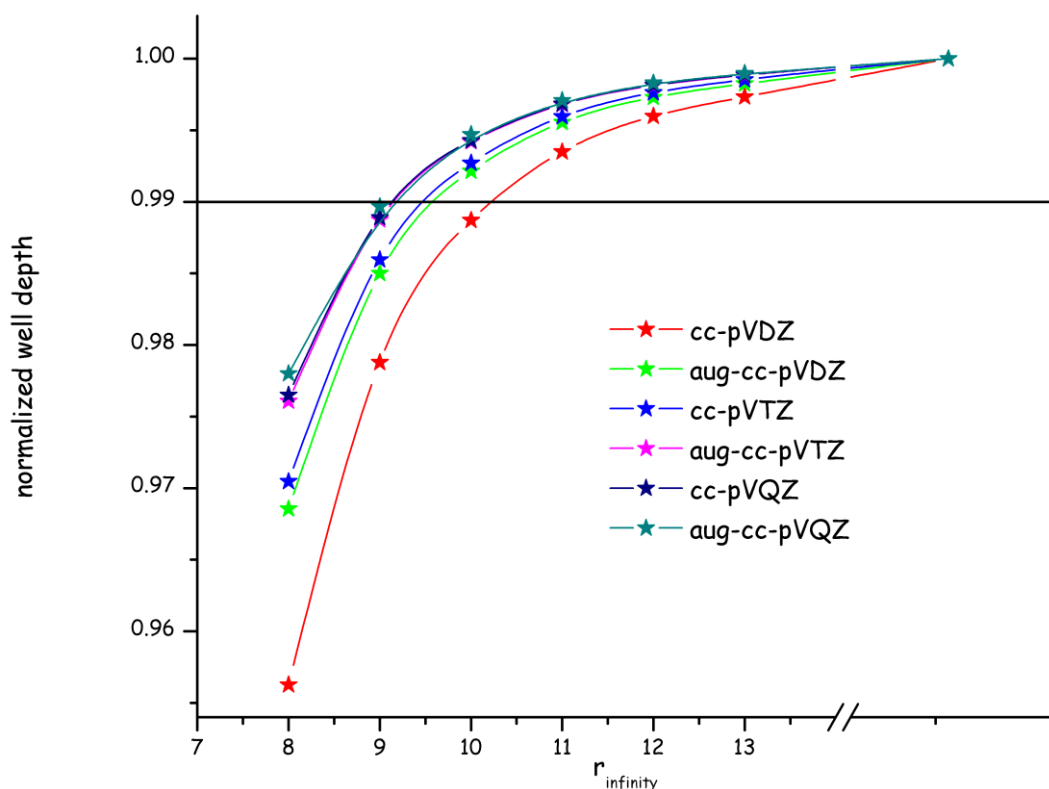
Εάν κανονικοποιήσουμε τις τιμές του ϵ_0 (όπως αυτές παρουσιάζονται στους σχετικούς πίνακες του παραρτήματος Γ) ως προς την οριακή τους τιμή (δηλαδή την τιμή που έχει το βάθος του πηγαδιού ϵ_0 όταν τα δύο μονομερή είναι πραγματικά απομονωμένα) και τις παραθέσουμε σε διάγραμμα παρατηρούμε τα εξής:

- ήδη από την απόσταση των 8 Å το ϵ_0 έχει λιγότερο από 5% σφάλμα σε σχέση με την οριακή του τιμή σε όλες τις περιπτώσεις

- εξαιρουμένου του μικρότερου συνόλου βάσης (cc-pVDZ), αρκεί η απόσταση των 10 Å για να επιτύχουμε σφάλμα 1% σε σχέση με την οριακή τιμή του ϵ_0 είτε συμπεριλάβουμε όλα τα τροχιακά στον διαταρακτικό υπολογισμό είτε μόνο τα εξωτερικά. Για το μικρότερο σύνολο βάσης, η αντίστοιχη απόσταση είναι 11 Å.



σχήμα 74: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.



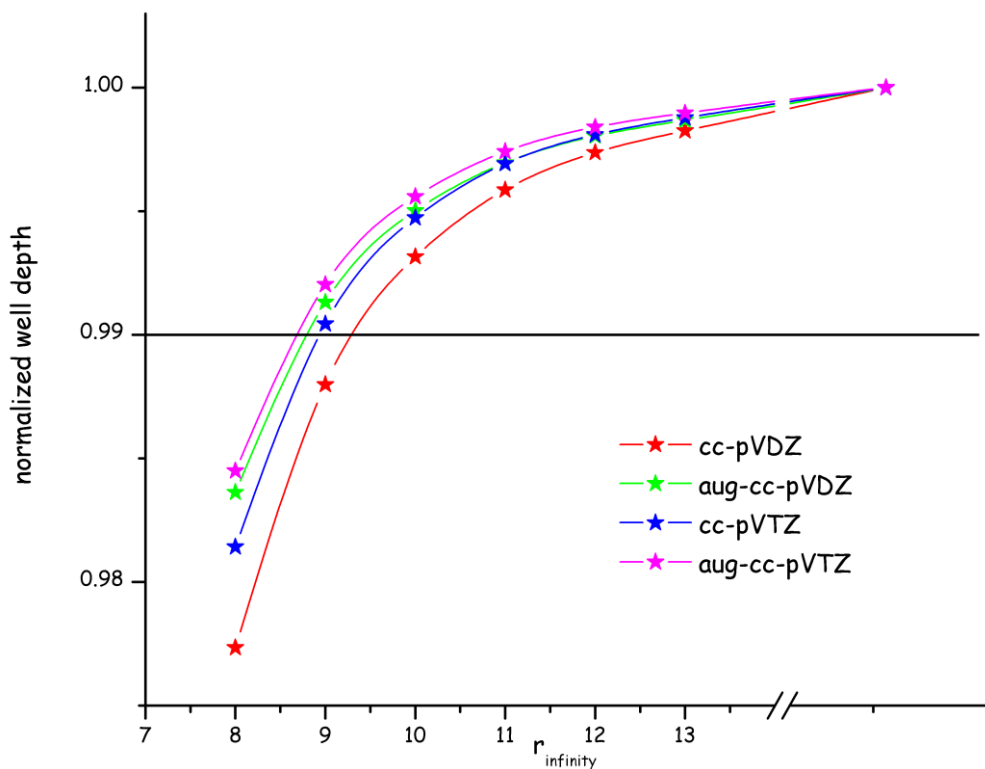
σχήμα 75: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVQZ.

6.2.1.2 αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου

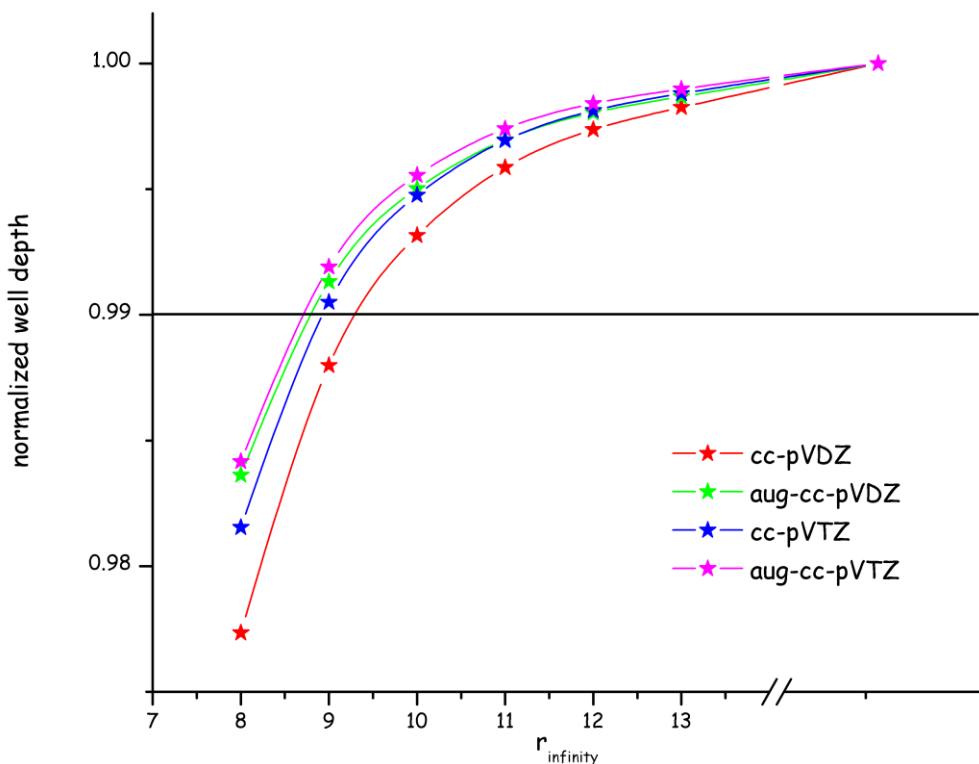
Εάν κανονικοποιήσουμε τις τιμές του ϵ_0 (όπως αυτές παρουσιάζονται στους σχετικούς πίνακες του παραρτήματος Γ) ως προς την οριακή τους τιμή και τις παραθέσουμε σε διάγραμμα, εξαιρουμένου του μικρότερου συνόλου βάσης (cc-pVDZ)²², παρατηρούμε τα εξής:

- ήδη από την απόσταση των 8 Å το ϵ_0 έχει λιγότερο από 2% σφάλμα σε σχέση με την οριακή του τιμή σε όλες τις περιπτώσεις
- αρκεί η απόσταση των 9 Å για να επιτύχουμε σφάλμα 1% σε σχέση με την οριακή τιμή του ϵ_0 είτε συμπεριλάβουμε όλα τα τροχιακά στον διαταρακτικό υπολογισμό είτε μόνο τα εξωτερικά.

²² Στο σύνολο βάσης cc-pVDZ οι αντίστοιχες τιμές είναι 2.5% και 10 Å.



σχήμα 76: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ

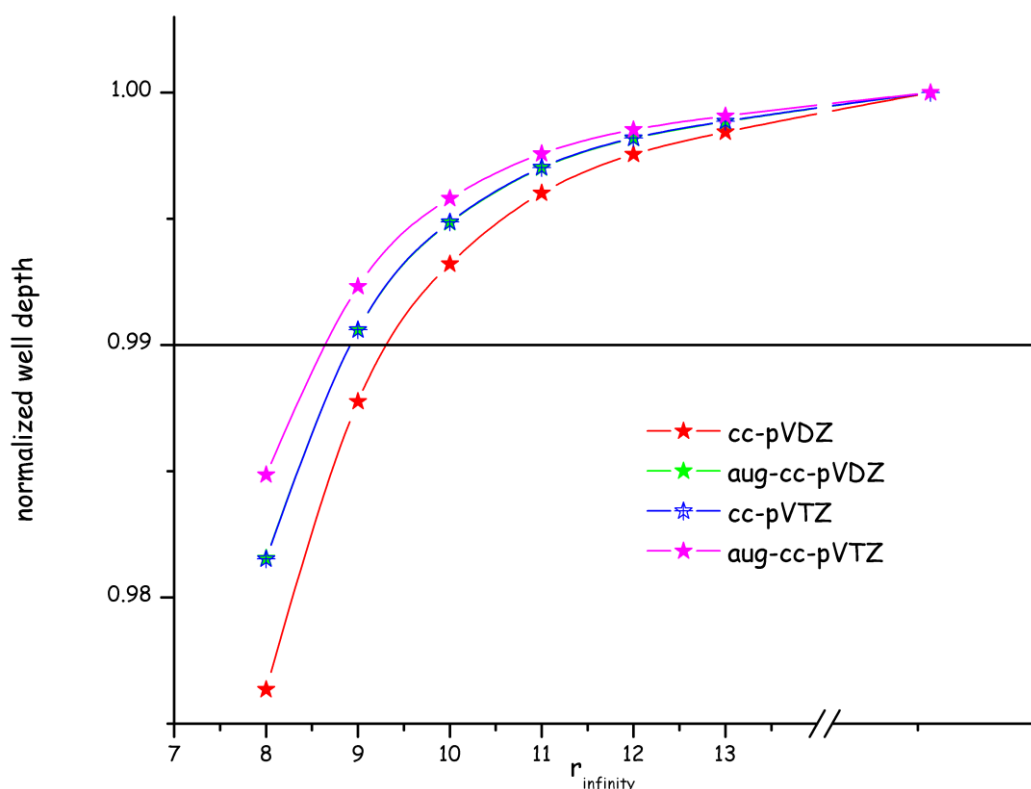


σχήμα 77: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ

6.2.1.3 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου

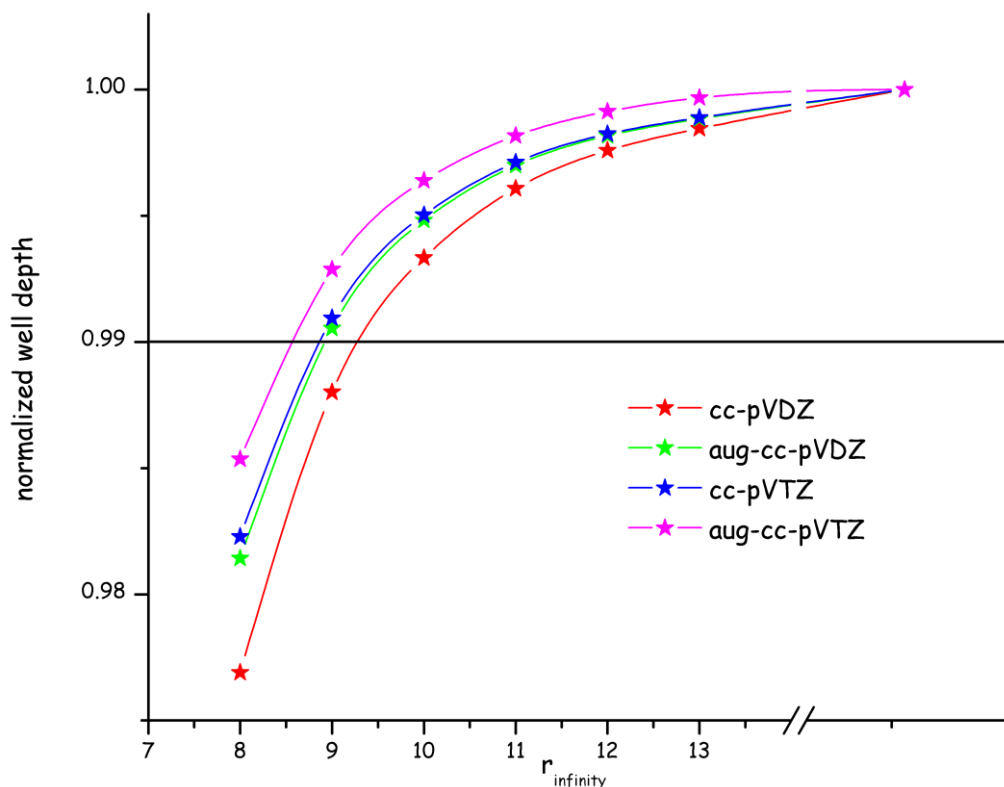
Εάν κανονικοποιήσουμε τις τιμές του ϵ_0 (όπως αυτές παρουσιάζονται στους σχετικούς πίνακες του παραρτήματος Γ) ως προς την οριακή τους τιμή και τις παραθέσουμε σε διάγραμμα, εξαιρουμένου του μικρότερου συνόλου βάσης (cc-pVDZ)²³, παρατηρούμε τα εξής:

- ήδη από την απόσταση των 8 Å το ϵ_0 έχει λιγότερο από 2.5% σφάλμα σε σχέση με την οριακή του τιμή σε όλες τις περιπτώσεις
- αρκεί η απόσταση των 9 Å για να επιτύχουμε σφάλμα 1% σε σχέση με την οριακή τιμή του ϵ_0 είτε συμπεριλάβουμε όλα τα τροχιακά στον διαταρακτικό υπολογισμό είτε μόνο τα εξωτερικά.



σχήμα 78: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ

²³ Στο σύνολο βάσης cc-pVDZ οι αντίστοιχες τιμές είναι 2.5% και 10 Å.



σχήμα 79: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{∞} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ

6.2.2 επίδραση του επιλεγόμενου συνόλου βάσης στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0

Όπως είδαμε και από τους πίνακες του παραρτήματος Γ, το υπολογιζόμενο βάθος του πηγαδιού εξαρτάται ισχυρά από την επιλογή του συνόλου βάσης και ασθενέστερα από τον αριθμό των τροχιακών που περιλαμβάνονται στον διαταρακτικό υπολογισμό.

Η οριακή (ή «πραγματική») τιμή του βάθους του πηγαδιού, προκύπτει για κάθε μέθοδο στο όριο της πλήρους βάσης. Το όριο αυτό είναι δύσκολο να επιτευχθεί ακόμη και για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου που έχει τις μικρότερες υπολογιστικές απαιτήσεις. Συχνά όμως για να έχουμε μία ικανοποιητική οριακή τιμή δεν απαιτείται να χρησιμοποιήσουμε μία πλήρη βάση. Καθώς η υπολογιζόμενη ποσότητα τείνει προς την «πραγματική» της τιμή, η μεταβολή της σε σχέση με αυτήν που υπολογίστηκε με το αμέσως μικρότερο σύνολο βάσης θα βαίνει μειούμενη.

Η αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου είναι η πιο οικονομική υπολογιστικά και μας επιτρέπει να επεκτείνουμε την μελέτη μας μέχρι το σύνολο βάσης τετραπλού ζήτα (με και χωρίς διάχυτες συναρτήσεις). Στις υπόλοιπες αλληλεπιδράσεις, που περιλαμβάνουν άτομα οξυγόνου, περιοριζόμαστε στο σύνολο βάσης τριπλού ζήτα (με και χωρίς διάχυτες συναρτήσεις).

Στους πίνακες 18 και 19 παρατίθεται η μεταβολή της τιμής του ϵ_0 με την αύξηση του συνόλου βάσης. Από αυτούς παρατηρούμε πως το ποσοστό της βελτίωσης (μεταβολής) της υπολογιζόμενης τιμής του ϵ_0 , δεν εξαρτάται πρακτικά από τον αριθμό των τροχιακών που περιλαμβάνονται στο διαταρακτικό υπολογισμό.

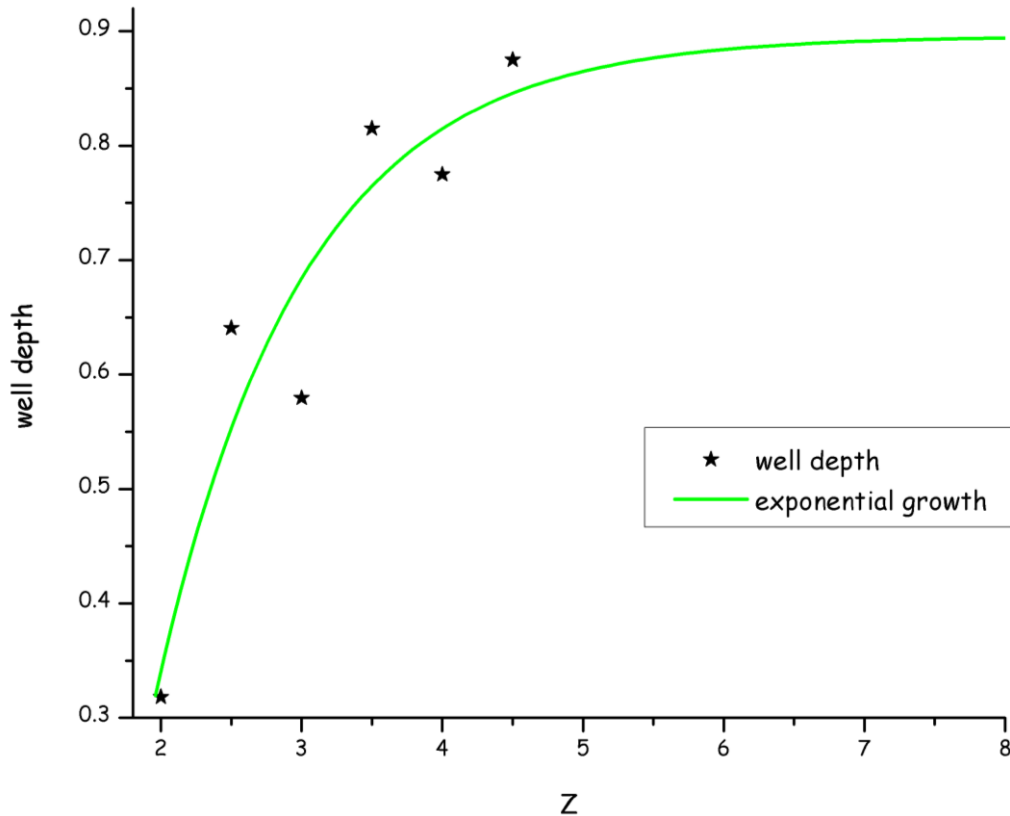
Μεταβολή του Ζήτα	Πυρίτιο - πυρίτιο		Οξυγόνο - Οξυγόνο		Πυρίτιο - Οξυγόνο	
	Full core	Frozen Core	Full core	Frozen Core	Full core	Frozen Core
DZ → TZ	45%	45%	32%	31%	35%	34%
TZ → QZ		25%				
ADZ → ATZ	23%	21%	5%	9%	8%	9%
ATZ → AQZ		7%				

πίνακας 18: εκατοστιαία βελτίωση (μεταβολή) της υπολογιζόμενης τιμής του ϵ_0 για το σύνολο των αλληλεπιδράσεων με την αύξηση του ζήτα του συνόλου βάσης

Από την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου (όπου το υπολογιστικό κόστος μας επέτρεψε να φθάσουμε μέχρι τη βάση τετραπλού ζήτα) βλέπουμε πως η βελτίωση της τιμής του ϵ_0 αυξανόμενου του ζήτα βαίνει μειούμενη καθώς το σύνολο βάσης μεγαλώνει. Οι διάχυτες συναρτήσεις επηρεάζουν το ύψος της μεταβολής: η μεταβολή κατά την μετάβαση από σύνολο βάσης τριπλού ζήτα σε σύνολο βάσης τετραπλού ζήτα όταν σε αυτά δεν περιλαμβάνονται διάχυτες συναρτήσεις είναι συγκρίσιμη με την μεταβολή κατά τη μετάβαση από σύνολο βάσης διπλού ζήτα σε σύνολο βάσης τριπλού ζήτα όταν σε αυτά περιλαμβάνονται διάχυτες συναρτήσεις. Οι μεταβολές αυτές βαίνουν μειούμενες με την αύξηση του μεγέθους της βάσης.

Αύξηση στον αριθμό των συναρτήσεων βάσης	Πυρίτιο - πυρίτιο		Οξυγόνο - Οξυγόνο		Πυρίτιο - Οξυγόνο	
	Full core	Frozen Core	Full core	Frozen Core	Full core	Frozen Core
DZ → ADZ	50%	50%	54%	53%	45%	46%
ADZ → TZ	9%	11%	49%	47%	20%	21%
TZ → ATZ	32%	29%	29%	26%	24%	24%
ATZ → QZ		5%				
QZ → AQZ		11%				

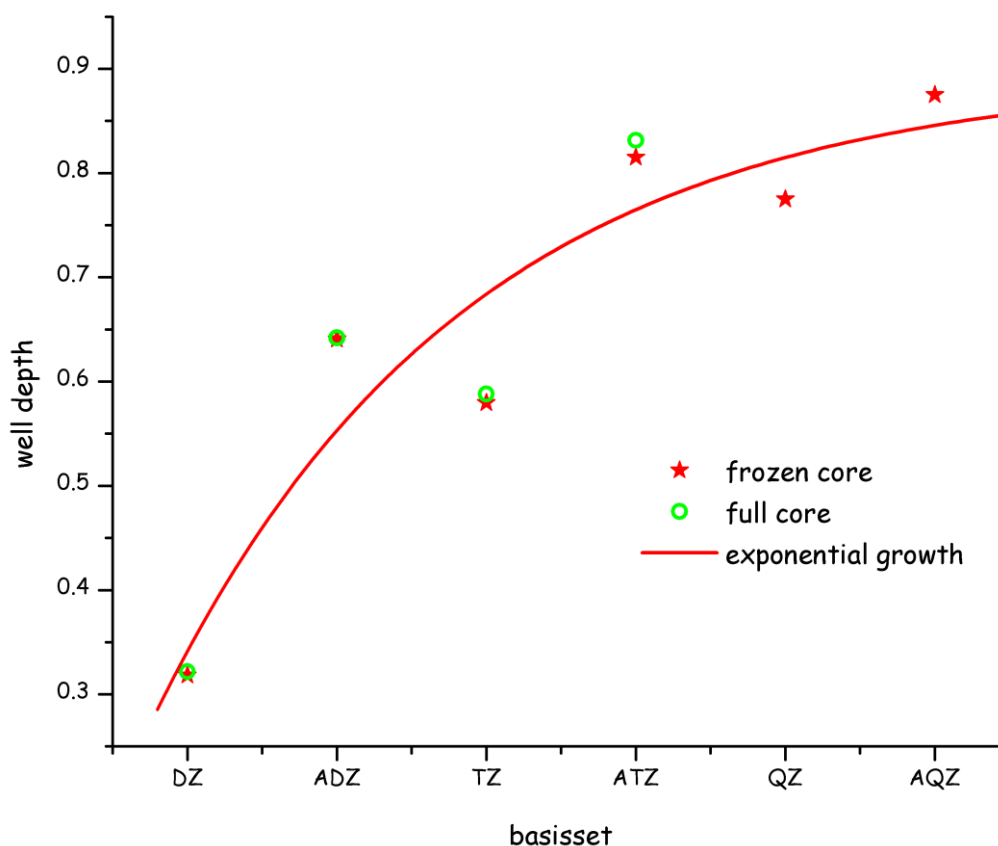
πίνακας 19 : εκατοστιαία βελτίωση (μεταβολή) της υπολογιζόμενης τιμής του ϵ_0 για το σύνολο των αλληλεπιδράσεων με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης (αύξηση του αριθμού των συναρτήσεων).



σχήμα 80: η μεταβολή του ε_0 με την αύξηση του μεγέθους της βάσης για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου και τον διαταρακτικό υπολογισμό με περιορισμένα τροχιακά και η προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.

Για τον διαταρακτικό υπολογισμό με περιορισμένα τροχιακά και την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου, έχουμε αρκετά σημεία ούτως ώστε να προσπαθήσουμε να κάνουμε μία πρόβλεψη για την τιμή του βάθους του πηγαδιού στο όριο της πλήρους βάσης. Στο σχήμα 80, παρατηρούμε πως η μεταβολή του ε_0 με την αύξηση του μεγέθους βάσης μπορεί να προσεγγιστεί από μία εκθετική συνάρτηση της μορφής $\varepsilon_{0_limit} + Ae^{-x/\tau}$.

Δυστυχώς στον διαταρακτικό υπολογισμό με πλήρη τροχιακά, τα σημεία που έχουμε (τέσσερα) δεν επαρκούν για ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων της σχετικής καμπύλης (η οποία έχει τρεις παραμέτρους). Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η τιμή του ε_0 για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου μεταβάλλεται με τέτοιο τρόπο με το σύνολο βάσης (ανεξάρτητα από τον αριθμό των τροχιακών που περιλαμβάνονται στο διαταρακτικό υπολογισμό - δες και σχήμα 81), που μπορεί να προσεγγιστεί από μία εκθετική συνάρτηση.

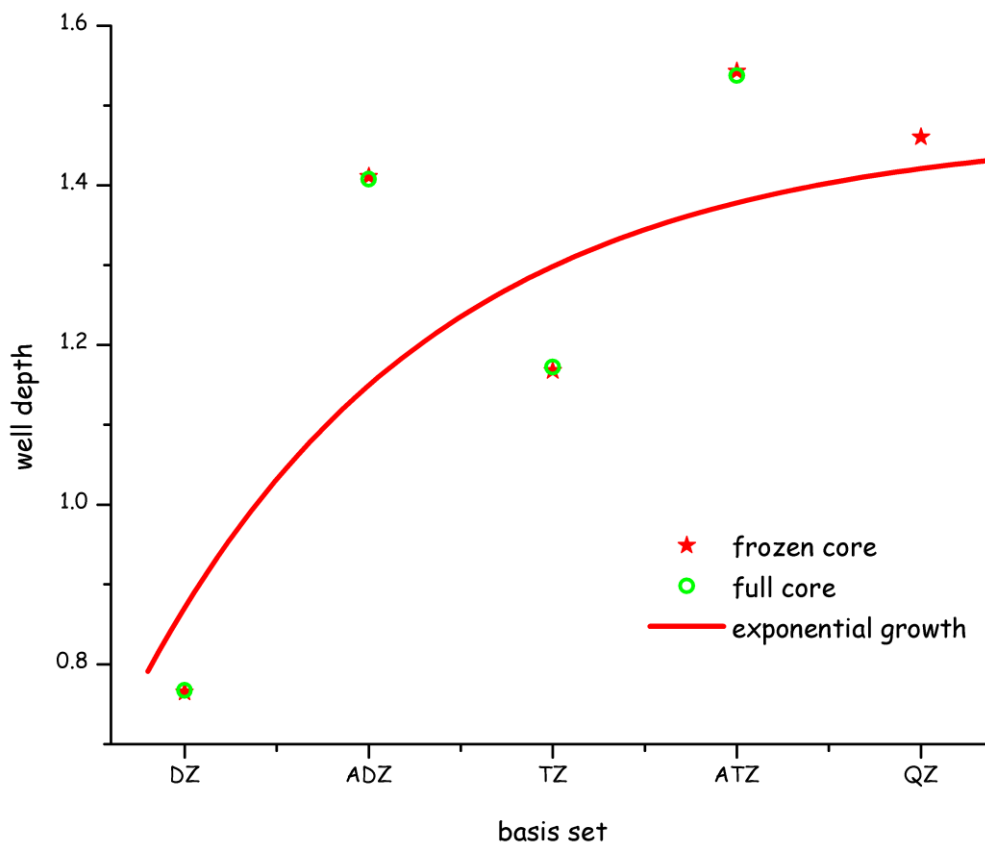


σχήμα 81: η μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης, και η προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση για τον διαταρακτικό υπολογισμό με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά.

Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου περιορίζονται σε μικρότερα σύνολα βάσης λόγω του σχετικού υπολογιστικού κόστους. Σε αυτές²⁴, συγκρίσιμη σύγκλιση με αυτή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου παρατηρείται σε μικρότερο μέγεθος βάσης (από διπλού σε τριπλού ζήτα όταν στην αλληλεπίδραση περιλαμβάνεται οξυγόνο, από τριπλού σε τετραπλού όταν δεν περιλαμβάνεται οξυγόνο).

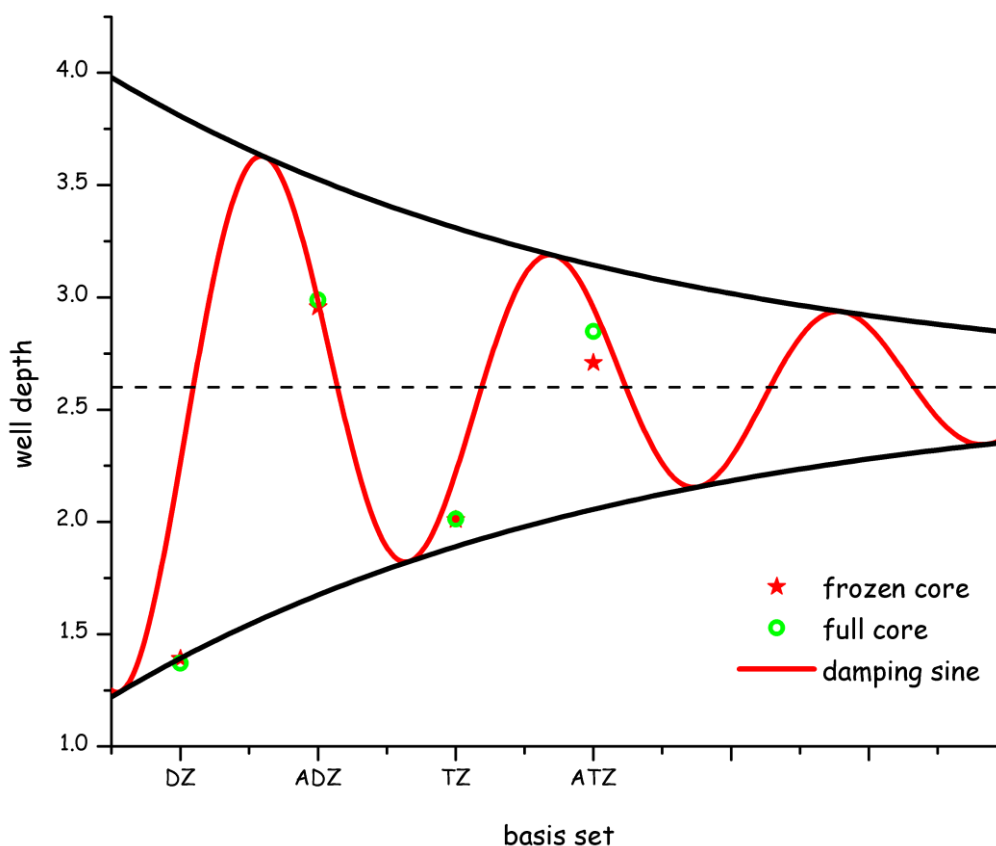
Αναφορικά με την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου, η μεταβολή του ϵ_0 με το σύνολο βάσης είναι τέτοια που μπορεί να προσεγγιστεί με εκθετική συνάρτηση. Παρόλα αυτά, τα τέσσερα σημεία δεν επαρκούν για τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων της εκθετικής συνάρτησης. Το συμπέρασμα αυτό είναι ανεξάρτητα από τον αριθμό των τροχιακών που περιλαμβάνονται στο διαταρακτικό υπολογισμό (δες και σχήμα 82).

²⁴ Δες πίνακα 18



σχήμα 82 : μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης, και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.

Αναφορικά με την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου, μολονότι έχουμε και εδώ λίγα σημεία (μόνο τέσσερα), είναι εμφανές (σχήμα 83) πως η μεταβολή του ϵ_0 δεν προσδιορίζεται από εκθετική συνάρτηση αλλά από μία τριγωνομετρική συνάρτηση με απομειούμενο πλάτος ταλάντωσης της μορφής $\epsilon_{0_limit} + A \exp^{-x/\tau} \sin\left(\pi \frac{x-x_c}{w}\right)$.

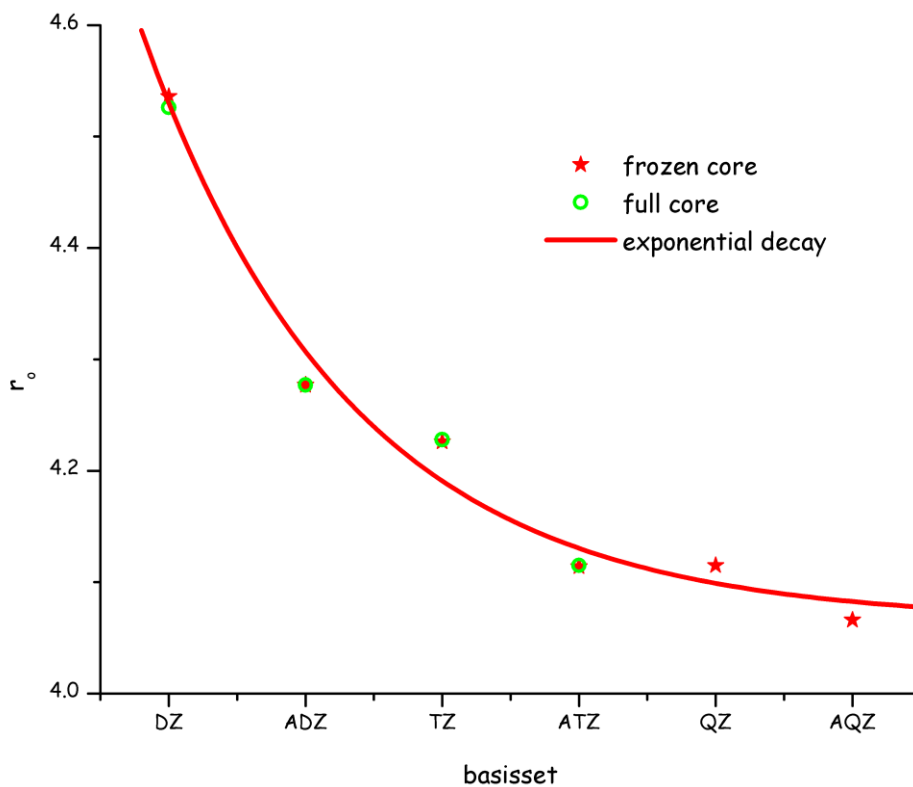


σχήμα 83: μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και ενδεικτική προσέγγισή της με ημίτονο απομειούμενου πλάτους.

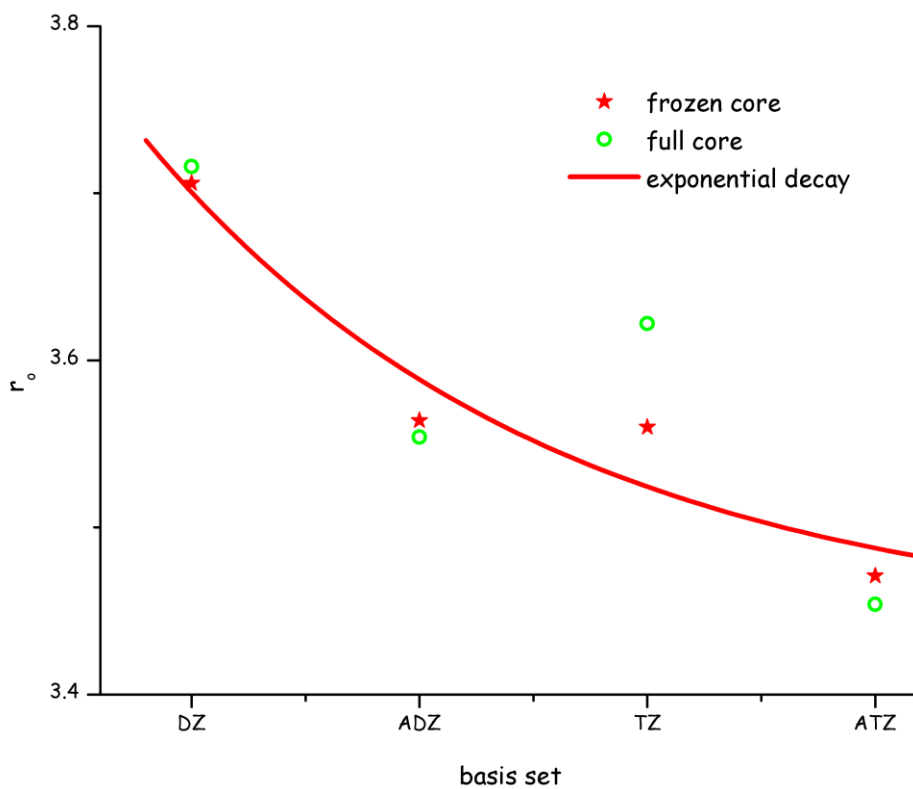
Σε κάθε περίπτωση, εάν θεωρήσουμε πως η εμπειρία μας από την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου μπορεί να επεκταθεί και στις αλληλεπιδράσεις που περιέχουν οξυγόνο, τότε η βελτίωση του μεγέθους του βάθους του πηγαδιού κατά την μετάβαση στα σύνολα βάσης τετραπλού ζήτα (με και χωρίς διάχυτες συναρτήσεις) είναι τέτοια (δηλ τόσο μικρή) που μας επιτρέπει να θεωρήσουμε πως τα σύνολα βάσης τριπλού ζήτα παρέχουν ικανοποιητική περιγραφή του προβλήματός μας χωρίς την ανάγκη να καταφύγουμε στο υπολογιστικό κόστος του τετραπλού ζήτα.

6.2.3 επίδρασή του επιλεγόμενου συνόλου βάσης στην απόσταση ισορροπίας r_0

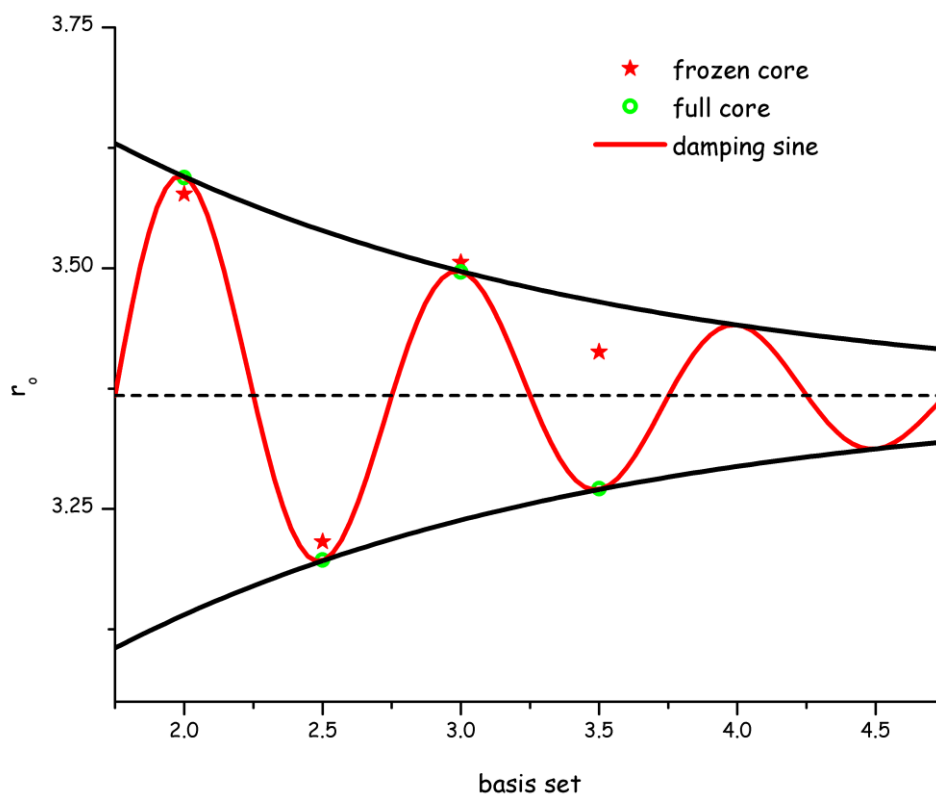
Η επιλογή του συνόλου βάσης επιρρεάζει την απόσταση ισορροπίας r_0 των αλληλεπιδράσεων με ανάλογο τρόπο με αυτόν που επιρρεάζει το βάθος του πηγαδιού. Έτσι, στις μεν αλληλεπιδράσεις πυριτίου - πυριτίου και πυριτίου - οξυγόνου, η μεταβολή του βάθους του πηγαδιού r_0 με το σύνολο βάσης είναι τέτοια που μπορεί να προσεγγιστεί με εκθετική συνάρτηση, στη δε αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου μπορεί να προσεγγιστεί με ένα ημίτονο απομειούμενου απομειούμενου πλάτους.



σχήμα 84: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.



σχήμα 85: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση



σχήμα 86: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση

6.3 καμπύλες αλληλεπίδρασης

Η μεθοδολογία με την οποία δημιουργούνται οι καμπύλες αλληλεπίδρασης περιγράφηκε στην παράγραφο 6.1.2.

Μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις για την οικογένεια των correlation consistent συνόλων βάσης [53-56] (με μέγεθος που ξεκινά από διπλού ζήτα και φθάνει μέχρι τετραπλού ζήτα ανάλογα με το μέγεθος της δομής) καθώς και για τις αντίστοιχες επαυξημένες με διάχυτες συναρτήσεις. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος MP2 (με περιορισμένη και πλήρη συμμετοχή των τροχιακών στον διαταρακτικό υπολογισμό).

6.3.1 επίδραση του συσχετισμού ηλεκτρονίων στις καμπύλες των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Ο αριθμός των τροχιακών που λαμβάνονται υπόψη κατά τον διαταρακτικό υπολογισμό στη θεωρία MP2, δεν έχουν ουσιαστική επίδραση στην μορφή των καμπύλων αλληλεπίδρασης (συμπεριλαμβανομένου και του βάθους του πηγαδιού). Η μεταβολή του βάθους του πηγαδιού και

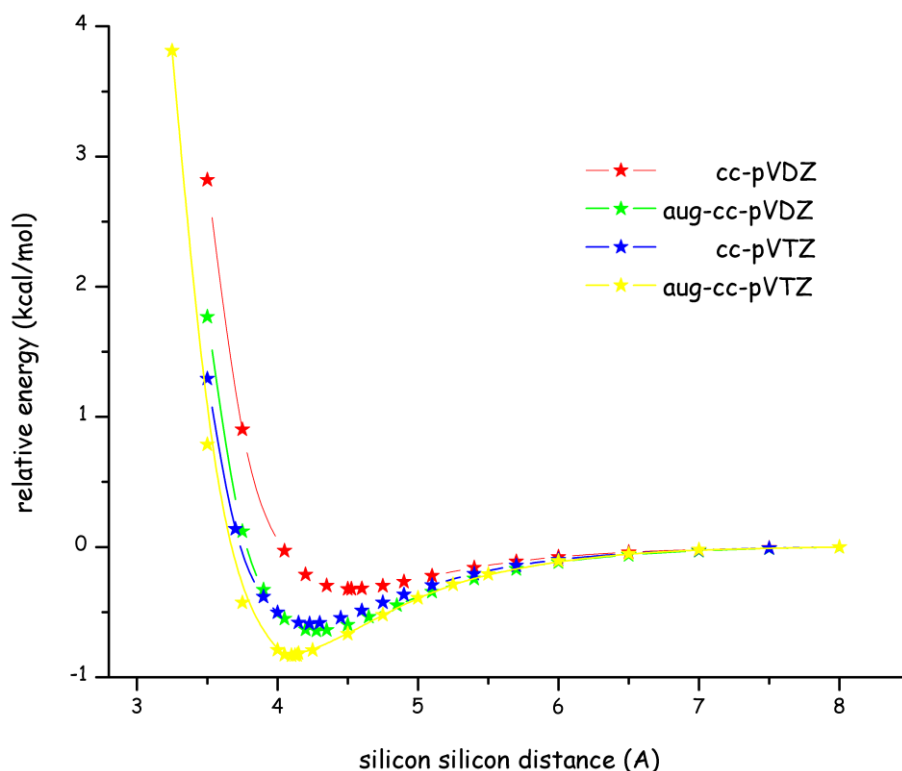
της απόστασης ισορροπίας απεικονίζονται σε γραφικές παραστάσεις που παρατίθενται στο παράρτημα Δ.

6.3.2 επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

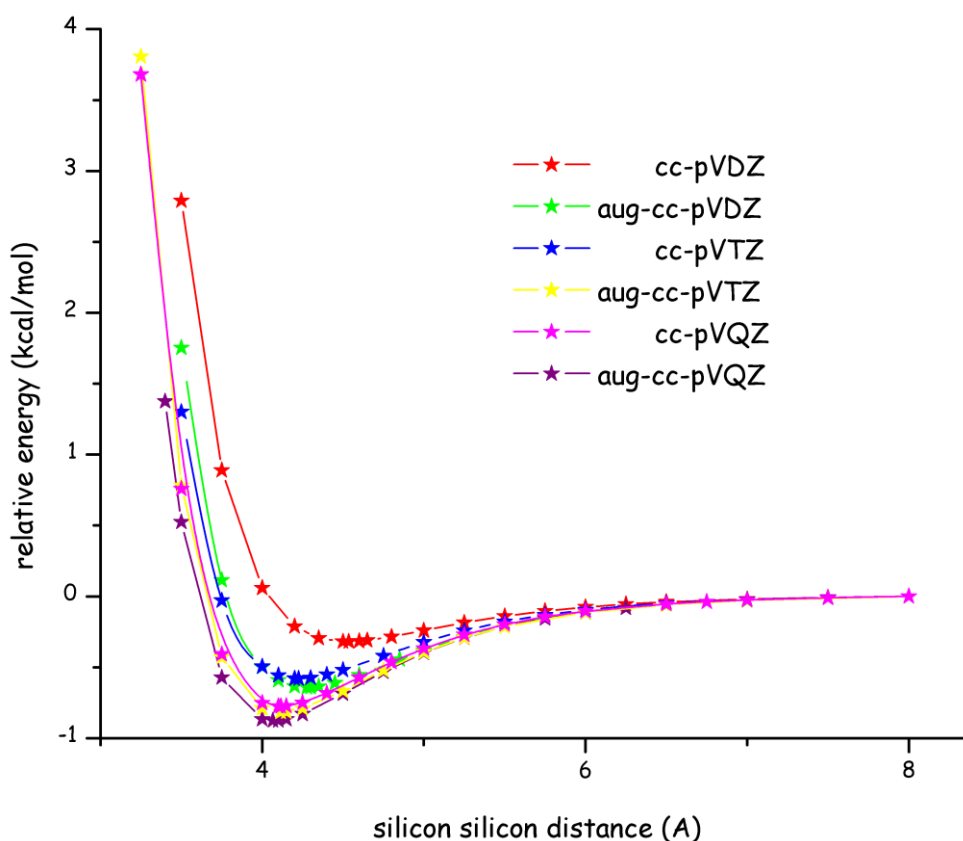
Το σύνολο βάσης επηρεάζει ισχυρά τις καμπύλες αλληλεπίδρασης. Η επίδραση αυτή δεν είναι ομοιόμορφη μεταξύ των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων και εξαρτάται ισχυρά από το είδος των ατόμων που αυτή περιλαμβάνει.

6.3.2.1 αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου

Από τα σχήματα 87 και 88 παρατηρούμε πως η μεγάλη μεταβολή στην καμπύλη αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου γίνεται κάθε φορά με την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στο σύνολο βάσης (για σταθερό ζήτα). Η καμπύλη σύνολο βάσης δεδομένου ζήτα χωρίς διάχυτες συναρτήσεις απέχει από την καμπύλη με το αμέσως μικρότερο ζήτα με διάχυτες συναρτήσεις, ελάχιστα. Ανεξάρτητα από την μέθοδο λοιπόν, η καμπύλη αλληλεπίδρασης φαίνεται να μετατοπίζεται συστηματικά προς τα αριστερά (μικρότερη απόσταση ισορροπίας) και να γίνεται ισχυρότερη (μεγαλύτερο βάθος πηγαδιού) με την αύξηση του αριθμού των συναρτήσεων στο σύνολο βάσης.



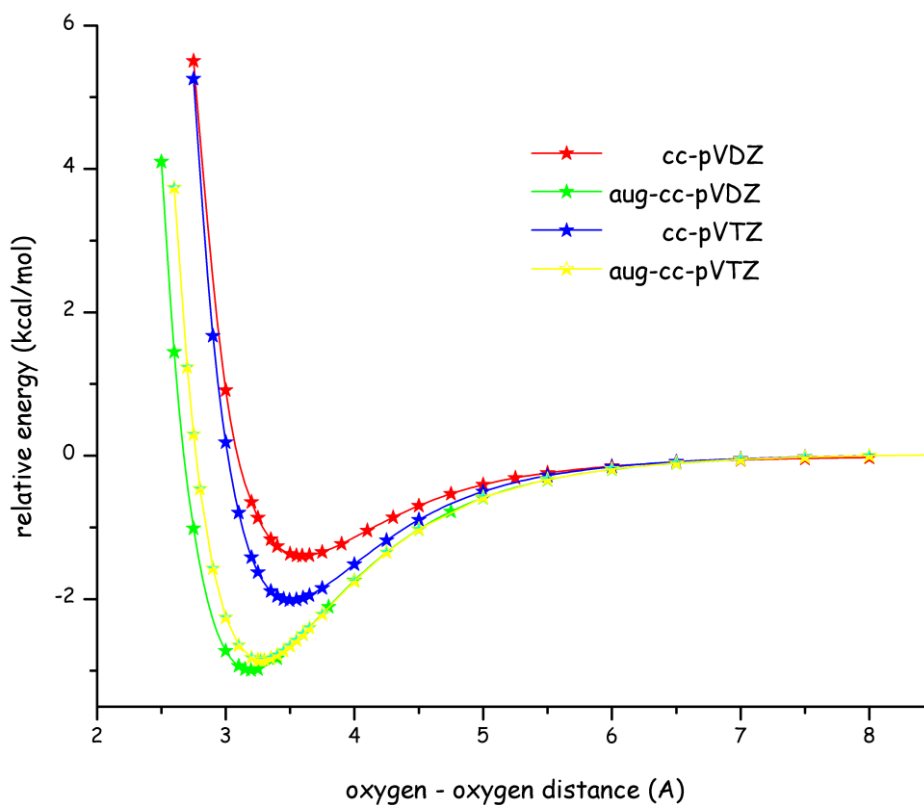
σχήμα 87: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο full core MP2



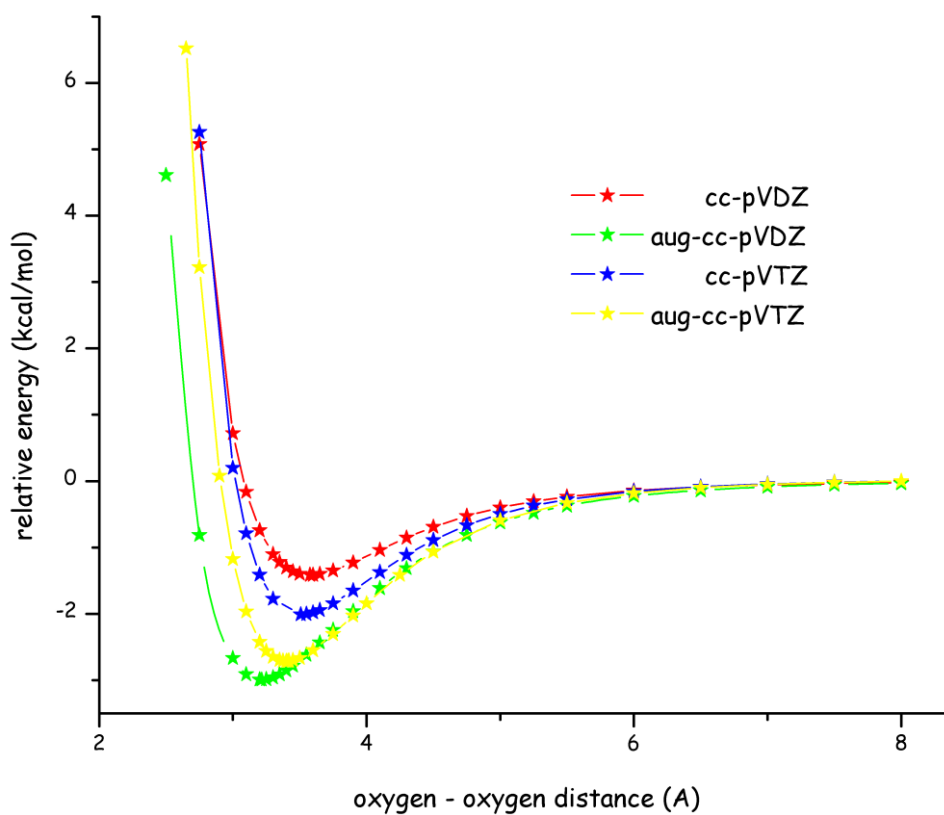
σχήμα 88: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο frozen core MP2.

6.3.2.2 αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου

Από τα σχήματα 89 και 90 βλέπουμε πως η ξεκάθαρη εικόνα που είχαμε για την επίδραση του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης όταν αυτή αναφέρεται σε άτομα πυριτίου, στην περίπτωση των ατόμων οξυγόνου περιπλέκεται. Ενώ υπάρχει εξάρτηση της καμπύλης από το σύνολο βάσης, αυτή δεν μπορεί να περιγραφεί με συστηματικό τρόπο. Οι καμπύλες μετατοπίζονται μεν προς τα αριστερά (μειώνεται η απόσταση ισορροπίας) και η αλληλεπίδραση γίνεται ισχυρότερη (αυξάνεται το βάθος του πηγαδιού) αλλά αυτό δεν συμβαίνει γραμμικά με την αύξηση του μεγέθους της βάσης. Η μεταβολή της καμπύλης είναι πολύ μεγαλύτερη κατά την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων στο σύνολο βάσης διπλού ζήτα από ότι στο τριπλού ζήτα και σε κάθε περίπτωση η αλληλεπίδραση είναι ισχυρότερη (μεγαλύτερο βάθος πηγαδιού - μικρότερη απόσταση ισορροπίας) όταν προστίθενται διάχυτες συναρτήσεις στο σύνολο βάσης. Τέλος παρατηρούμε πως η ασθενέστερη αλληλεπίδραση είναι για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και η ισχυρότερη για το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ., ενώ οι υπόλοιπες βρίσκονται ανάμεσα.



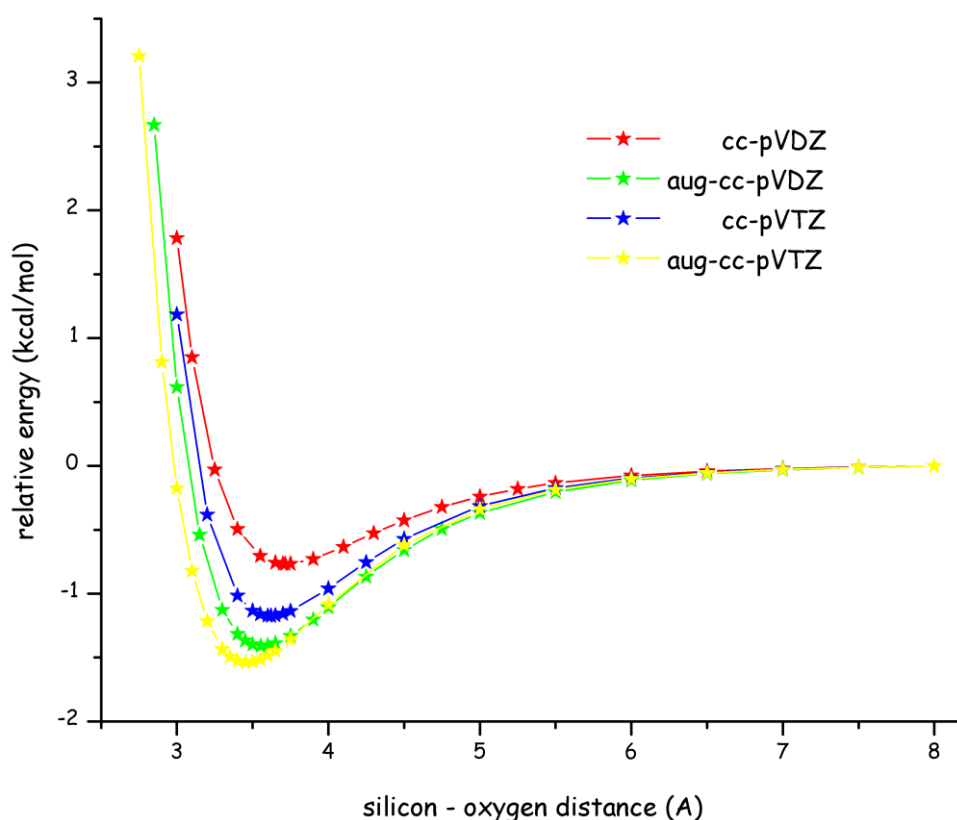
σχήμα 89: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο full core MP2



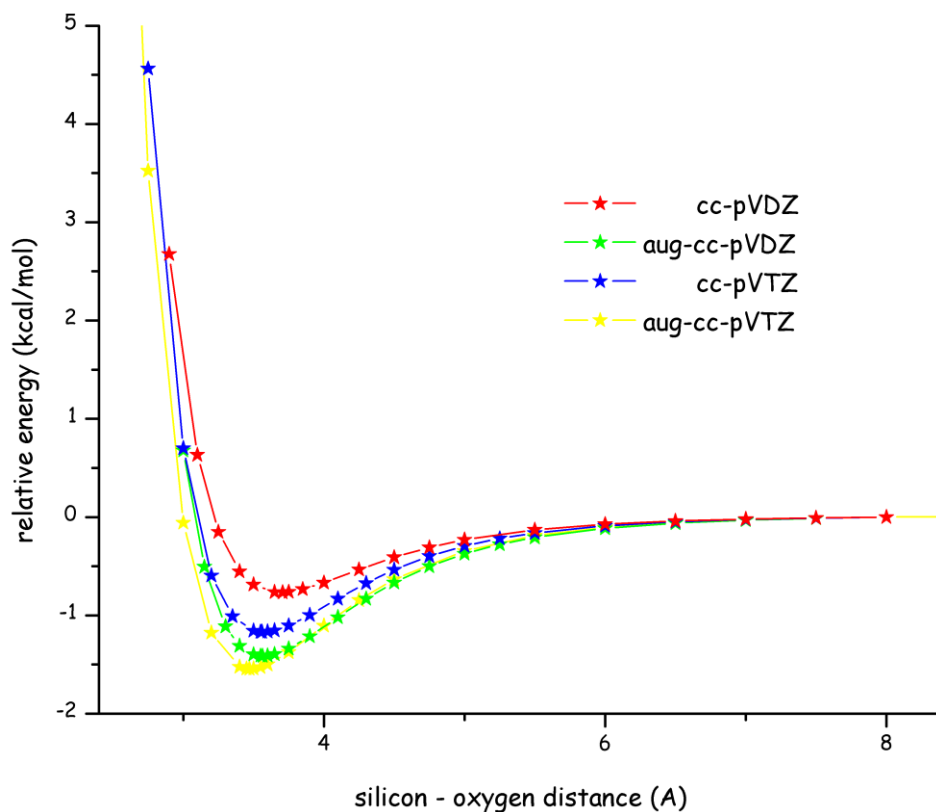
σχήμα 90: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο frozen core MP2

6.3.2.3 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου

Διαφορετική εικόνα παρουσιάζει η επίδραση του συνόλου βάσης στις καμπύλες της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου στα σχήματα 91 και 92. Η ουσιαστική μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά εμφανίζεται μεν κατά την προσθήκη των διάχυτων συναρτήσεων, αλλά δεν εξαρτάται ουσιαστικά από το μέγεθος (ζήτα) του συνόλου βάσης. Με τον ίδιο τρόπο, το βάθος του πηγαδιού αυξάνεται τόσο με την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων (για σταθερό ζήτα) όσο και με αύξηση του ζήτα (παρουσία ή απουσία των διάχυτων συναρτήσεων).



σχήμα 91: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου για την μέθοδο full core MP2

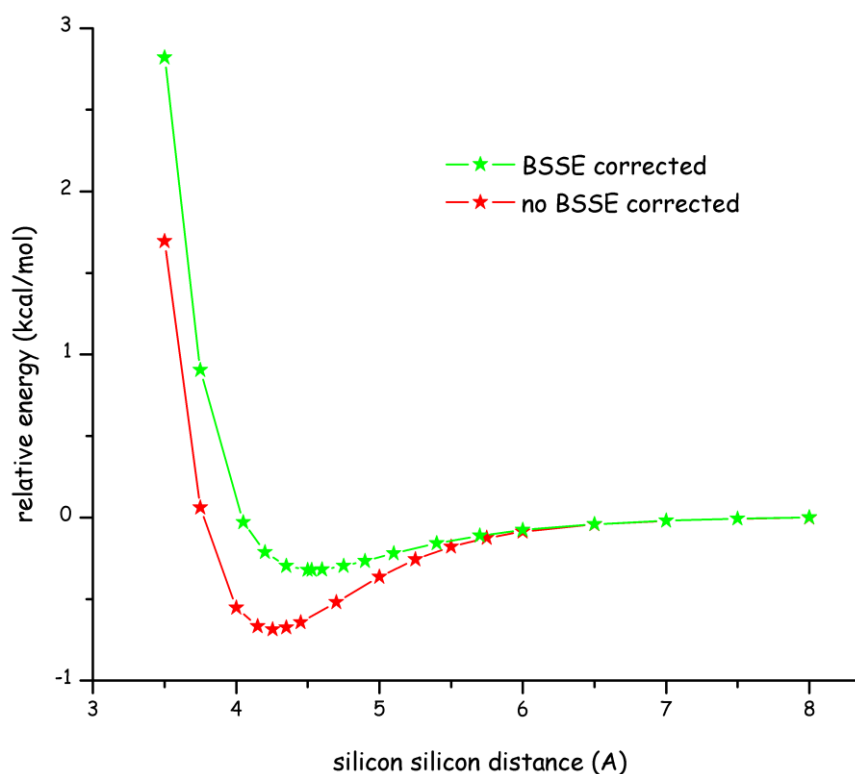


σχήμα 92: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου για την μέθοδο frozen core MP2

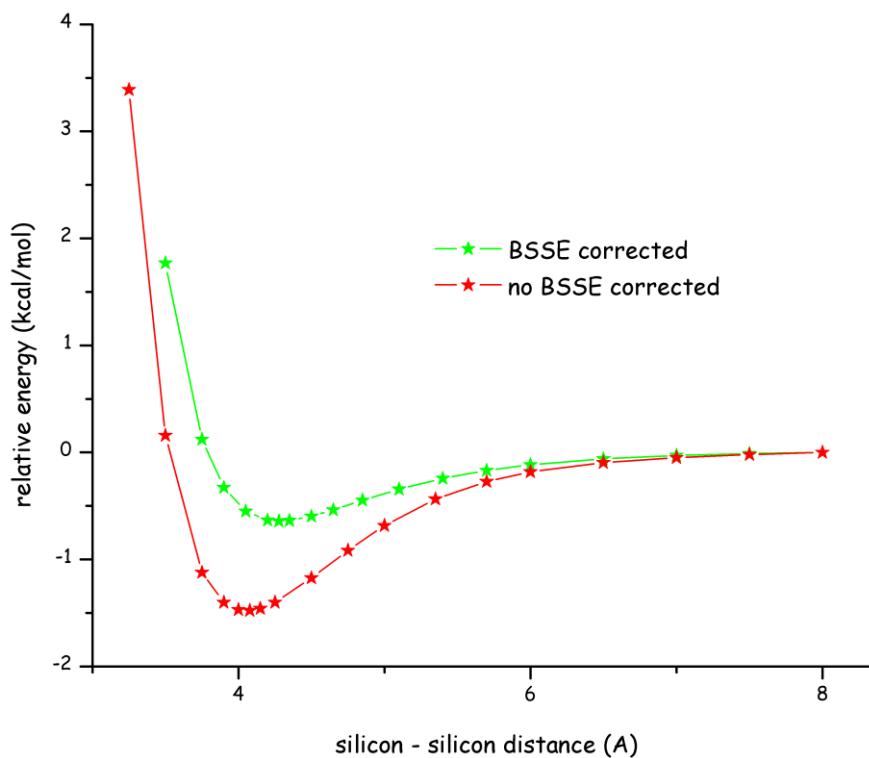
6.3.3 επίδραση της διόρθωσης για το σφάλμα υπέρθεσης (BSSE) στις καμπύλες αλληλεπίδρασης

Στα σχήματα 93 έως 116 παρουσιάζεται η επίδραση της διόρθωσης για το σφάλμα υπέρθεσης στις καμπύλες της αλληλεπίδρασης. Η διόρθωση για το BSSE κάνει την αλληλεπίδραση λιγότερο ελκτική - μειώνει το βάθος του πηγαδιού και αυξάνει την απόσταση ισορροπίας. Μολονότι η σχετική επίδραση στην απόσταση ισορροπίας είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται σε κάθε περίπτωση κάτω από 10%), το βάθος του πηγαδιού επηρεάζεται πολύ ισχυρότερα: στις αλληλεπιδράσεις που εμπλέκονται οξυγόνα η μεταβολή του ϵ_0 φθάνει μέχρι το 235%!!! Η μεταβολή αυτή καθιστά την διόρθωση για το σφάλμα υπέρθεσης πρακτικά υποχρεωτική.

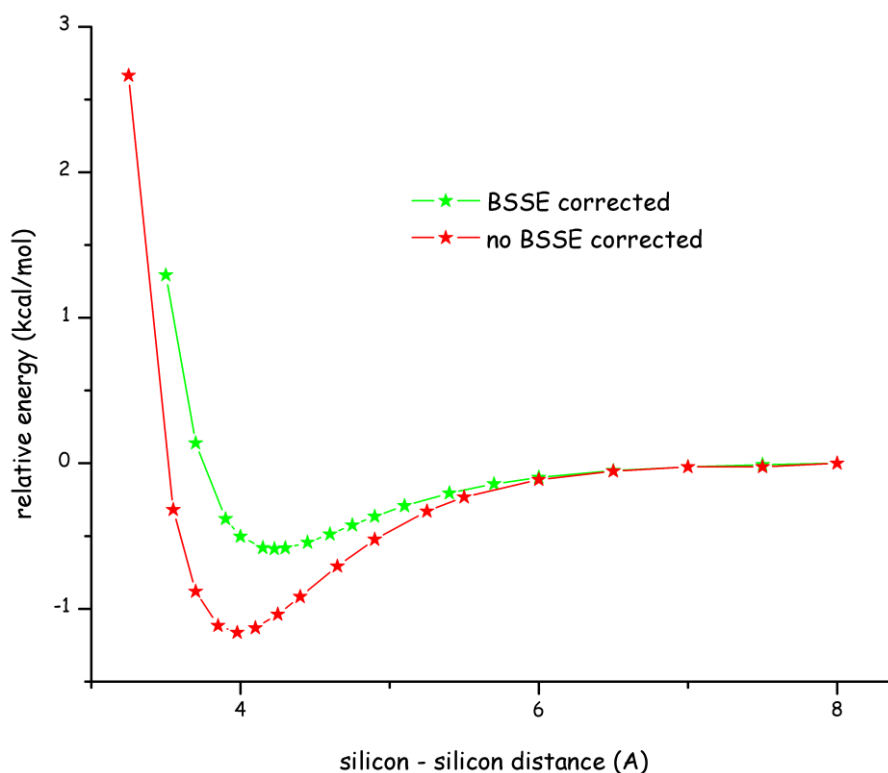
6.3.3.1 αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου



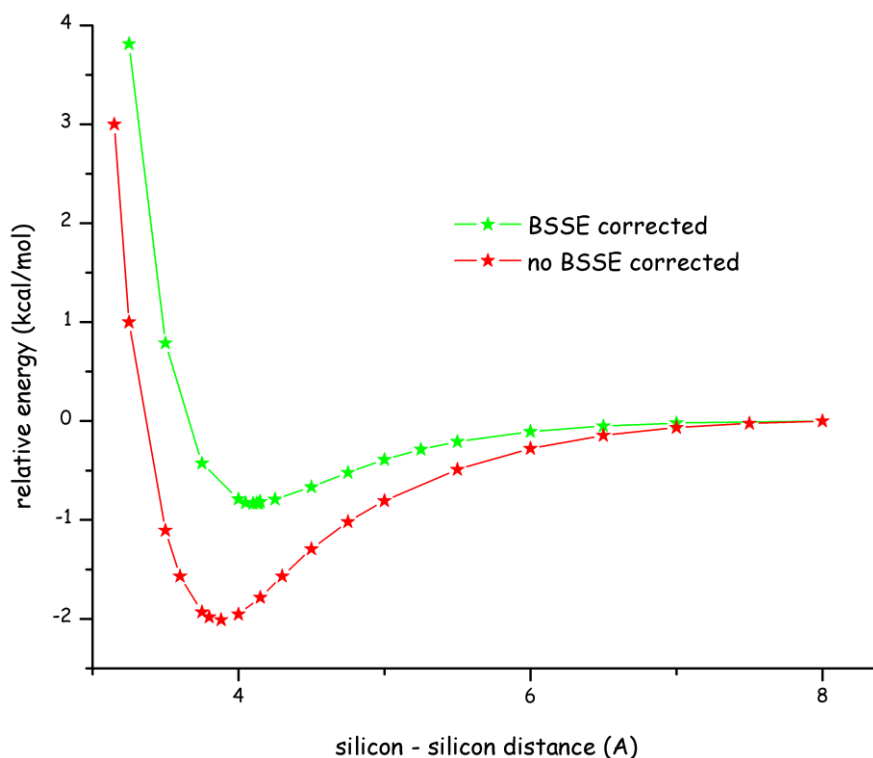
σχήμα 93: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 94: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 95: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å

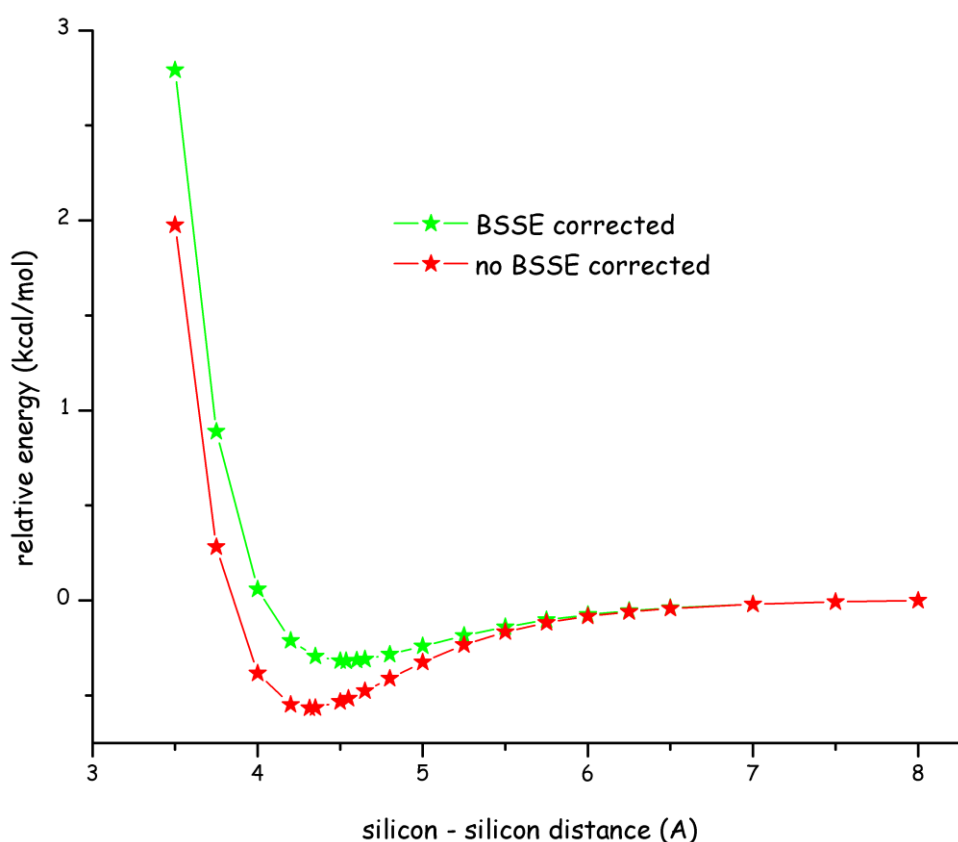


σχήμα 96: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å

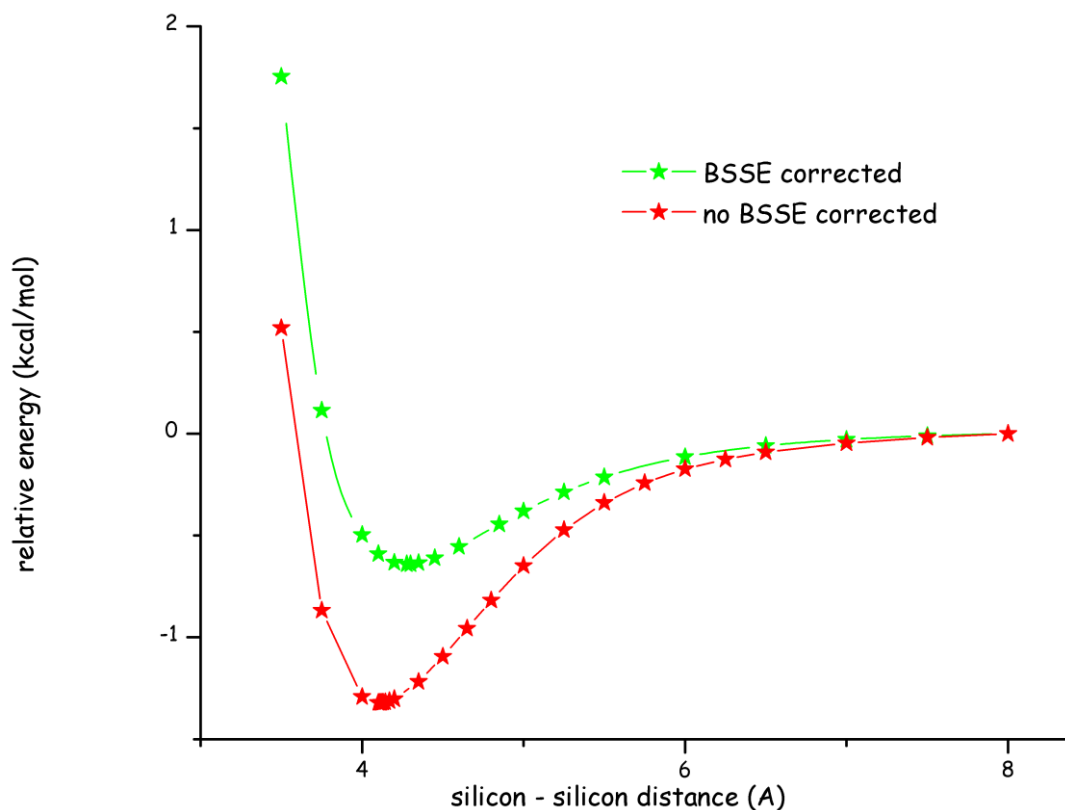
Η μείωση του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για τη μέθοδο *full core MP2* παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 20 όπου γίνεται εμφανές πως η επίδραση της διόρθωσης BSSE στην απόσταση ισορροπίας για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 5% και 6%). Αντίθετα, η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 95% και 140%).

basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	0.3218	4.526	0.7010	4.255
aug-cc-pVDZ	0.6419	4.277	1.4980	4.078
cc-pVTZ	0.5881	4.228	1.1806	3.978
aug-cc-pVTZ	0.8315	4.115	2.0296	3.882

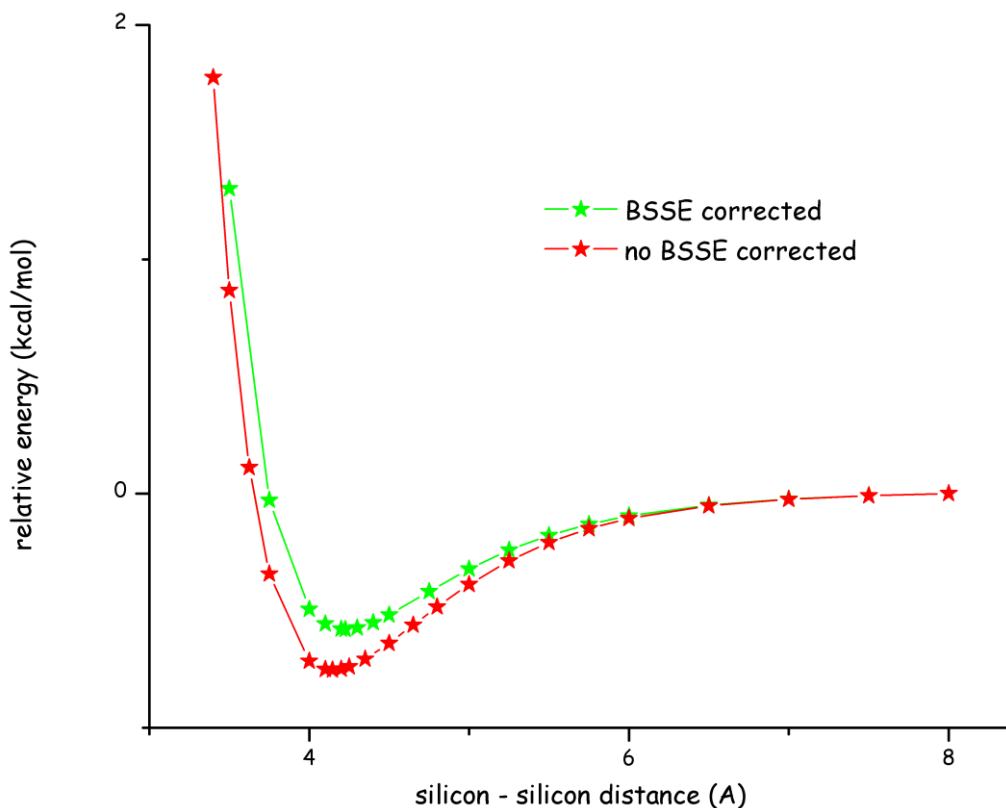
πίνακας 20: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για την *full core MP2* και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



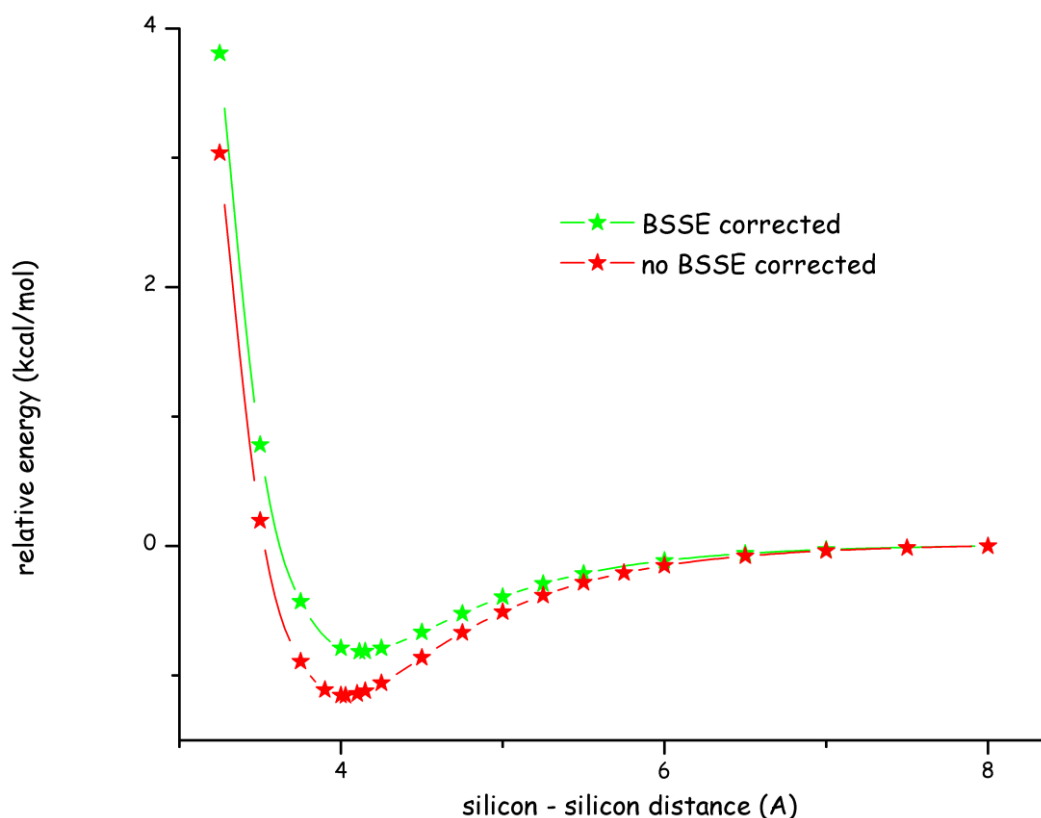
σχήμα 97: BSSE και non-B SSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την *frozen core MP2* και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 98: BSE και non-BSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 99: BSE και non-BSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



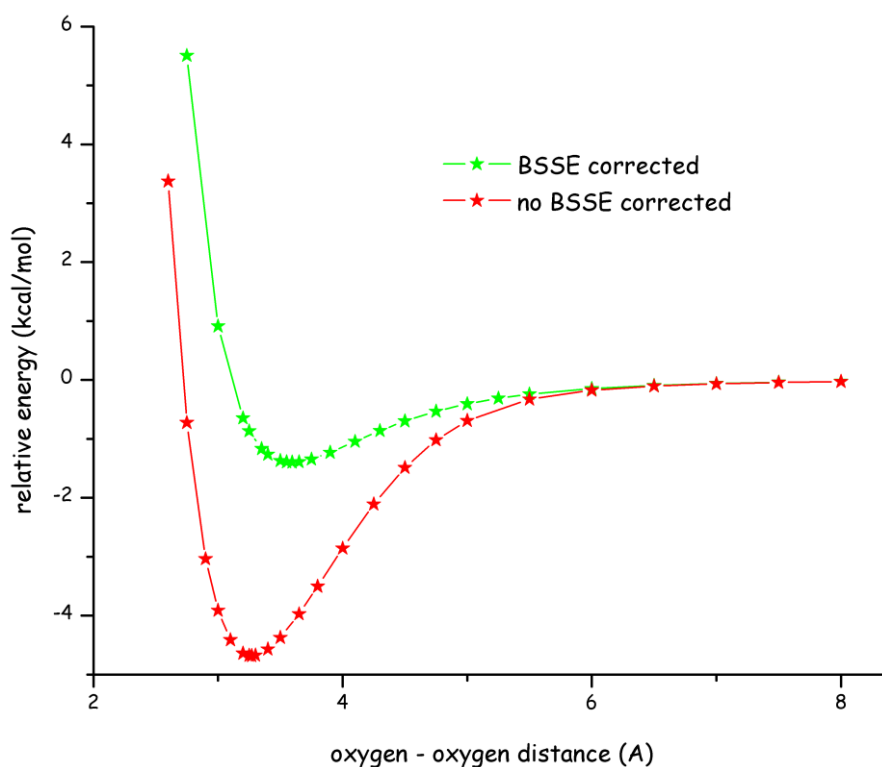
σχήμα 100: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

Η μείωση αυτή του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για τη μέθοδο frozen core MP2 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 21 όπου γίνεται εμφανές πως η επίδραση της διόρθωσης BSSE για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου στην απόσταση ισορροπίας είναι ιδιαίτερα μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 2% και 5%). Αντίθετα, η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 25% και 100%).

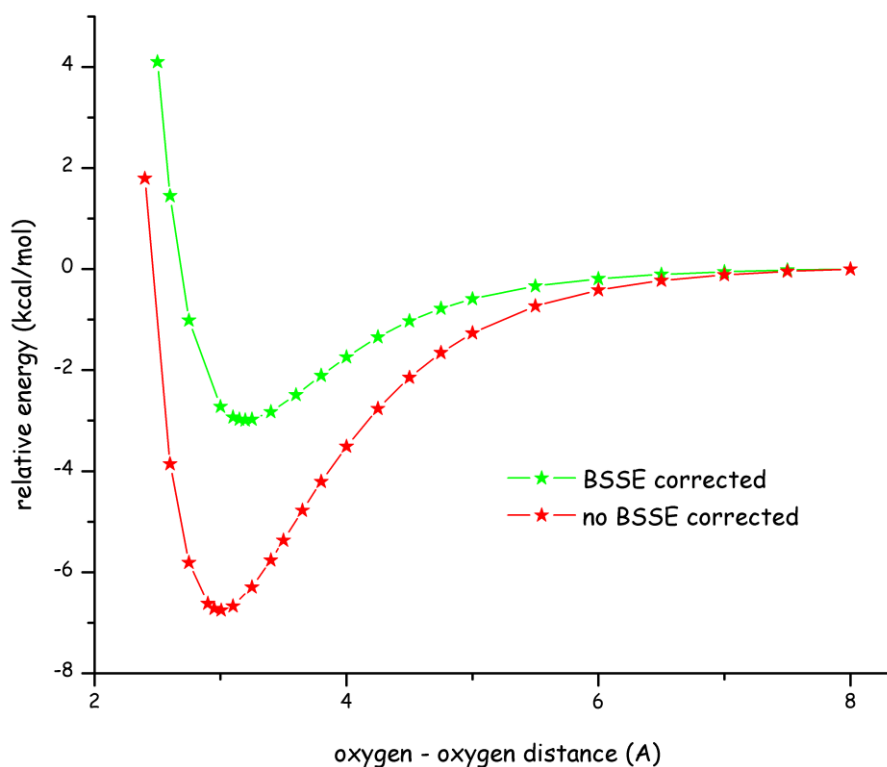
basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	0.3183	4.536	0.5661	4.314
aug-cc-pVDZ	0.6407	4.277	1.3208	4.110
cc-pVTZ	0.5796	4.226	0.7713	4.145
aug-cc-pVTZ	0.8151	4.114	1.1858	4.028
cc-pVQZ	0.7750	4.115		
aug-cc-pVQZ	0.8751	4.066		

πίνακας 21: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVQZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

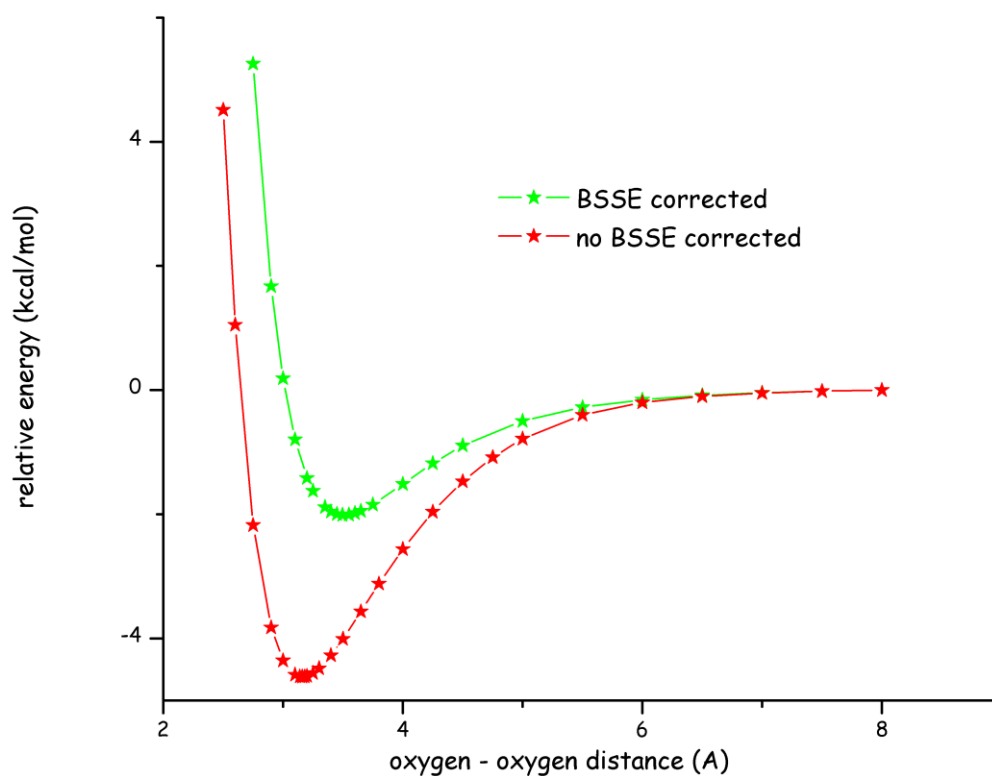
6.3.3.2 αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου



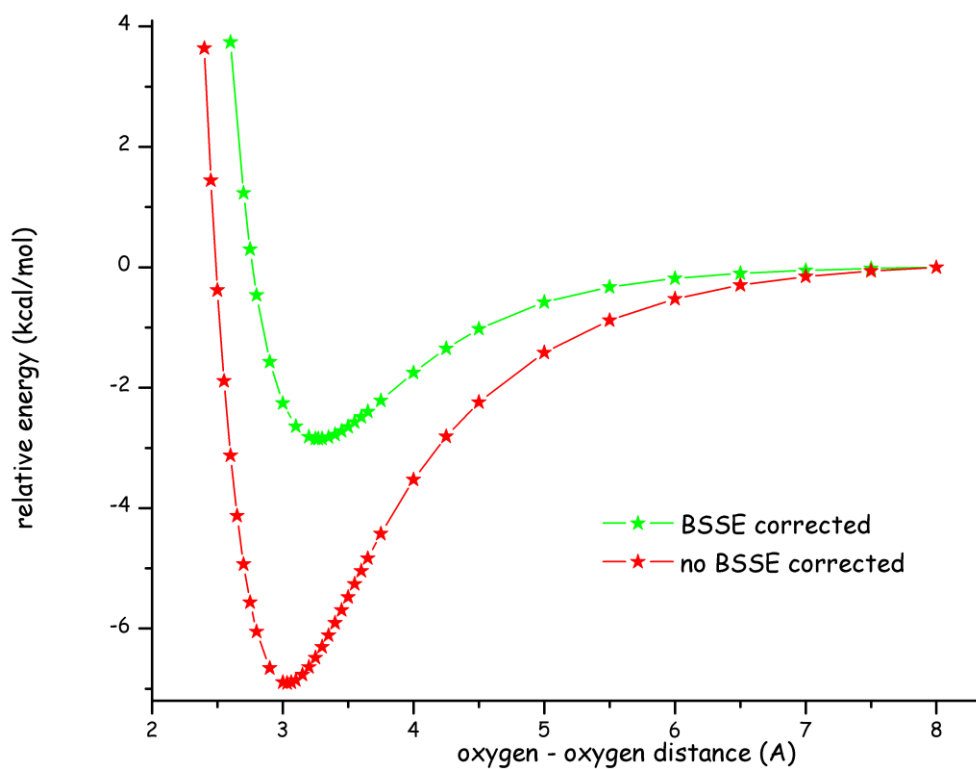
σχήμα 101: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 102: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 103: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

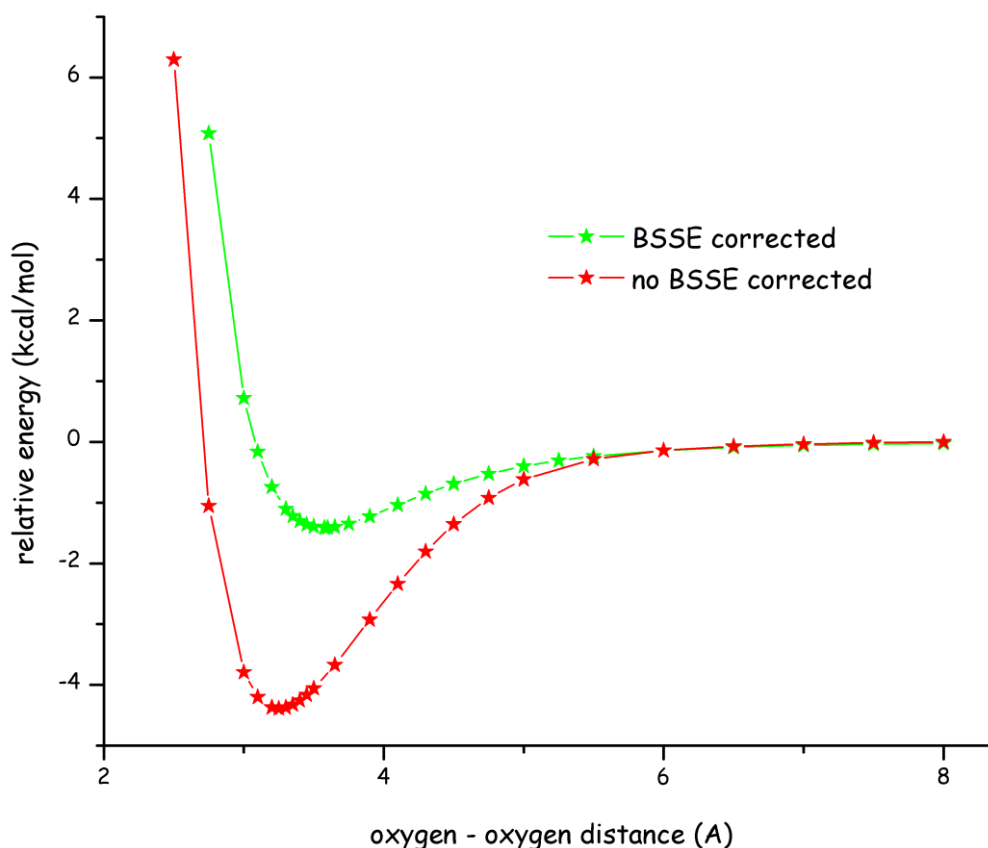


σχήμα 104: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

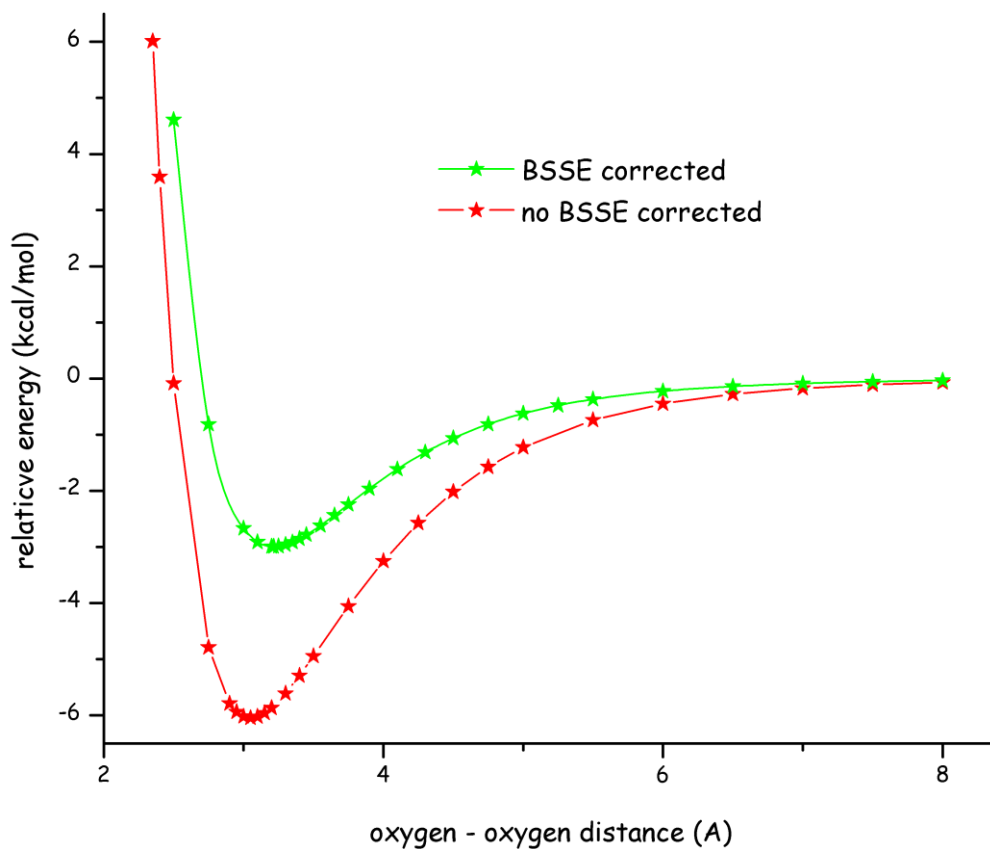
Η μείωση του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για τη μέθοδο full core MP2 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 22 από τον οποίο γίνεται εμφανές πως η επίδραση της διόρθωσης BSSE για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου στην απόσταση ισορροπίας είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 6% και 10%). Αντίθετα, η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 125% και 235%).

basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	1.3707	3.594	4.6816	3.270
aug-cc-pVDZ	2.9885	3.197	6.8639	3.006
cc-pVTZ	2.0124	3.496	4.6573	3.160
aug-cc-pVTZ	2.8479	3.271	6.9049	3.033

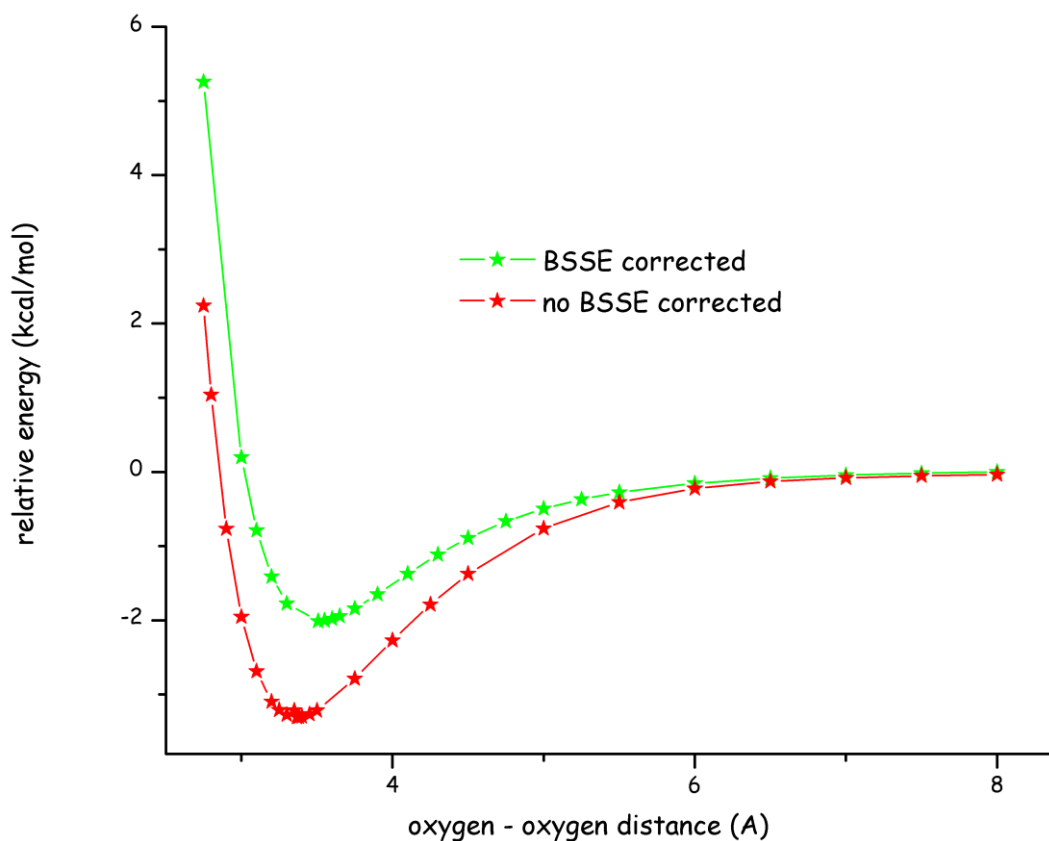
πίνακας 22: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



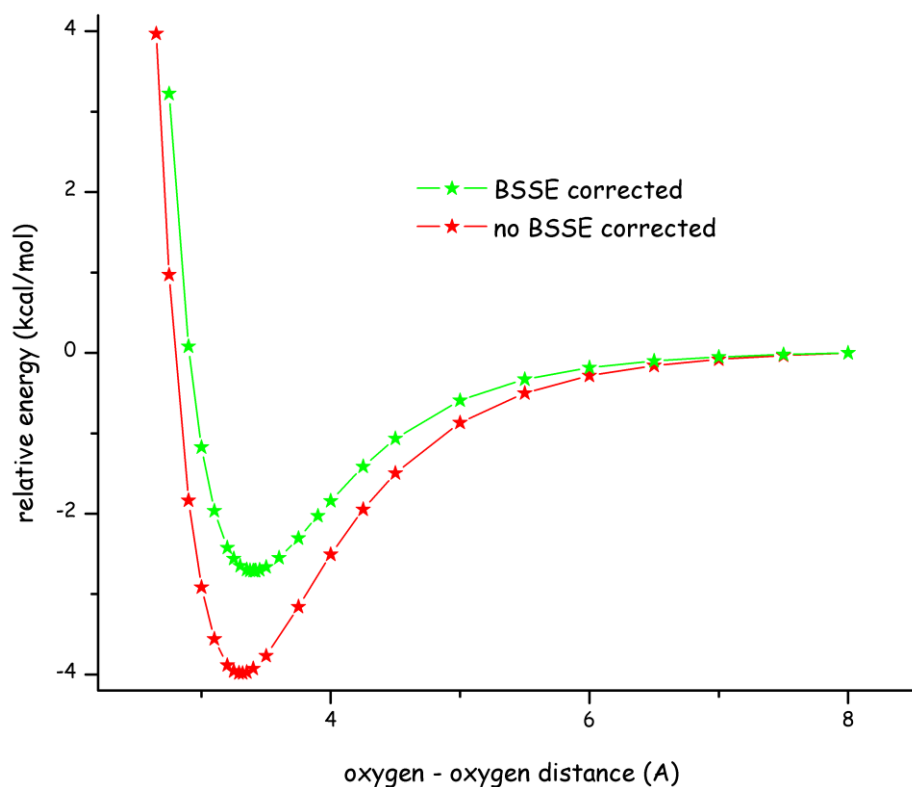
σχήμα 105: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 106: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 107: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



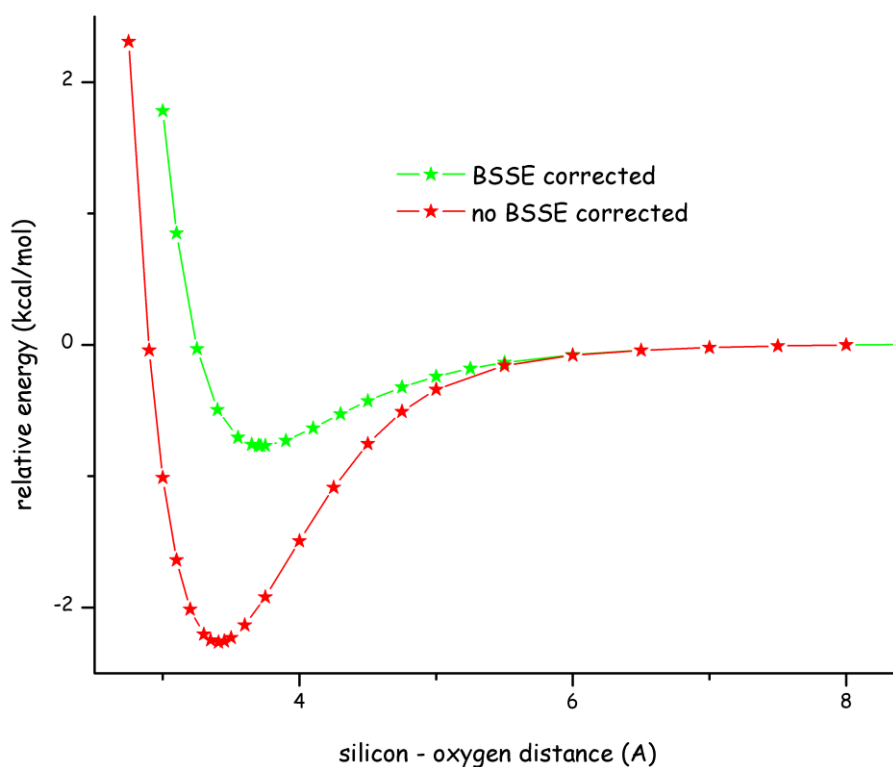
σχήμα 108: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

Η μείωση αυτή του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για τη μέθοδο full core MP2 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 23 όπου παρατηρούμε ότι ενώ η επίδραση της διόρθωσης BSSE στην απόσταση ισορροπίας είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 3% και 9%), η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 47% και 210%) καθιστώντας την διόρθωση για το BSSE υποχρεωτική.

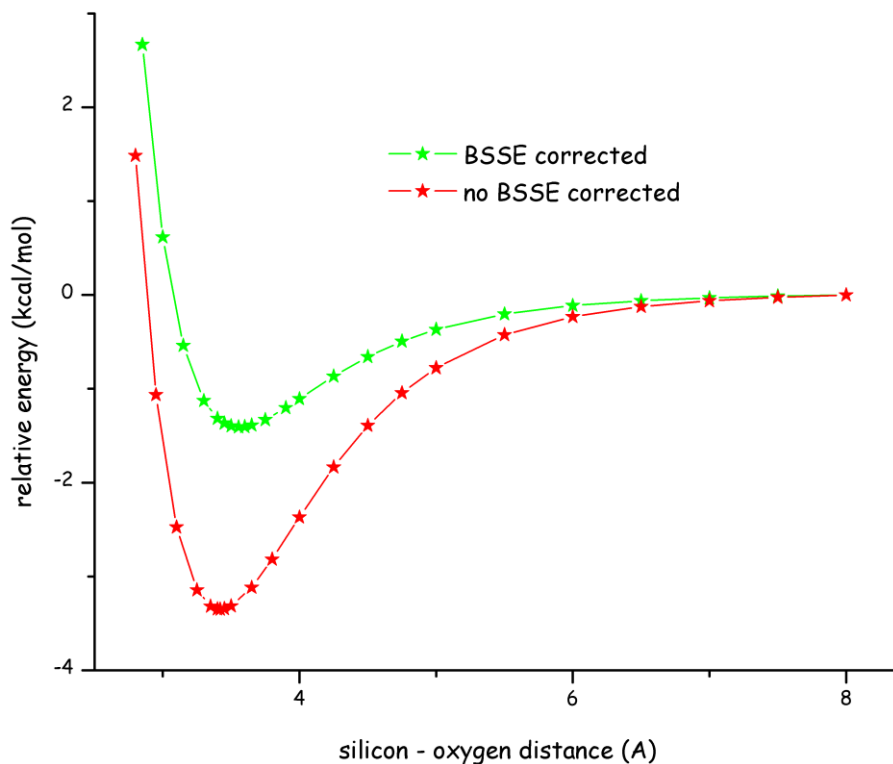
basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	1.3908	3.577	4.4194	3.250
aug-cc-pVDZ	2.9572	3.216	6.0701	3.050
cc-pVTZ	2.0096	3.506	3.3048	3.367
aug-cc-pVTZ	2.7090	3.413	4.0579	3.319

πίνακας 23: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å

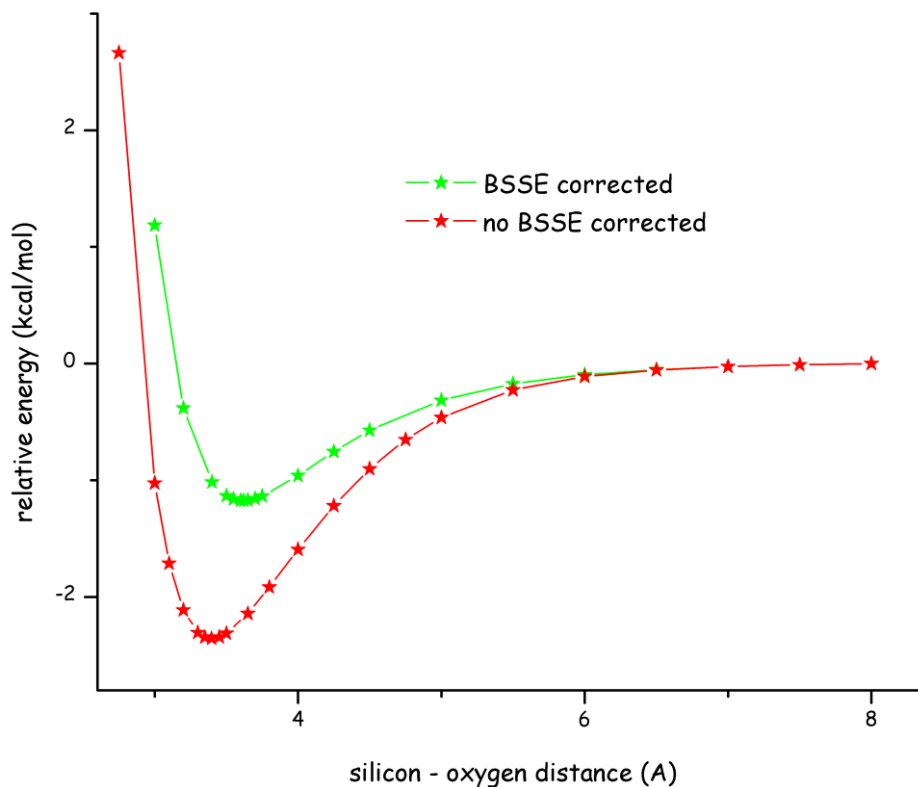
6.3.3.3 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου



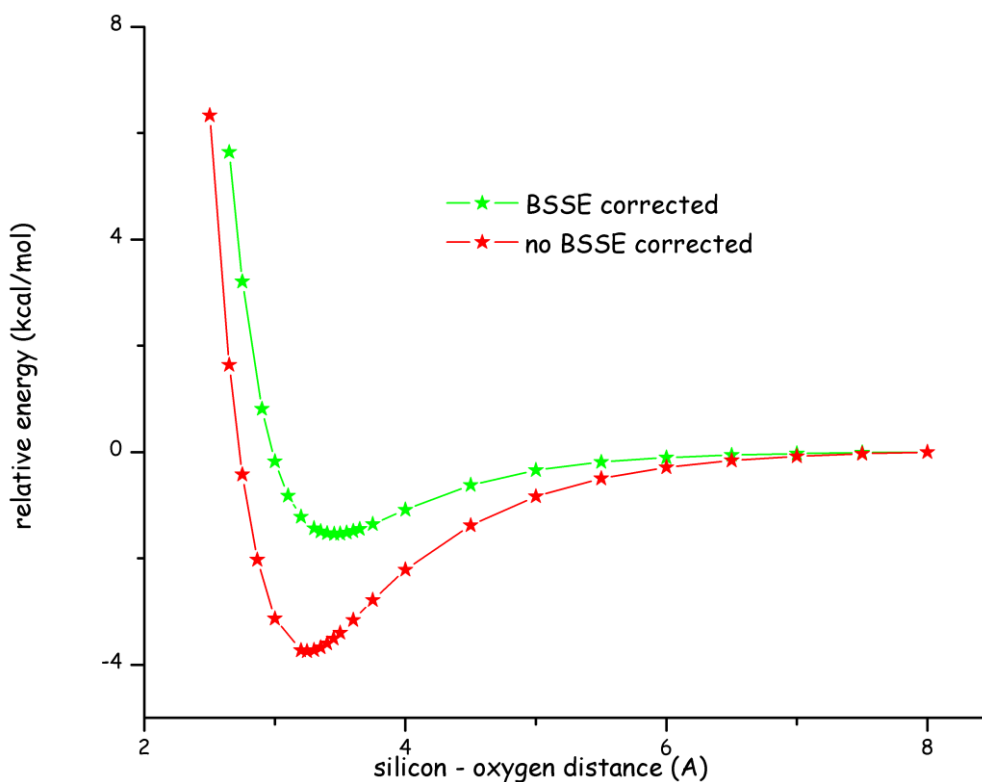
σχήμα 109: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 110: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 111: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.

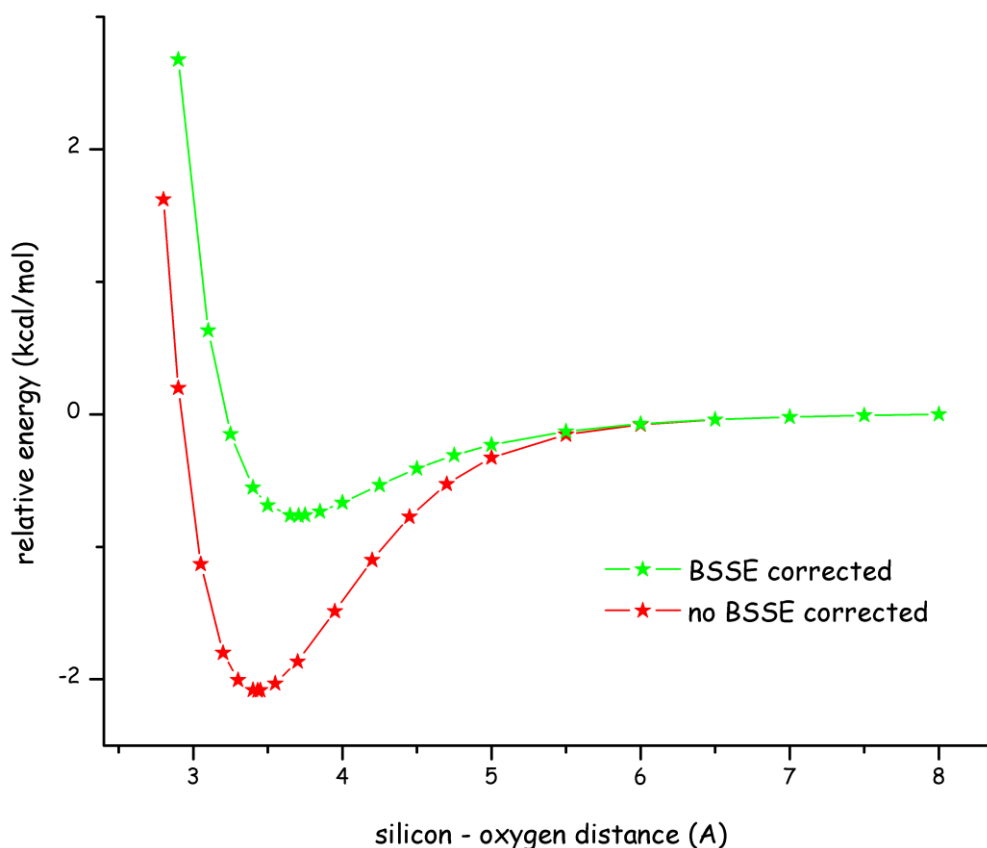


σχήμα 112: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.

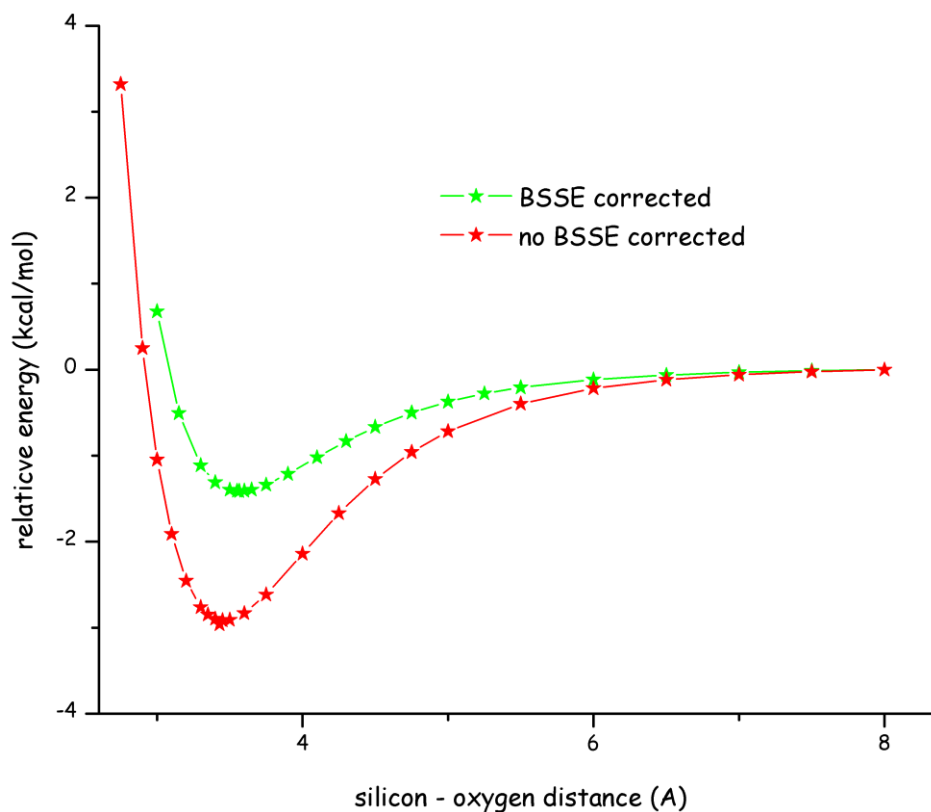
Η μείωση αυτή του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για τη μέθοδο full core MP2 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 24 όπου παρατηρούμε πως επίδραση της διόρθωσης BSSE για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου στην απόσταση ισορροπίας είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 4% και 8%). Αντίθετα, η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 99% και 190%).

basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	0.7672	3.716	2.2806	3.408
aug-cc-pVDZ	1.4077	3.554	3.4162	3.420
cc-pVTZ	1.1723	3.622	2.3776	3.397
aug-cc-pVTZ	1.5374	3.454	3.8243	3.246

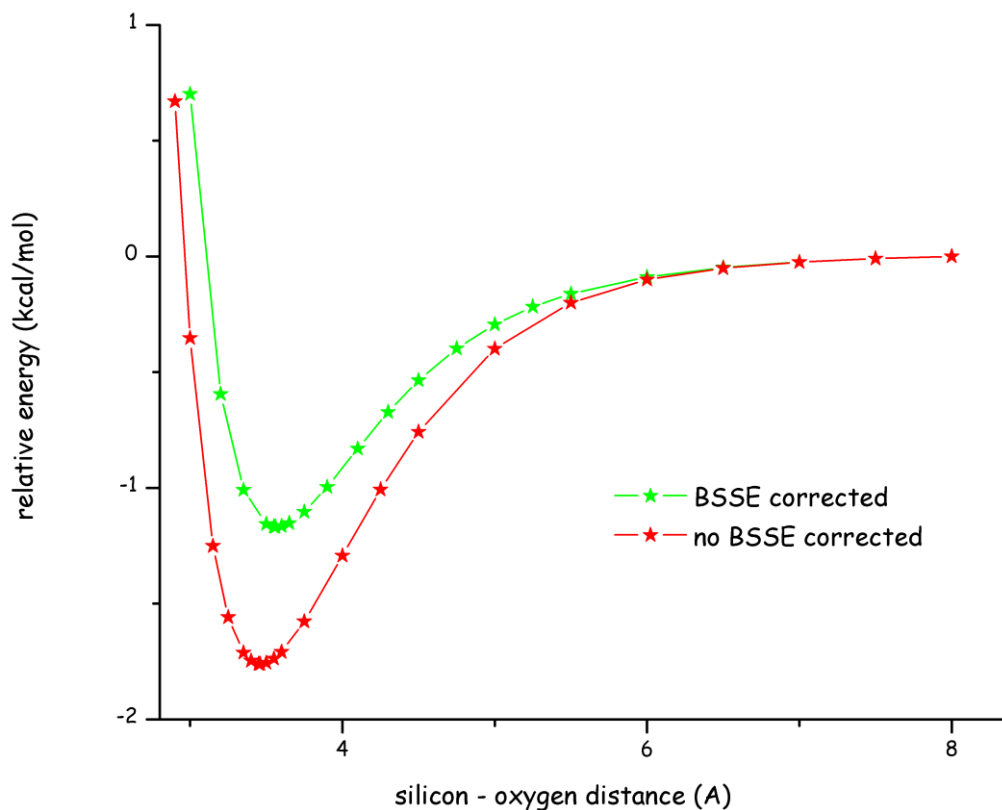
πίνακας 24: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



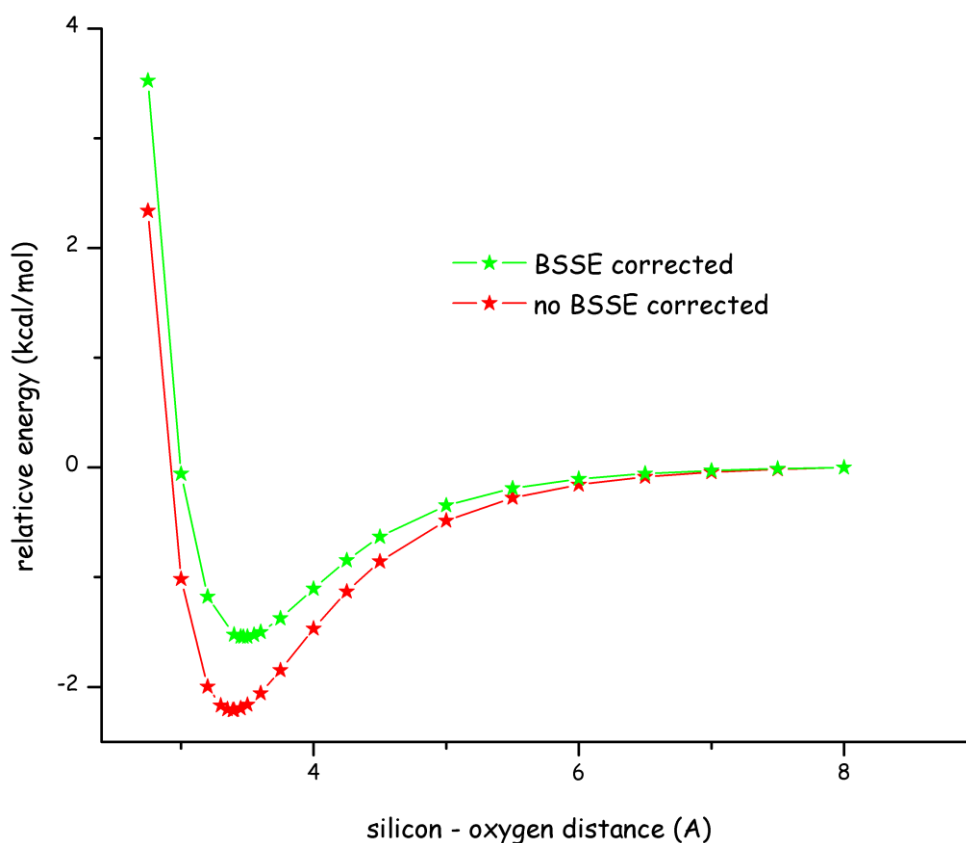
σχήμα 113: BSSE και non-BSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 114: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 115: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 Å.



σχήμα 116: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

Η μείωση αυτή του βάθους του πηγαδιού ϵ_0 και η αύξηση της απόστασης ισορροπίας r_0 , στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για τη μέθοδο full core MP2 παρουσιάζεται αναλυτικά στον πίνακα 25 από τον οποίο γίνεται εμφανές πως η επίδραση της διόρθωσης BSSE για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου στην απόσταση ισορροπίας είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται μεταξύ 2% και 7%). Αντίθετα, η επίδρασή της στο βάθος του πηγαδιού είναι ιδιαίτερα μεγάλη (κυμαίνεται μεταξύ 45% και 170%).

basis set	BSSE corrected		non BSSE corrected	
	ϵ_0	r_0	ϵ_0	r_0
cc-pVDZ	0.7650	3.706	2.1019	3.431
aug-cc-pVDZ	1.4110	3.564	3.0168	3.430
cc-pVTZ	1.1677	3.560	1.7814	3.460
aug-cc-pVTZ	1.5428	3.471	2.2473	3.390

πίνακας 25: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.

6.4 συναρτησιακή μορφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Το επόμενο βήμα είναι η περιγραφή αυτής της κβαντομηχανικής καμπύλης αλληλεπίδρασης με μία μαθηματική συνάρτηση κατάλληλης μορφής. Όπως και στην περίπτωση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων, οι συναρτήσεις αυτές πρέπει να έχουν κατά το δυνατόν απλή μαθηματική μορφή, να περιγράφουν ικανοποιητικά (δηλαδή με μικρή απόκλιση από την κβαντομηχανική καμπύλη) την αλληλεπίδραση και να αναπαράγουν τα βασικά της χαρακτηριστικά. Σε αντίθεση με τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, οι μη δεσμικές μπορούν να διαιρεθούν (με κέντρο τη χαρακτηριστική απόσταση ισορροπίας) σε δύο τμήματα' στο ελκτικό και στο απωστικό τμήμα με διαφορετική φυσική προέλευση και διαφορετική μαθηματική συμπεριφορά.

ελκτικό τμήμα της καμπύλης - δυνάμεις διασποράς

Το ελκτικό τμήμα της καμπύλης προέρχεται από δυνάμεις μακράς εμβέλειας οι οποίες ονομάζονται δυνάμεις διασποράς. Οφείλονται στα στιγμιαία δίπολα που δημιουργούνται στα άτομα καθώς έχουμε διακυμάνσεις στα ηλεκτρονικά τους νέφη. Ένα στιγμιαίο δίπολο σε ένα άτομο είναι δυνατόν να επάγει ένα στιγμιαίο δίπολο σε γειτονικό άτομο δημιουργώντας έτσι ένα ελκτικό επαγωγικό φαινόμενο. Σύμφωνα με το απλό μοντέλο που ανέπτυξε ο Drude, η αλληλεπίδραση αυτή περιγράφεται από έναν όρο $1/r^6$ και περιλαμβάνει μόνο αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου. Μπορούν να προστεθούν και όροι διπόλου - τετραπόλου, τετραπόλου-τετραπόλου κλπ οι οποίοι εισάγουν δυνάμεις μεγαλύτερης τάξης στο παραπάνω ανάπτυγμα.

απωστικό τμήμα της καμπύλης - δυνάμεις ανταλλαγής ή επικάλυψης

Το απωστικό τμήμα της καμπύλης έχει χαρακτήρα μικρής εμβέλειας και οφείλεται στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Σύμφωνα με αυτήν, δύο ηλεκτρόνια σε ένα σύστημα δεν μπορούν να έχουν ακριβώς τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς και έτσι δεν μπορούν να πλησιάσουν πάρα πολύ κοντά στον χώρο (αφού τα δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να καταλαμβάνουν το ίδιο σημείο). Έτσι οι δυνάμεις ανταλλαγής κρατούν σε απόσταση τους πυρήνες των ατόμων. Στις πολύ μικρές αποστάσεις, η ενέργεια αλληλεπίδρασης περιγράφεται από έναν όρο $1/r$ λόγω αυτής της πυρηνικής άπωσης αλλά σε μεγαλύτερες αποστάσεις η ενέργεια πέφτει εκθετικά $\exp(-2r/a_0)$ όπου a_0 η ακτίνα του Bohr.

6.4.1 μαθηματική μορφή της καμπύλης

Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μορφές παρατίθενται στις παραγράφους που ακολουθούν.

6.4.1.1 δυναμικό Lennard - Jones

Η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μορφή είναι αυτή του δυναμικού Lennard Jones 12-6^[61]. Πρόκειται για ένα δυναμικό το οποίο χαρακτηρίζεται από ένα ελκτικό μέρος που μεταβάλλεται με το $1/r^6$ και ένα απωστικό που μεταβάλλεται με το $1/r^{12}$. Μολονότι το ελκτικό τμήμα της καμπύλης αυτής είναι σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις για τις δυνάμεις διασποράς, η συναρτησιακή μορφή του απωστικού τμήματος οφείλεται καθαρά στην υπολογιστική ευκολία με την οποία προκύπτει ο όρος $1/r^{12}$ από τον $1/r^6$ και αποκλίνει από τις θεωρητικές προβλέψεις που τον θέλουν να έχει εκθετική εξάρτηση.

Στην απλούστερή του μορφή γράφεται ως

$$U_{LJ} = \varepsilon \left[\left(\frac{R}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R}{r} \right)^6 \right] \quad (75)$$

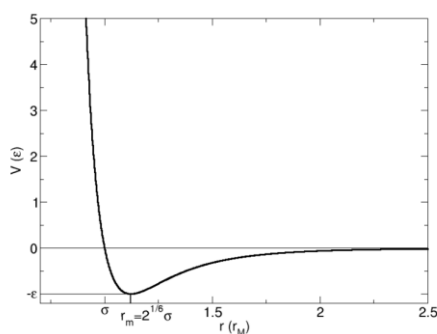
όπου και έχει δύο παραμέτρους, το ε που χαρακτηρίζει το βάθος του πηγαδιού και το R που είναι η απόσταση ισορροπίας του συστήματος, η απόσταση δηλαδή όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης εμφανίζει το ελάχιστό της (δηλ. $-\varepsilon$).

Εναλλακτικά, το δυναμικό αυτό μπορεί να γραφεί ως

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (76)$$

όπου σ είναι η (πεπερασμένη) απόσταση μεταξύ των στην οποία το δυναμικό των δύο σωμάτων μηδενίζεται. Οι δύο αποστάσεις (σ και R) σχετίζονται με την σχέση $R = 2^{1/6}\sigma$.

Το δυναμικό αυτό παρέχει πολύ καλή περιγραφή για τις ιδιότητες των ευγενών αερίων, και ικανοποιητική περιγραφή στις μεγάλες και μικρές αποστάσεις για τις ιδιότητες ουδέτερων ατόμων και μορίων.



σχήμα 117: γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard- Jones 12-6. Πηγή: wikipedia

6.4.1.2 δυναμικό Mie

Το δυναμικό Mie^[62] δίνεται από την

$$U_{Mie} = \varepsilon \left[\frac{n}{m-n} \left(\frac{R}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{R}{r} \right)^n \right] \quad (77)$$

με $m > n > 0$. Οι παράμετροι ε και R έχουν την ερμηνεία που έχουν στο δυναμικό Lennard Jones, το οποίο είναι μία ειδική περίπτωση του δυναμικού Mie με $m=12$ και $n=6$. Το δυναμικό Mie αναφέρεται πολλές φορές και ως γενικευμένο δυναμικό Lennard Jones.

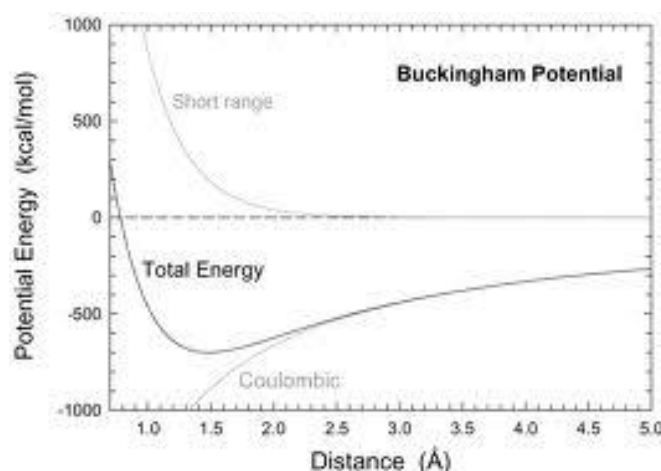
Αντίστοιχα, με $m=12$ και $n=10$ το δυναμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των δεσμών υδρογόνου.

6.4.1.3 δυναμικό Buckingham

Αποτελείται^[63] από έναν εκθετικό απωστικό όρο που περιγράφει ρεαλιστικότερα την άπωση ανταλλαγής (όπως αυτή προκύπτει από την απαγορευτική αρχή του Pauli) από ότι ο αντίστοιχος όρος της αρνητικής δωδεκάτης δύναμης του δυναμικού Lennard - Jones και από έναν ελκτικό όρο όμοιο με αυτόν του δυναμικού Lennard - Jones. Έχει τη μορφή:

$$U_B = A \exp(-Br) - \frac{C}{r^6} \quad (78)$$

Το πρόβλημα με το δυναμικό αυτό είναι ότι σε πολύ μικρές αποστάσεις (καθώς $r \rightarrow 0$) γίνεται αφύσικα αρνητικό με αποτέλεσμα να παρουσιάζει αφύσικη συμπεριφορά σε πολύ μικρές ενδοατομικές αποστάσεις. Επιπλέον, σε σχέση με το δυναμικό Lennard - Jones είναι τέσσερις φορές πιο αργό υπολογιστικά.



σχήμα 118: δυναμικό Buckingham. Πηγή : wikipedia

6.4.1.4 δυναμικό Morse

Το δυναμικό Morse^[57] αναπτύχθηκε για να περιγράψει την αλληλεπίδραση σε διατομικά μόρια. Είναι αποτελεσματικότερο από το δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή στην περιγραφή των διατομικών ταλαντώσεων γιατί μπορεί να περιγράψει τόσο την αναρμονικότητα όσο και την διάσπαση των δεσμών.

Στην μορφή

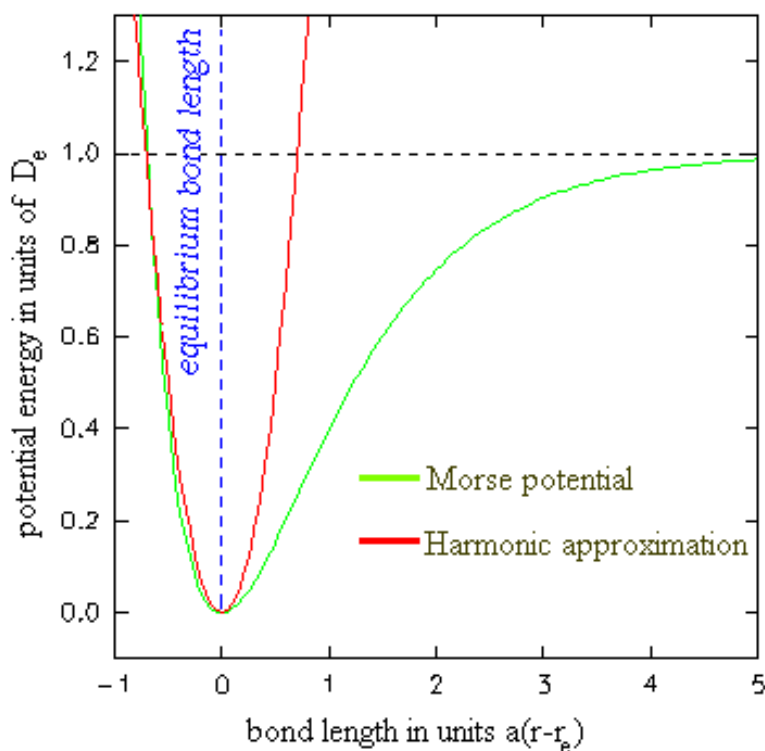
$$U_M = D_M [1 - e^{-a(r-R)}]^2 \quad (79)$$

εμφανίζει ελάχιστο, είναι μηδέν στην απόσταση ισορροπίας R και τείνει στην ενέργεια διαχωρισμού D_M καθώς η (διατομική) απόσταση τείνει στο άπειρο.

Για να είναι σε μορφή άμεσα συγκρίσιμη με τα υπόλοιπα δυναμικά, αφαιρούμε την ενέργεια διαχωρισμού, οπότε

$$U_M^* = U_M - D_M = D_M [\exp(-2a(r-R)) - 2\exp(-a(r-R))] \quad (80)$$

Το τροποποιημένο αυτό δυναμικό Morse, εμφανίζει ελάχιστο $-D_M$ στην απόσταση ισορροπίας R ενώ τείνει στο μηδέν καθώς η διατομική απόσταση τείνει στο άπειρο.



© O. S. Smart, 1995

σχήμα 119: το δυναμικό Morse. Πηγή: www.cryst.bbk.ac.uk

6.4.1.5 σχέση μεταξύ των δυναμικών

Τα τρία αυτά δυναμικά, μολονότι έχουν διαφορετική συναρτησιακή μορφή, μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους.

Για να προσδιορίσουμε την σχέση τους, εστιάζουμε σε δύο περιοχές

- κοντά στην απόσταση ισορροπίας και
- μακριά από την απόσταση ισορροπίας.

Για την πρώτη περιοχή απαιτούμε τα δύο δυναμικά να έχουν στην απόσταση ισορροπίας ίδια τιμή, ίδια κλίση και ίδια καμπυλότητα. Για τις μεγάλες αποστάσεις, συγκρίνουμε την συμπεριφορά των όρων των δυναμικών για $r \rightarrow \infty$.

σχέση μεταξύ δυναμικού Mie και δυναμικού Buckingham

Ξεκινάμε από την συναρτησιακή μορφή των δύο δυναμικών:

Το δυναμικό Mie δίνεται από την εξίσωση (77):

$$U_{Mie} = D \left[\frac{n}{m-n} \left(\frac{R}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{R}{r} \right)^n \right]$$

Ενώ το δυναμικό Buckingham από την εξίσωση (78):

$$U_B = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6}$$

κοντά στην απόσταση ισορροπίας:

Απαιτούμε, στην απόσταση ισορροπίας R τα δύο δυναμικά να έχουν

- Την ίδια τιμή (δηλαδή το ίδιο ελάχιστο)

$$U_{Mie} = U_B|_{r=R} \quad (81)$$

- Την ίδια κλίση

$$\frac{\partial U_{Mie}}{\partial r} = \frac{\partial U_B}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (82)$$

- Την ίδια καμπυλότητα

$$\frac{\partial^2 U_{Mie}}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 U_B}{\partial r^2} \Big|_{r=R} \quad (83)$$

Το **ελάχιστο** του δυναμικού Mie είναι:

$$U_{Mie}|_{r=R} = D \left[\frac{n}{m-n} \left(\frac{R}{R}\right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{R}{R}\right)^n \right] = D \left[\frac{n}{m-n} - \frac{m}{m-n} \right] = -D \quad (84)$$

Το **ελάχιστο** του δυναμικού Buckingham είναι:

$$U_B|_{r=R} = Ae^{-BR} - \frac{C}{R^6} \quad (85)$$

Οπότε από την σχέση (81)

$$Ae^{-BR} - \frac{C}{R^6} = -D \quad (86)$$

Η **κλίση** του δυναμικού Mie στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U_{Mie}}{\partial r} \right|_{r=R} &= -D \frac{n}{m-n} R^m m r^{-m-1} + D \frac{m}{m-n} R^n n r^{-n-1} \Big|_{r=R} = \\ &= -D \frac{n}{m-n} R^m m R^{-m-1} + D \frac{m}{m-n} R^n n R^{-n-1} = \\ &= -D \frac{nm}{m-n} R^{-1} + D \frac{mn}{m-n} R^{-1} = 0 \end{aligned} \quad (87)$$

Ενώ η **κλίση** του δυναμικού Buckingham στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\left. \frac{\partial U_B}{\partial r} \right|_{r=R} = -ABe^{-Br} + 6 \frac{C}{r^7} \Big|_{r=R} = -ABe^{-BR} + 6 \frac{C}{R^7} \quad (88)$$

Οπότε από την σχέση (82),

$$-ABe^{-BR} + 6 \frac{C}{R^7} = 0 \longrightarrow ABRe^{-BR} = 6 \frac{C}{R^6} \quad (89)$$

Η **καμπυλότητα** του δυναμικού Mie στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 U_{Mie}}{\partial r^2} \right|_{r=R} &= D \frac{n}{m-n} R^m m(m+1) r^{-m-2} - D \frac{m}{m-n} R^n n(n+1) r^{-n-2} \Big|_{r=R} \\ &= D \frac{n}{m-n} R^m m(m+1) R^{-m-2} - D \frac{m}{m-n} R^n n(n+1) R^{-n-2} \\ &= D \frac{nm}{m-n} [R^m(m+1)R^{-m-2} - R^n(n+1)R^{-n-2}] = D \frac{nm}{m-n} \left[\frac{m+1}{R^2} - \frac{n+1}{R^2} \right] = D \frac{nm}{m-n} \frac{m-n}{R^2} \\ &= D \frac{nm}{R^2} \end{aligned} \quad (90)$$

Η **καμπυλότητα** του δυναμικού Buckingham στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\left. \frac{\partial^2 U_B}{\partial r^2} \right|_{r=R} = AB^2 e^{-Br} - 42 \frac{C}{r^8} \Big|_{r=R} = AB^2 e^{-BR} - 42 \frac{C}{R^8} \quad (91)$$

Οπότε, από την σχέση (83):

$$AB^2e^{-BR} - 42\frac{C}{R^8} = D\frac{nm}{R^2} \longrightarrow A(BR)^2e^{-BR} - 42\frac{C}{R^6} = Dmn \quad (92)$$

$$Ae^{-BR} - \frac{C}{R^6} = -D \xrightarrow{ABRe^{-BR} = 6\frac{C}{R^6}} Ae^{-BR} - \frac{ABRe^{-BR}}{6} = -D$$

$$\longrightarrow \frac{ABRe^{-BR}}{6} - Ae^{-BR} = D \longrightarrow \frac{BR-6}{6}Ae^{-BR} = D \quad (93)$$

$$A(BR)^2e^{-BR} - 42\frac{C}{R^6} = Dmn \xrightarrow{ABRe^{-BR} = 6\frac{C}{R^6}} A(BR)^2e^{-BR} - 7ABRe^{-BR} = mnD$$

$$\longrightarrow BR(BR-7)Ae^{-BR} = mnD \quad (94)$$

Πολλαπλασιάζουμε τη σχέση (93) με mn και την εξισώνουμε με τη σχέση (94), οπότε

$$BR(BR-7)Ae^{-BR} = mn\frac{BR-6}{6}Ae^{-BR} \xrightarrow{yields} BR(BR-7) = mn\frac{BR-6}{6} \quad (95)$$

Εάν θέσουμε $\xi = BR$ τότε

$$\xi(\xi-7) = mn\frac{\xi-6}{6} \xrightarrow{yields} 6\xi^2 - 42\xi - mn\xi + 6mn = 0 \xrightarrow{yields} 6\xi^2 - (42+nm)\xi + 6nm = 0 \quad (96)$$

Οι λύσεις του πολυωνύμου της σχέσης 96 δίνονται από την

$$\xi_{1,2} = \frac{42 + mn \pm \sqrt{(42 + mn)^2 - 144mn}}{12}$$

$$\xi_{1,2} = \frac{42 + mn \pm \sqrt{1764 + 84mn + m^2n^2 - 144mn}}{12}$$

$$\xi_{1,2} = \frac{42 + mn \pm \sqrt{1764 - 60mn + m^2n^2}}{12}$$

Ξαναγράφουμε την εξίσωση 78 για το δυναμικό Buckingham με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να περιλαμβάνει την αδιάστατη μεταβλητή ξ :

$$U_B = Ae^{-Br\frac{R}{r}} - \frac{C}{R^6}\left(\frac{R}{r}\right)^6 \xrightarrow{yields}$$

$$U_B = Ae^{-\frac{\xi r}{R}} - \frac{C}{R^6} \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (97)$$

Ομοίως ξαναγράφουμε τη σχέση (93):

$$\frac{\xi - 6}{6} Ae^{-\xi} = D \xrightarrow{\text{yields}} A = D \frac{6}{\xi - 6} e^\xi \quad (98)$$

Ομοίως ξαναγράφουμε τη σχέση (89)

$$D \frac{6}{\xi - 6} e^\xi \xi e^{-\xi} = \frac{6C}{R^6} \xrightarrow{\text{yields}} \frac{C}{R^6} = D \frac{\xi}{\xi - 6} \quad (99)$$

Οπότε το δυναμικό Buckingham (εξίσωση 78) μπορεί να γραφεί ως:

$$U_B = \left[D \frac{6}{\xi - 6} e^\xi \right] e^{-\frac{\xi r}{R}} - \left[D \frac{\xi}{\xi - 6} \right] \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (100)$$

Συγκρίνοντας την έκφραση αυτή με το δυναμικό Mie (εξίσωση 77) , βλέπουμε πως τα δύο δυναμικά μπορούν να συνδεθούν μόνο εάν $n=6$ δηλ:

$$U_{Mie_{m-6}} = D \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{R}{r}\right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{R}{r}\right)^6 \right] \quad (101)$$

Ενώ το ξ προσδιορίζεται από την έκφραση:

$$\xi = \frac{42 + 6m + \sqrt{1764 - 360m + 36m^2}}{12} = \frac{m+7}{2} + \frac{\sqrt{m^2 - 10m + 49}}{2} \quad (102)$$

Στις μεγάλες αποστάσεις

Για να προσδιορίσουμε την σχέση μεταξύ των δύο δυναμικών σε μεγάλες αποστάσεις, τις γράφουμε αρχικά σε αδιάστατη μορφή:

$$\frac{U_B}{D_B} = \left[\frac{6}{\xi - 6} e^\xi \right] e^{-\frac{\xi r}{R}} - \left[\frac{\xi}{\xi - 6} \right] \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (103)$$

και

$$\frac{U_{Mie_{m-6}}}{D_{Mie_{m-6}}} = \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{R}{r}\right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{R}{r}\right)^6 \right] \quad (104)$$

Εάν τις συγκρίνουμε βλέπουμε πως για να σχετίζονται οι δύο αυτές εκφράσεις πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$D_{Mie_{m-6}} = D_B \quad (105)$$

και

$$\xi = m \quad (106)$$

Για $r \rightarrow \infty$, οι δύο αδιάστατες εκφράσεις έχουν την ίδια συμπεριφορά δηλαδή

$$\left(\frac{R}{r}\right)^\xi \rightarrow 0 \quad (107)$$

και

$$e^{\xi(1-r/R)} \cong e^{-r/R} \rightarrow 0 \quad (108)$$

(Σημειώνουμε εδώ ότι και για $r=R$ - δηλαδή στην απόσταση ισορροπίας- οι δύο εκφράσεις ταυτίζονται).

σχέση μεταξύ δυναμικού Lennard Jones 12-6 και του δυναμικού Morse

Ξεκινάμε από την συναρτησιακή μορφή των δύο δυναμικών:

Το δυναμικό Lennard - Jones 12-6 δίνεται από την εξίσωση (75) :

$$U_{LJ} = D_{LJ} \left[\left(\frac{R}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{R}{r}\right)^6 \right]$$

Ενώ το δυναμικό Morse από την εξίσωση (80):

$$U_M^* = D_M [\exp(-2a(r - R)) - 2\exp(-a(r - R))]$$

κοντά στην απόσταση ισορροπίας:

Απαιτούμε, στην απόσταση ισορροπίας R τα δύο δυναμικά να έχουν

- Την ίδια τιμή (δηλαδή το ίδιο ελάχιστο)

$$U_{LJ} = U_M^* \Big|_{r=R} \quad (109)$$

- Την ίδια κλίση

$$\frac{\partial U_{LJ}}{\partial r} = \frac{\partial U_M^*}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (110)$$

- Την ίδια καμπυλότητα

$$\frac{\partial^2 U_{LJ}}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 U_M^*}{\partial r^2} \Big|_{r=R} \quad (111)$$

Το **ελάχιστο** του δυναμικού Lennard-Jones είναι

$$U_{LJ}|_{r=R} = -D_{LJ} \quad (112)$$

Το ελάχιστο του δυναμικού Morse είναι

$$U_M^*|_{r=R} = -D_M \quad (113)$$

Οπότε

$$D_M = D_{LJ} = D \quad (114)$$

Η κλίση του δυναμικού Lennard Jones είναι:

$$\frac{\partial U_{LJ}}{\partial r} = D \left[12 \frac{R^{12}}{r^{13}} - 12 \frac{R^6}{r^7} \right] = -12D \left[\frac{R^{12}}{r^{13}} - \frac{R^6}{r^7} \right] \quad (115)$$

και η τιμή της στην απόσταση ισορροπίας είναι 0 (αφού στο σημείο ισορροπίας εμφανίζεται το ελάχιστο).

Η κλίση του δυναμικού Morse είναι:

$$\frac{\partial U_M^*}{\partial r} = D[(-2a)e^{-2a(r-R)} - 2(-a)e^{-a(r-R)}] = -2Da[e^{-2a(r-R)} - e^{-a(r-R)}] \quad (116)$$

και η τιμή της στην απόσταση ισορροπίας είναι 0 (αφού στο σημείο ισορροπίας εμφανίζεται το ελάχιστο).

Η καμπυλότητα του δυναμικού Lennard - Jones είναι:

$$\frac{\partial^2 U_{LJ}}{\partial r^2} = 12D \left[13 \frac{R^{12}}{r^{14}} - 7 \frac{R^6}{r^8} \right] \quad (117)$$

Και η τιμή της στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\left. \frac{\partial^2 U_{LJ}}{\partial r^2} \right|_{r=R} = 12D \frac{13 - 7}{R^2} = \frac{72D}{R^2} \quad (118)$$

Η καμπυλότητα του δυναμικού Morse είναι:

$$\frac{\partial^2 U_M^*}{\partial r^2} = 2Da^2[e^{-2a(r-R)} - e^{-a(r-R)}] \quad (119)$$

Και η τιμή της στην απόσταση ισορροπίας είναι:

$$\left. \frac{\partial^2 U_M^*}{\partial r^2} \right|_{r=R} = 2Da^2[2 - 1] = 2Da^2 \quad (120)$$

Οπότε:

$$2Da^2 = \frac{72D}{R^2} \rightarrow a^2 = \frac{36}{R^2} \rightarrow aR = 6 \quad (121)$$

Στις μεγάλες αποστάσεις

Για να προσδιορίσουμε την σχέση μεταξύ των δύο δυναμικών σε μεγάλες αποστάσεις, τις γράφουμε αρχικά σε αδιάστατη μορφή:

$$\frac{U_{LJ}}{D_{LJ}} = \left(\frac{R}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{R}{r}\right)^6 = \left(\frac{R}{r}\right)^6 \left[\left(\frac{R}{r}\right)^6 - 2\right] \quad (122)$$

και

$$\frac{U_M^*}{D_M} = e^{-a(r-R)} [e^{-a(r-R)} - 2] = e^{-aR(r/R-1)} [e^{-aR(r/R-1)} - 2] \quad (123)$$

Εάν τις συγκρίνουμε τις σχέσεις (122) και (123) βλέπουμε πως για να σχετίζονται πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$D_M = D_{LJ} = D \quad (124)$$

και

$$\left(\frac{R}{r}\right)^6 = e^{-aR(r/R-1)} \xrightarrow{\ln} 6 \ln\left(\frac{R}{r}\right) = -aR\left(\frac{r}{R} - 1\right) \rightarrow aR = \frac{\ln\left(\frac{r}{R}\right)^6}{\frac{r}{R} - 1} \quad (125)$$

6.4.2 προσδιορισμός της μαθηματικής μορφής των καμπύλων αλληλεπίδρασης

Ο προσδιορισμός της μαθηματικής μορφής των καμπύλων μη δεσμικής αλληλεπίδρασης στηρίζεται στην ακόλουθη μεθοδολογία:

Θεωρούμε ως δεδομένα της κάθε αλληλεπίδρασης το βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 : δεχόμενοι τις ποσότητες αυτές ως δεδομένες, το μόνο που μπορούμε να μεταβάλλουμε για να επιτύχουμε συμφωνία με τις τιμές της ενέργειας που υπολογίσαμε για τις σχετικές αλληλεπιδράσεις είναι η μορφή της καμπύλης. Η καμπύλη θα πρέπει να έχει πάντα τέτοια μορφή ούτως ώστε να έχει ως απόσταση ισορροπίας το r_0 και ως βάθος πηγαδιού το ϵ_0 . Η ποιότητα της περιγραφής καθορίζεται από την ακρίβεια με την οποία αυτή περιγράφει τις υπολογισμένες κβαντομηχανικές ενέργειες. Αναφορικά με τα ϵ_0 και r_0 που θα χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή κάθε αλληλεπίδρασης (και επακόλουθα της κβαντομηχανικής καμπύλης την οποία καλούμαστε να περιγράψουμε μαθηματικά) αυτά καθορίζονται από δύο παράγοντες: από το

επίπεδο ακρίβειας των κβαντομηχανικών υπολογισμών (μέθοδος / σύνολο βάσης) και από την επιλογή της απόστασης r_{∞} πέραν της οποίας θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα.

Προσδιορίζουμε αρχικά τα δυναμικά με την απλούστερη μορφή, δηλ. τα δυναμικά Mie: Το δυναμικό Mie, μας επιτρέπει με τη χρήση μόνο του βάθους του πηγαδιού και της απόστασης ισορροπίας να προσδιορίζουμε πλήρως μία καμπύλη για κάθε ζεύγος επιλεγμένων εκθετών (m και n). Θα μεταβάλλουμε²⁵ τον εκθέτη n από την τιμή 12 έως την τιμή 8, κρατώντας την τιμή του εκθέτη m σταθερή και ίση με 6. Η συναρτησιακή του μορφή θα είναι:

$$U_{Mie} = \varepsilon_0 \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (126)$$

Για κάθε συνδυασμό εκθετών στο δυναμικό Mie, δημιουργούμε ένα δυναμικό Buckingham: Είναι σημαντικό να τονίσουμε πως μπορούμε να συνδέσουμε ένα δυναμικό Buckingham μόνο με δυναμικό Mie με εκθέτη στο ελκτικό τμήμα ίσο με 6. Οι συντελεστές του δυναμικού Buckingham είναι μια περίπλοκη συνάρτηση του συντελεστή m του απωστικού τμήματος του δυναμικού Mie, του βάθους του πηγαδιού και της απόστασης ισορροπίας και το δυναμικό έχει τη μορφή

$$U_B = \left[\varepsilon_0 \frac{6}{\xi-6} e^{\xi} \right] e^{-\xi \frac{r}{r_0}} - \left[\varepsilon_0 \frac{\xi}{\xi-6} \right] \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (127)$$

$$\xi = \frac{1}{2}(m+7) + \frac{1}{2}\sqrt{m^2 - 10m + 49} \quad (128)$$

Από το δυναμικό Lennard - Jones 12-6 δημιουργούμε δύο δυναμικά Morse: ένα με σταθερό συντελεστή a (όπως αυτός προσδιορίζεται από την απαίτηση τα δύο δυναμικά να έχουν την ίδια τιμή στην απόσταση ισορροπίας - $ar_0 = 6$) και ένα με συντελεστή a που εξαρτάται από την απόσταση (όπως αυτός προσδιορίζεται από την απαίτηση τα δύο δυναμικά να έχουν την ίδια τιμή σε μεγάλες αποστάσεις - $ar_0 = \frac{\ln\left(\frac{r}{r_0}\right)^6}{\frac{r}{r_0}-1}$). Το δυναμικό έχει τη μορφή:

$$U_M^* = \varepsilon_0 \left[\exp(-2a(r-r_0)) - 2\exp(-a(r-r_0)) \right] \quad (129)$$

Υπολογίζουμε το άθροισμα των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{\infty}} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ για κάθε μία από τις καμπύλες που δημιουργήσαμε για να εκτιμήσουμε την ποιότητα της περιγραφής που προσφέρει κάθε μία από αυτές σε σχέση με τις «πειραματικές» τιμές: ο υπολογισμός αυτός γίνεται για $r>\sigma$, μιας και για την ικανοποιητική προσέγγιση ης καμπύλης

²⁵ Είθισται η διαφορά μεταξύ των εκθετών να είναι τουλάχιστον 2

αλληλεπίδρασης μας ενδιαφέρει πολύ περισσότερο η περιγραφή των μικρών ενεργειακών διαφορών που βρίσκονται κοντά στην απόσταση ισορροπίας και στο ελκτικό τμήμα της καμπύλης παρά στο (δυναμικά άπειρο) απωστικό τμήμα της.

6.4.2.1 αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου

Από την μελέτη της επίδρασης του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης (δες τον πίνακα 19), είδαμε πως, στην περίπτωση της MP2 με περιορισμένα τροχιακά η μετάβαση σε σύνολο βάσης τετραπλού ζήτα οδηγεί σε βελτίωση των τιμών για το βάθος του πηγαδιού μικρότερη του 10% με υπολογιστικό κόστος που αυξάνεται εκθετικά. Από την άλλη, η απόσταση ισορροπίας συγκλίνει προς την οριακή της τιμή πολύ γρηγορότερα. Επιπλέον, τα διαθέσιμα δεδομένα για την MP2 με πλήρη τροχιακά υποδεικνύουν πως ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται τα δύο μεγέθη (ϵ_0 και r_0) δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από τον αριθμό των τροχιακών που περιλαμβάνονται στο διαταρακτικό υπολογισμό. Συνεπώς, θα χρησιμοποιήσουμε το σύνολο βάσης **aug-cc-pVTZ** για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου.

Από το σχήμα 74 και το σχήμα 75, απαιτώντας η επίδραση του r_{infinity} (απόσταση πέραν της οποίας θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα) στο βάθος του πηγαδιού να είναι μικρότερη του 1% για τους υπολογισμούς με το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά οδηγούμαστε στην επιλογή $r_{\text{infinity}}=10 \text{ \AA}$.

Συνεπώς, οι επιλεγμένες παράμετροι για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου είναι οι

Τροχιακά στο διαταρακτικό υπολογισμό	$\epsilon_0 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$	$r_0 \text{ (\AA)}$
πλήρη	0.8467	4.100
περιορισμένα	0.8302	4.114

Εάν γράψουμε το δυναμικό Mie $m - 6$ στην πλέον απλουστευμένη του μορφή

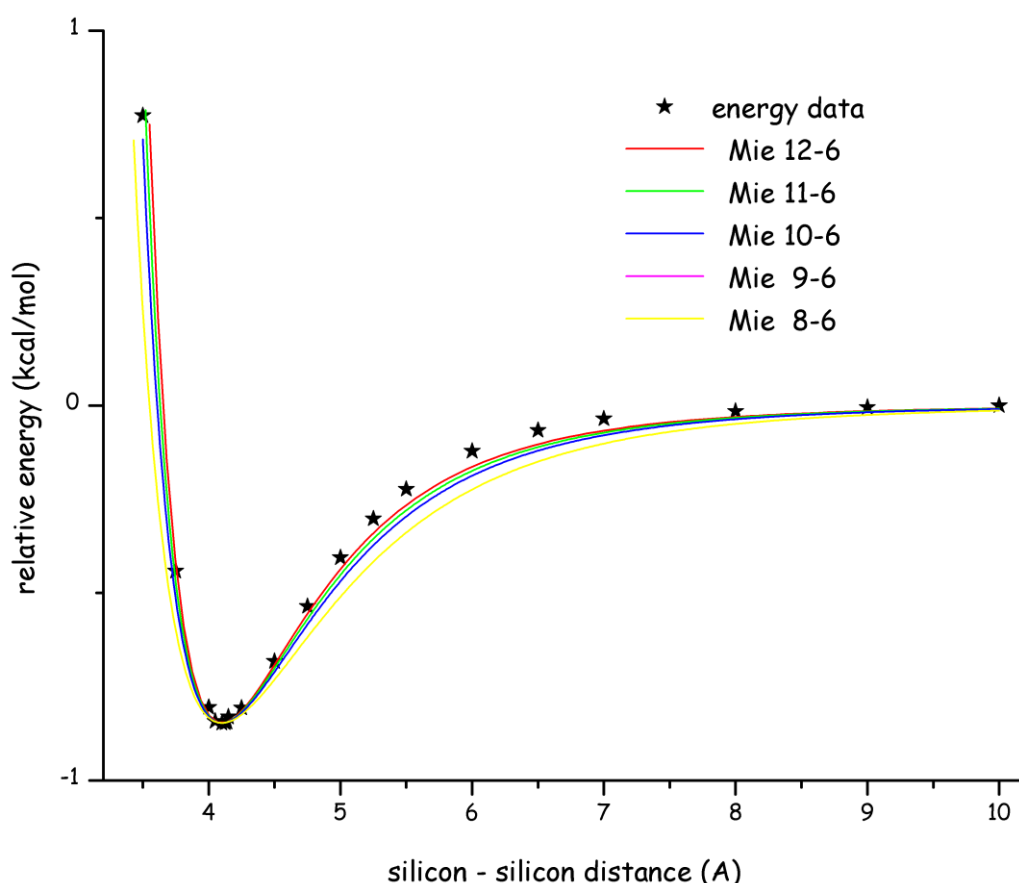
$$U_{Mie} = A \left(\frac{r_0}{r}\right)^m - B \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (130)$$

για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από τη μέθοδο MP2 με πλήρη τροχιακά οι συντελεστές A και B λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	0.8467	1.6934
11	1.0161	1.8628
10	1.2701	2.1168
9	1.6934	2.5401
8	2.5401	3.3868

πίνακας 26: συντελεστές για το δυναμικό Mie m -6 για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 120: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å. Σχήμα 120 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό 12 -6.



σχήμα 120: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.

Εάν εκφράσουμε το δυναμικό Buckingham στην απλουστευμένη μορφή

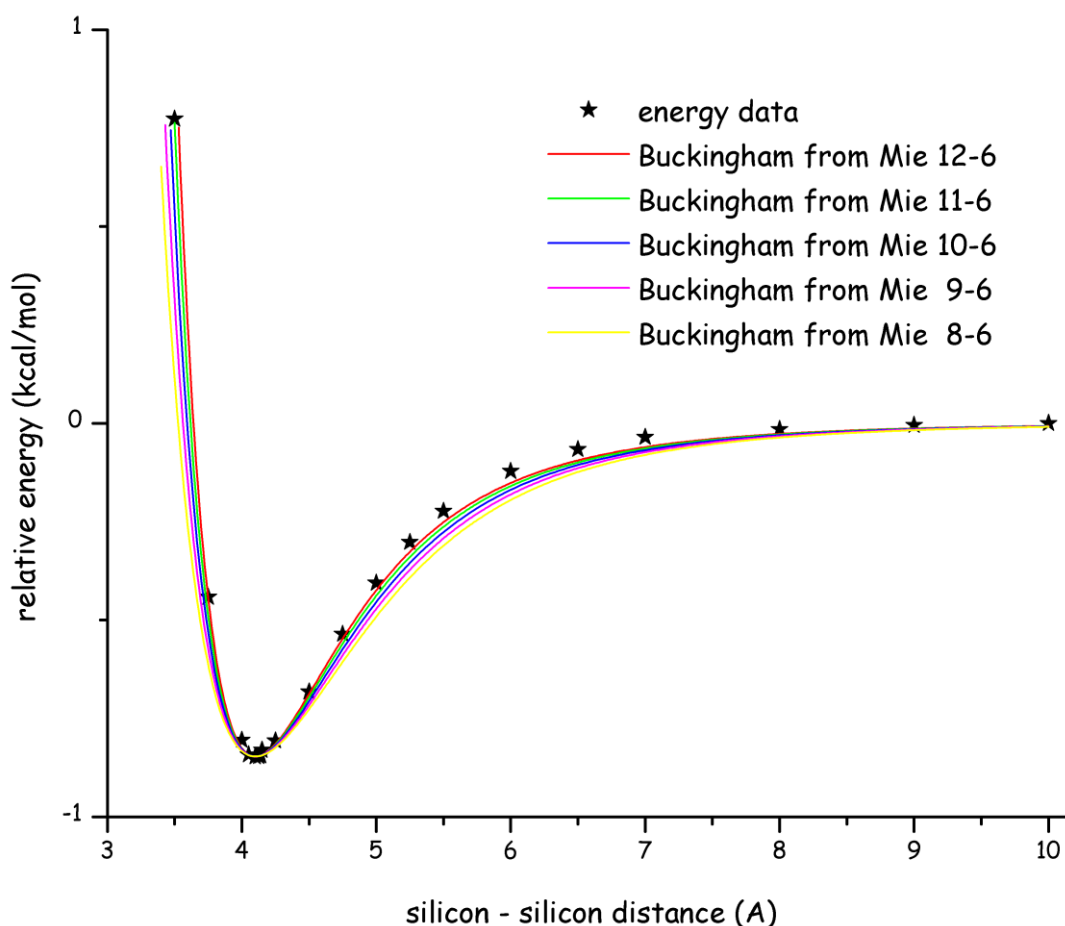
$$U_B = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \quad (78)$$

οι συντελεστές A , B και C λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	3.3590	625832.8	7126.936
11	12.8730	3.1398	288009.7	7533.081
10	12.0000	2.9268	137806.4	8043.938
9	11.1623	2.7225	69304.44	8696.613
8	10.3723	2.5298	37136.7	9541.242

πίνακας 27: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_0 και r_6 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 121 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie 12 -6.



σχήμα 121: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.

Εάν εκφράσουμε το δυναμικό Morse στην μορφή

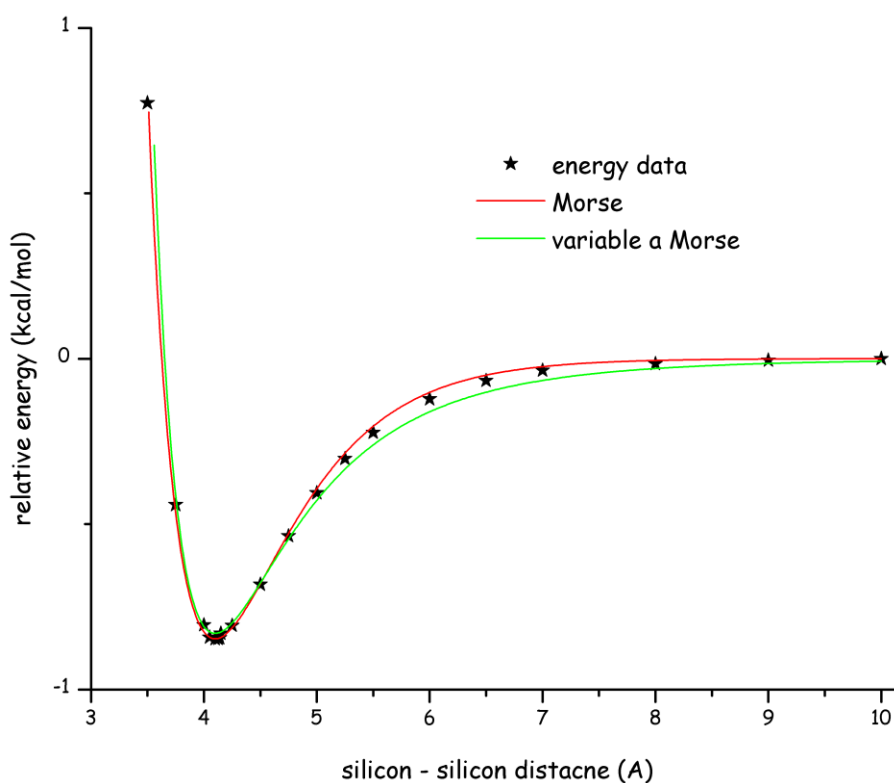
$$U_M^* = \varepsilon_0 [\exp(-2a(r - r_0)) - 2\exp(-a(r - r_0))] \quad (129)$$

η παράμετρος a προσδιορίζεται ως:

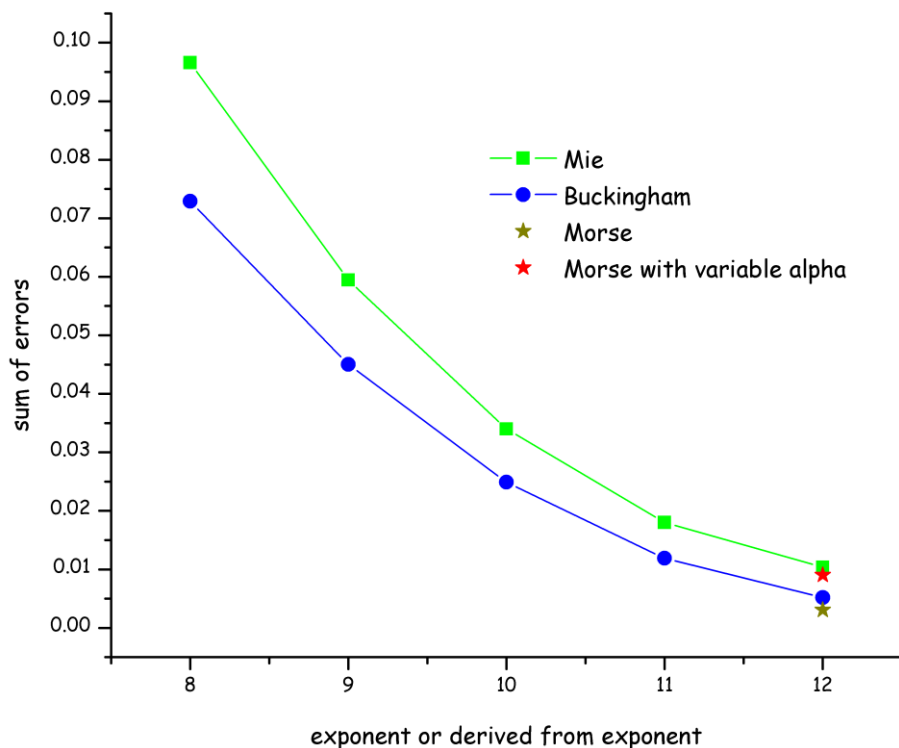
Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1.463415$
Μεταβλητή τιμή	$\alpha = \frac{1}{4.1} \frac{\ln\left(\frac{r}{4.1}\right)^6}{\frac{r}{4.1} - 1}$

πίνακας 28: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ε_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 122 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή.



σχήμα 122: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.



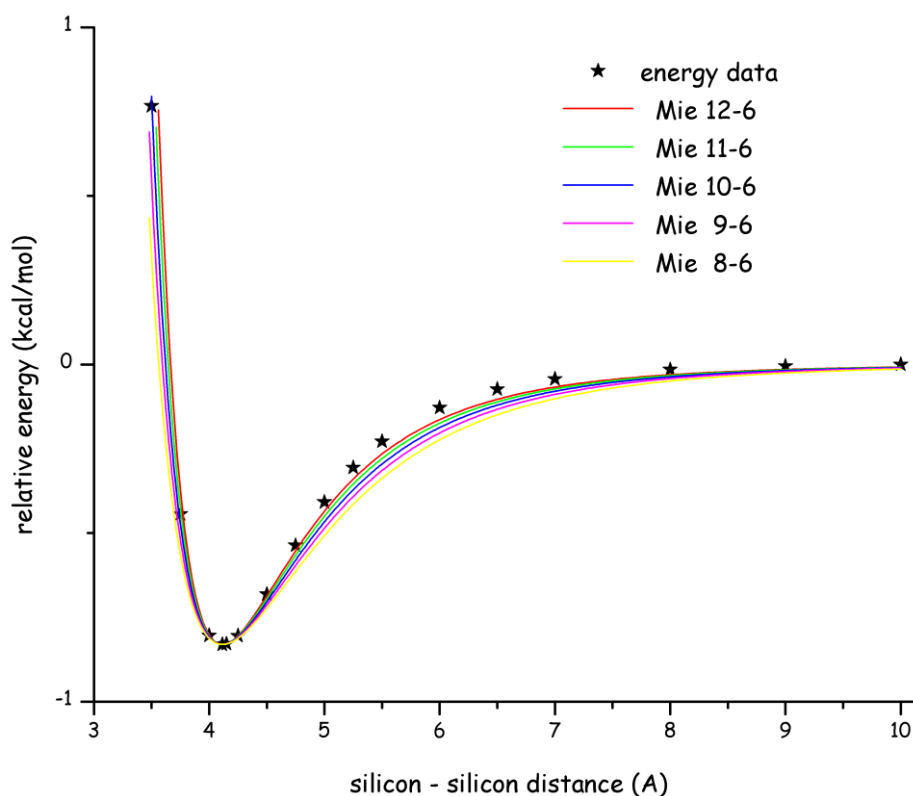
σχήμα 123: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 123 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r\infty} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση (και με βάση αυτό το κριτήριο) το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Η περιγραφή βελτιώνεται αυξανόμενου του εκθέτη m. Το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή α εμφανίζει την μικρότερη συνολική απόκλιση.

Για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από την μέθοδο MP2 με περιορισμένα τροχιακά, οι συντελεστές A και B του δυναμικού Mie λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	0.8302	1.6605
11	0.9963	1.8265
10	1.2454	2.0756
9	1.6605	2.4907
8	2.4907	3.3210

πίνακας 29: συντελεστές για το δυναμικό Mie m -6 για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.



σχήμα 124: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.

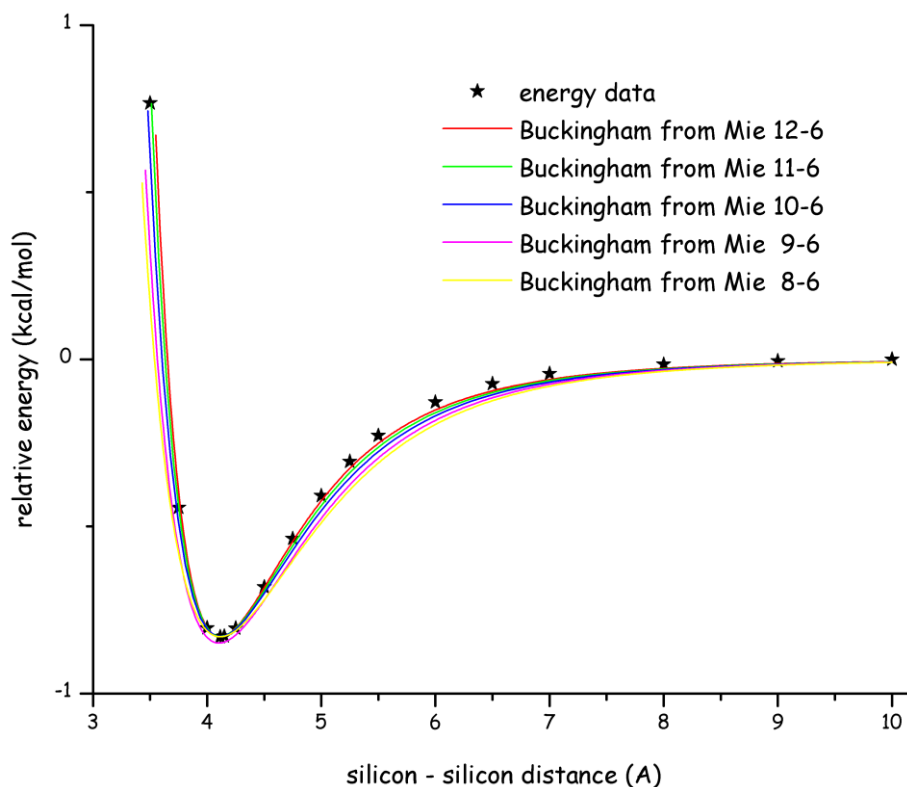
Στο σχήμα 124 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό 12 -6.

Οι συντελεστές A , B και C του δυναμικού Buckingham λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	3.3476	613657.5	7132.687
11	12.8730	3.1291	282406.6	7539.159
10	12.0000	2.9169	135125.4	8050.428
9	11.1623	2.7132	67956.15	8703.631
8	10.3723	2.5212	36414.22	9548.94

πίνακας 30: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_0 και r_c που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 125 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie 12 -6.



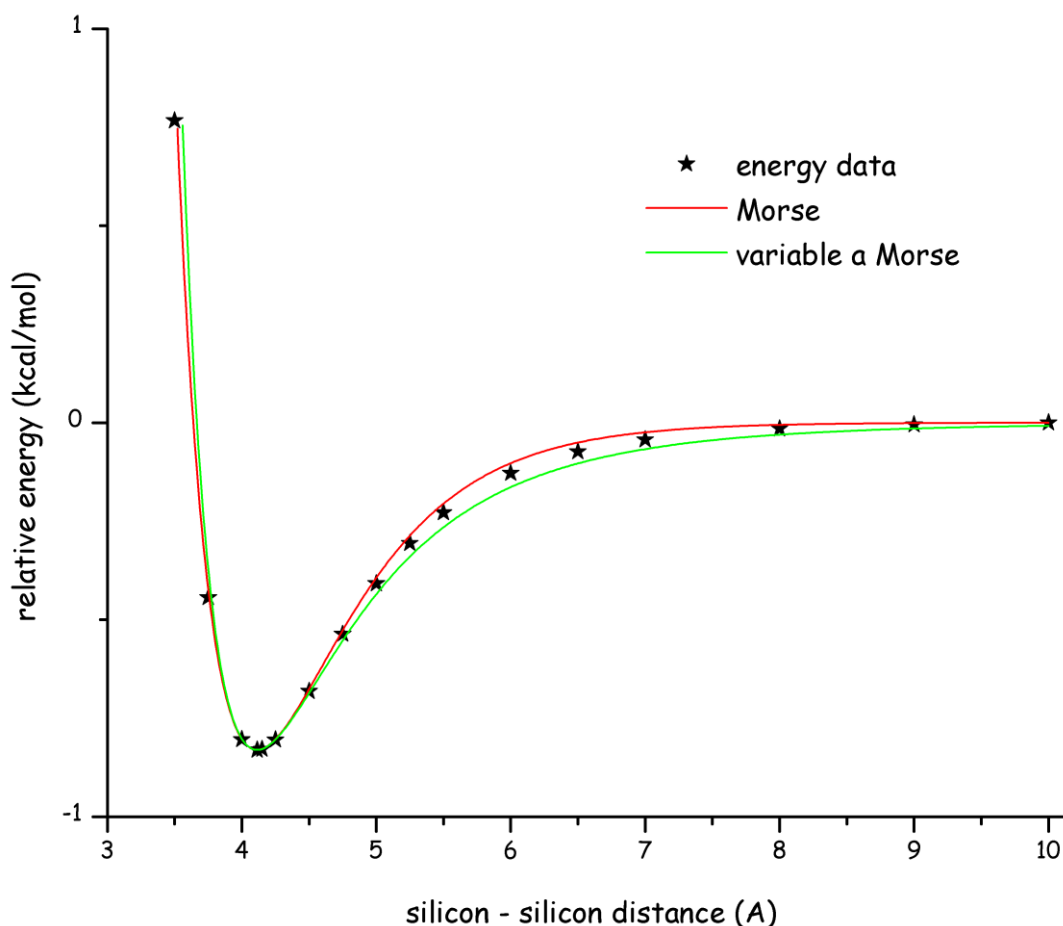
σχήμα 125: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.

Για το δυναμικό Morse οι σχετικοί συντελεστές λαμβάνουν τις τιμές

Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1.458435$
Μεταβλητή τιμή	$a = \frac{1}{4.115} \frac{\ln\left(\frac{r}{4.115}\right)^6}{\frac{r}{4.115} - 1}$

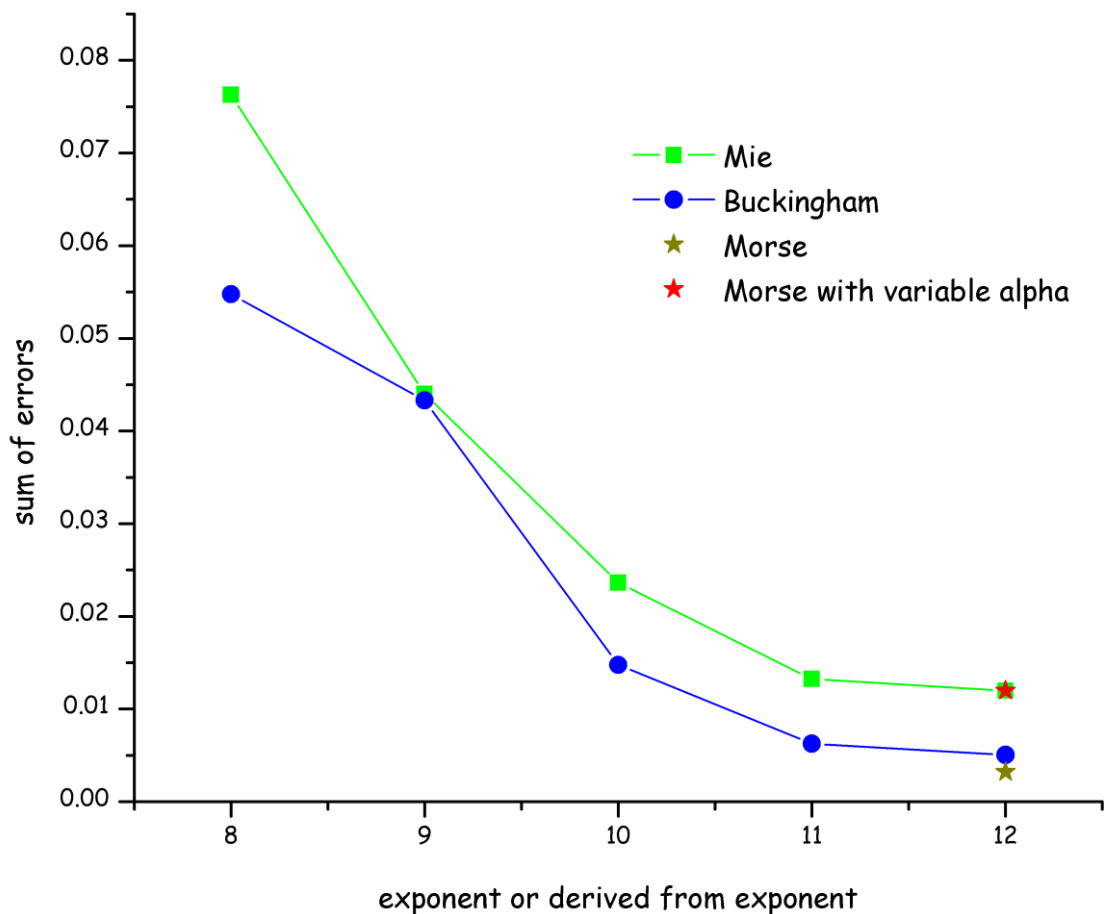
πίνακας 31: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 126 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση υποδεικνύει πως με το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή επιτυγχάνουμε ελαφρά καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών.



σχήμα 126: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο $MP2(\text{frozen core})/ \text{aug-cc-pVTZ}$ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.

Τέλος στο σχήμα 127 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{\infty}} (E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση (και με βάση αυτό το κριτήριο) το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Η περιγραφή βελτιώνεται με την αύξηση του εκθέτη m . Το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή a εμφανίζει την μικρότερη συνολική απόκλιση.



σχήμα 127: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ.

6.4.2.2 αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου

Η μελέτη της επίδρασης του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης (δες πίνακα 19) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου εκτείνεται μέχρι το σύνολο βάσης τριπλού ζήτα με διάχυτες συναρτήσεις τόσο για την MP2 με πλήρη τροχιακά όσο και με περιορισμένα. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται το βάθος του πηγαδιού με την μεταβολή του συνόλου βάσης είναι συγκρίσιμος με αυτά της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου. Επιπλέον, σύγκριση ανάμεσα στις MP2 με πλήρη και με περιορισμένα τροχιακά υποδεικνύει πως ο αριθμός των τροχιακών που περιλαμβάνονται στον διαταρακτικό υπολογισμό δεν επηρεάζει ουσιαστικά το ρυθμό μεταβολής των ϵ_0 και r_0 . Συνεπώς, θα χρησιμοποιήσουμε το σύνολο βάσης **aug-cc-pVTZ** για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου.

Από το σχήμα 76 και το σχήμα 77, απαιτώντας η επίδραση του r_{∞} (απόσταση πέραν της οποίας θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα) στο βάθος του πηγαδιού να είναι μικρότερη του

1% για τους υπολογισμούς με το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά οδηγούμαστε στην επιλογή $r_{\text{infinty}} = 9 \text{ \AA}$.

Συνεπώς, οι επιλεγμένες παράμετροι για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου είναι οι

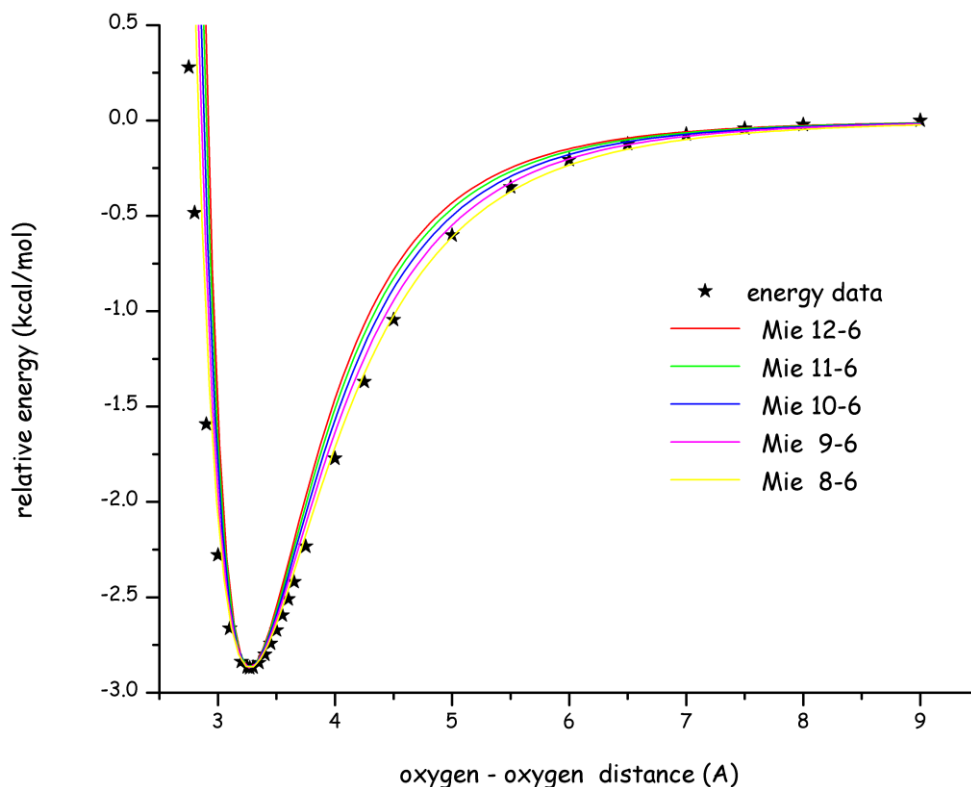
Τροχιακά στο διαταρακτικό υπολογισμό	$\epsilon_0 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$	$r_0 \text{ (\AA)}$
πλήρη	2.8697	3.271
περιορισμένα	2.7304	3.413

Για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από την **μέθοδο MP2 με πλήρη τροχιακά**, οι συντελεστές A και B του δυναμικού Mie λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	2.8697	5.7394
11	3.4436	6.3133
10	4.3046	7.1743
9	5.7394	8.6091
8	8.6091	11.4788

πίνακας 32: συντελεστές για το δυναμικό Mie $m -6$ για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.

Στο σχήμα 128 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό 8 -6.



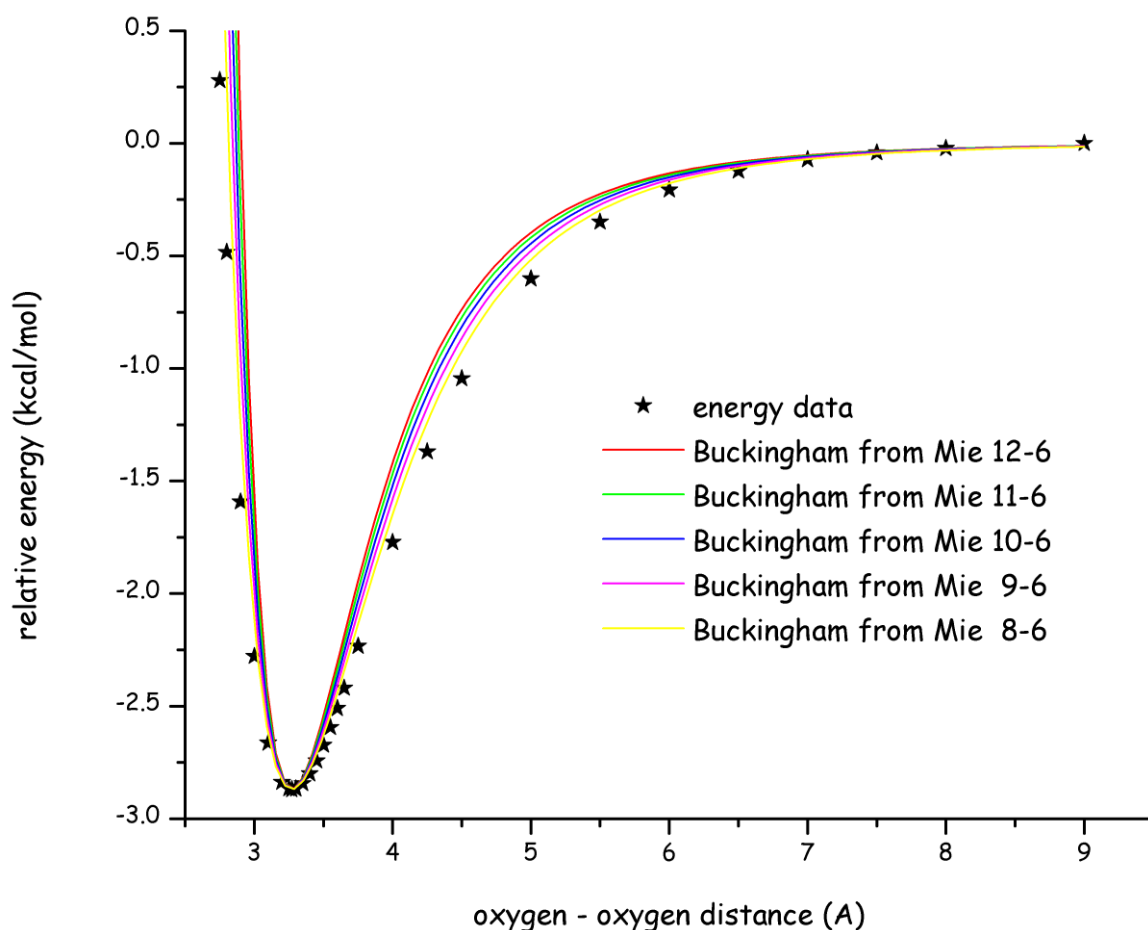
σχήμα 128: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Οι συντελεστές A , B και C του δυναμικού Buckingham λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	4.2103	2121091	6228.507
11	12.8730	3.9355	976131	6583.452
10	12.0000	3.6686	467057.4	7029.91
9	11.1623	3.4125	234888.6	7600.309
8	10.3723	3.1710	125864.8	8338.462

πίνακας 33: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_0 και r_1 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.

Στο σχήμα 129 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή για να υποδείξει πως καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών έχουμε με το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie 8-6.



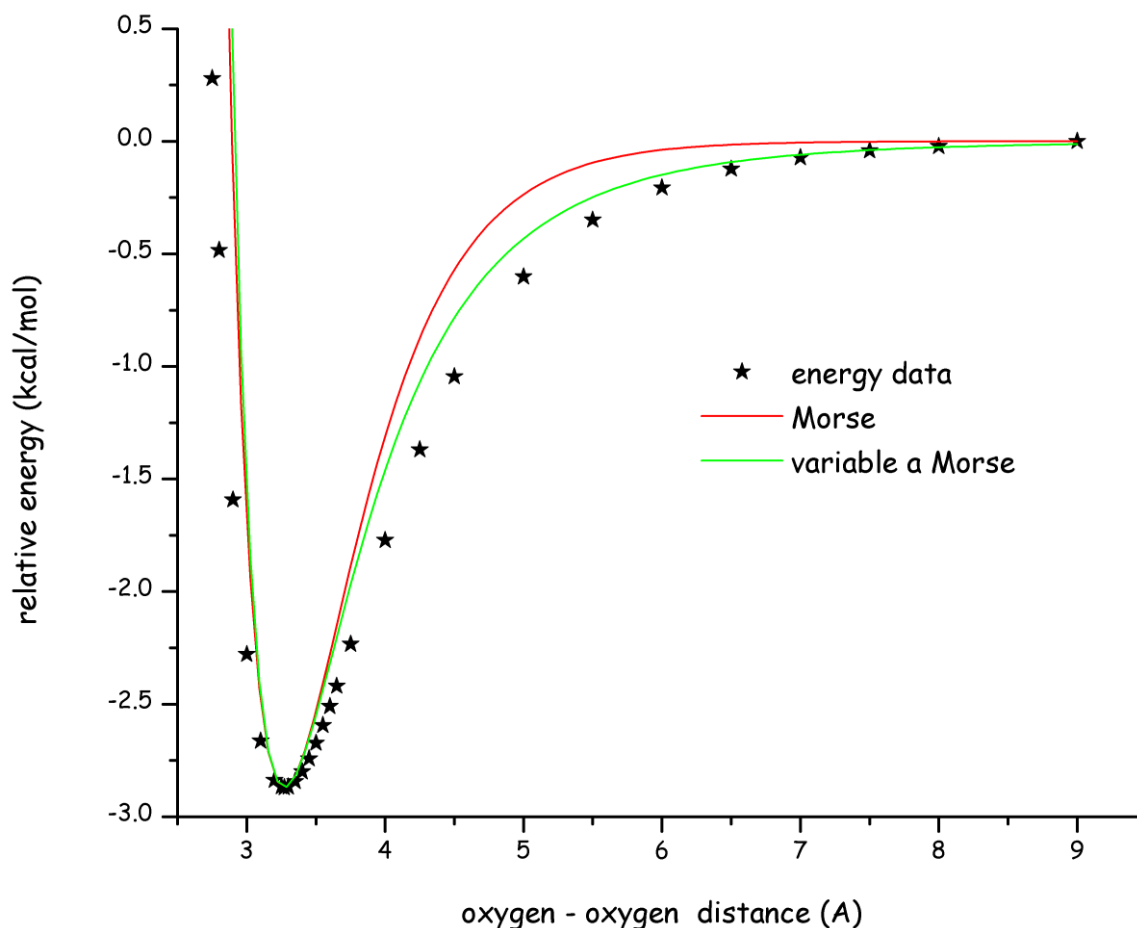
σχήμα 129: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Για το δυναμικό Morse οι σχετικοί συντελεστές λαμβάνουν τις τιμές

Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1.834301$
Μεταβλητή τιμή	$a = \frac{1}{3.271} \frac{\ln\left(\frac{r}{3.271}\right)^6}{\frac{r}{3.271} - 1}$

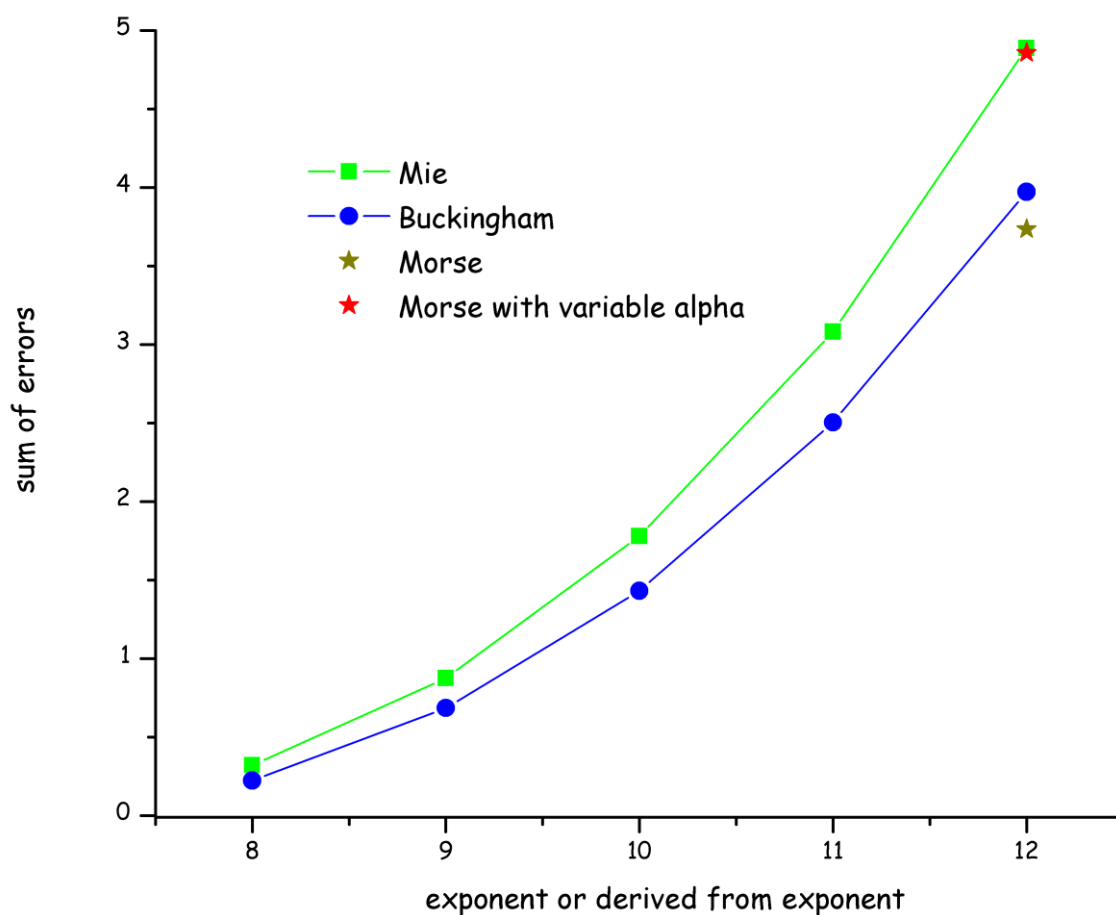
πίνακας 34: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.

Στο σχήμα 130 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση υποδεικνύει πως με το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή επιτυγχάνουμε καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών.



σχήμα 130: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Τέλος στο σχήμα 131 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{infinite}} (E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση (και με βάση αυτό το κριτήριο) το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Η περιγραφή όμως, σε αντίθεση με την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου, βελτιώνεται μειούμενου του εκθέτη m . Το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή a εμφανίζει μικρότερη απόκλιση από το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή. Σε κάθε περίπτωση, καλύτερη περιγραφή επιτυγχάνεται με το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie με συντελεστή $m=8$.



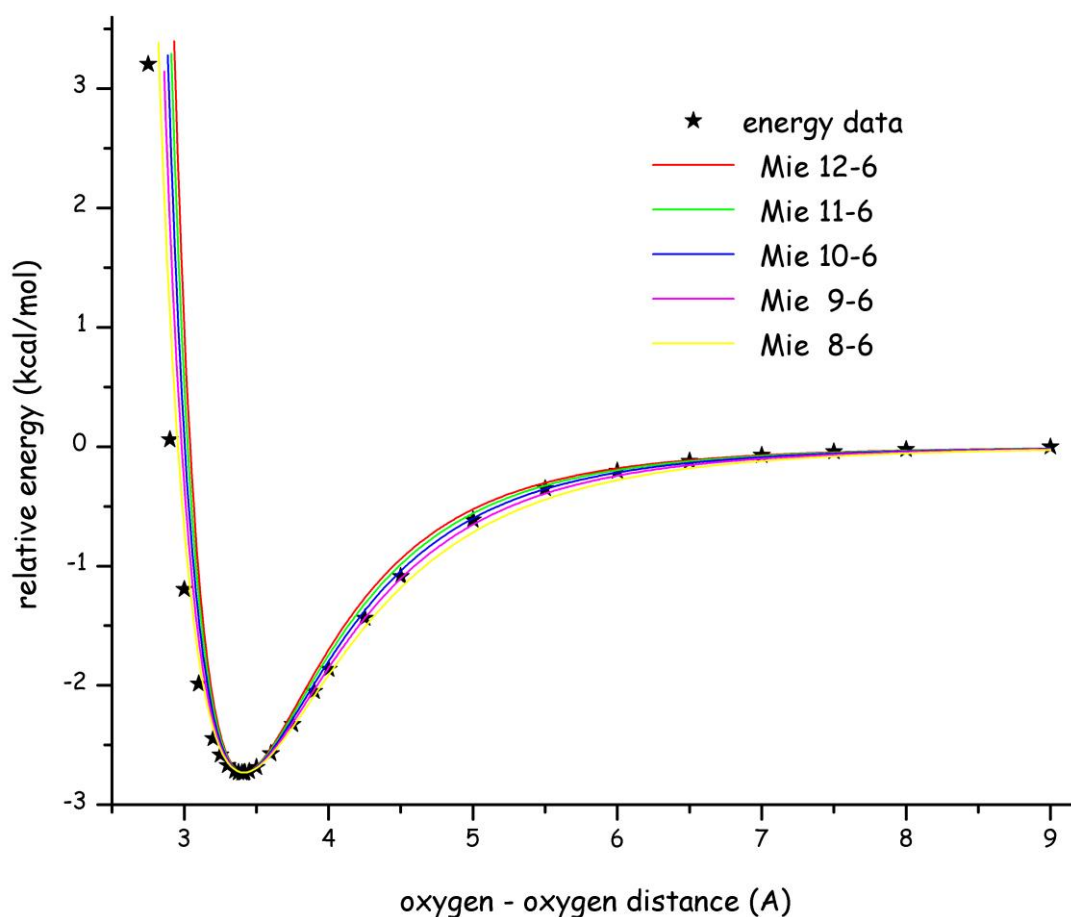
σχήμα 131: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.

Για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από την μέθοδο MP2 με περιορισμένα τροχιακά, οι συντελεστές A και B του δυναμικού Mie λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	2.7304	5.4607
11	3.2764	6.0068
10	4.0955	6.8259
9	5.4607	8.1911
8	8.1911	10.9214

πίνακας 35: συντελεστές για το δυναμικό Mie m -ό για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 132 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Από την οπτική επισκόπηση υποδεικνύεται ότι καθώς μειώνεται ο συντελεστής m του δυναμικού Mie η περιγραφή των κβαντομηχανικών δεδομένων βελτιώνεται. Πιο ασφαλές συμπέρασμα θα εξαχθεί με τη βοήθεια του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων.



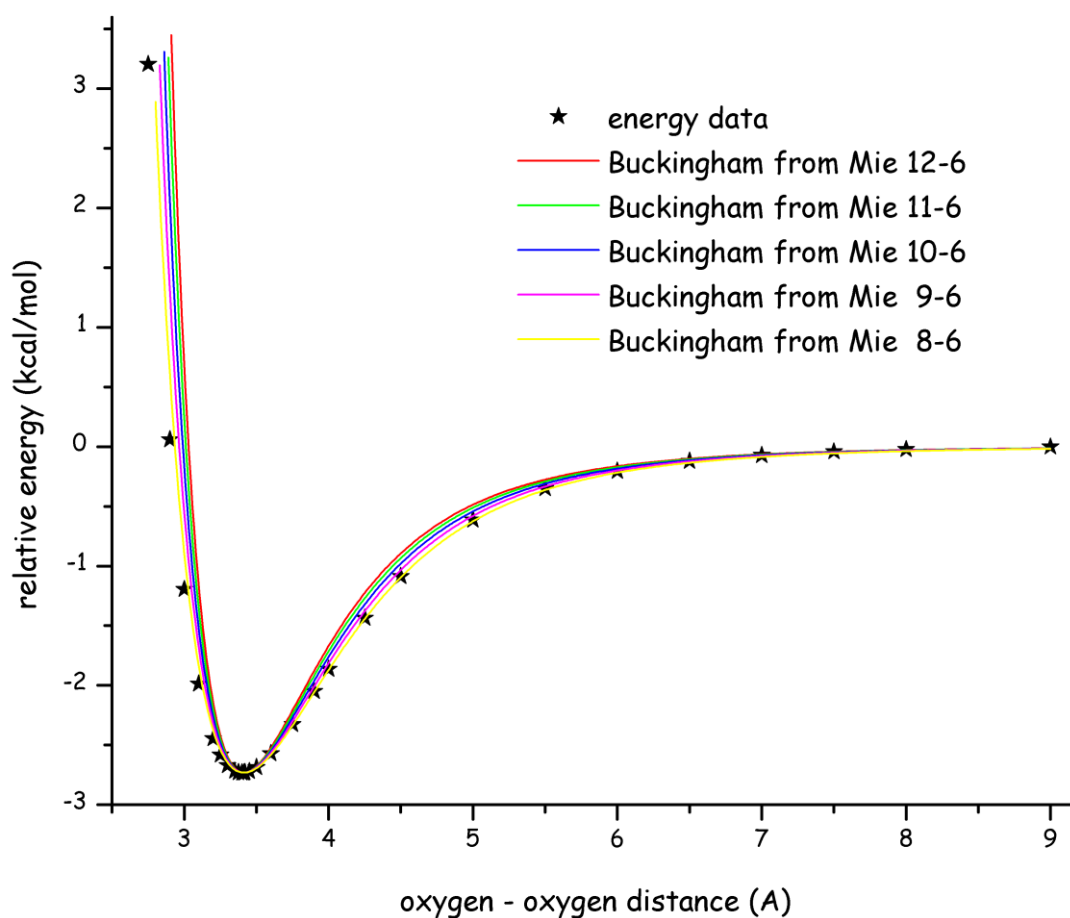
σχήμα 132: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Οι συντελεστές A , B και C του δυναμικού Buckingham λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	4.0352	2018093	7647.163
11	12.8730	3.7718	928731.2	8082.953
10	12.0000	3.5160	444377.6	8631.1
9	11.1623	3.2705	223482.7	9331.417
8	10.3723	3.0391	119752.9	10237.7

πίνακας 36: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_0 και r_c που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 133 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Από την οπτική επισκόπηση υποδεικνύεται ότι καθώς μειώνεται ο συντελεστής m του δυναμικού Mie από τον οποίο προκύπτει το δυναμικό Buckingham η περιγραφή των κβαντομηχανικών δεδομένων βελτιώνεται. Πιο ασφαλές συμπέρασμα θα εξαχθεί με τη βοήθεια του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων.



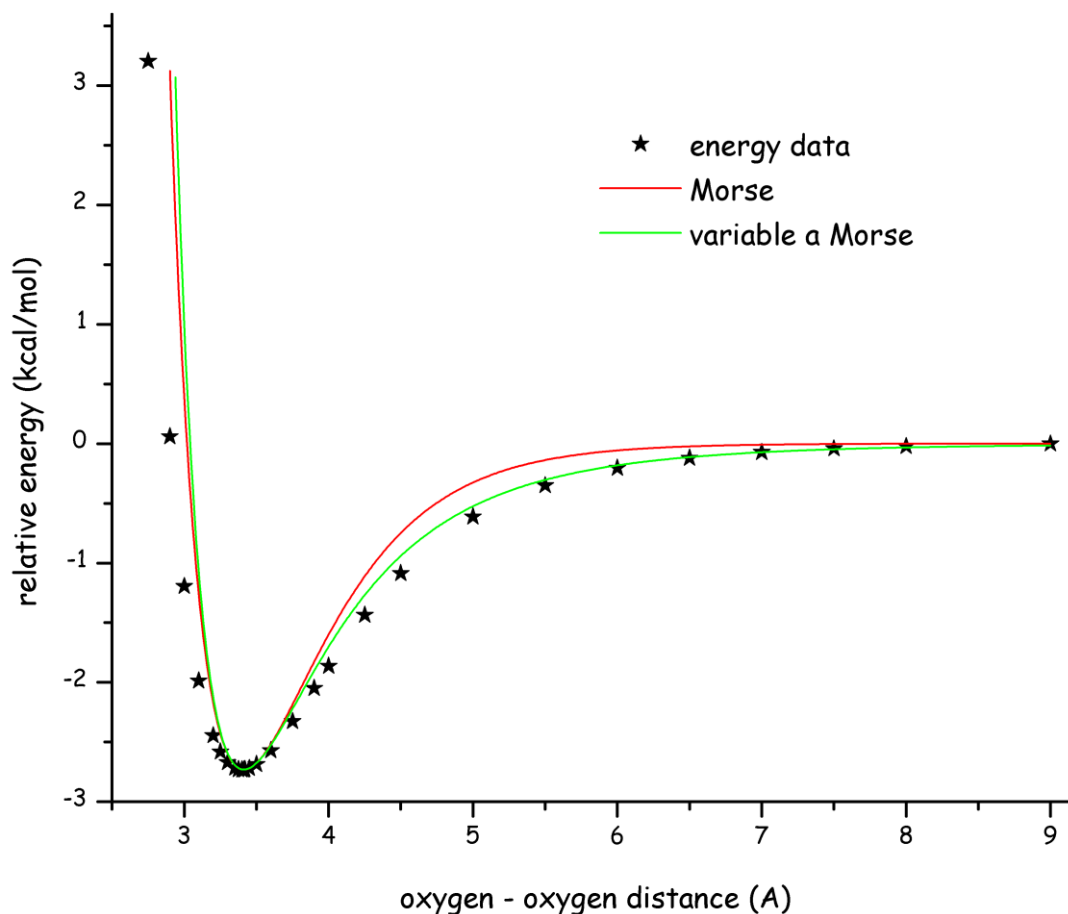
σχήμα 133: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Για το δυναμικό Morse οι σχετικοί συντελεστές λαμβάνουν τις τιμές

Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1.757984$
Μεταβλητή τιμή	$\alpha = \frac{1}{3.413} \frac{\ln\left(\frac{r}{3.413}\right)^6}{\frac{r}{3.413} - 1}$

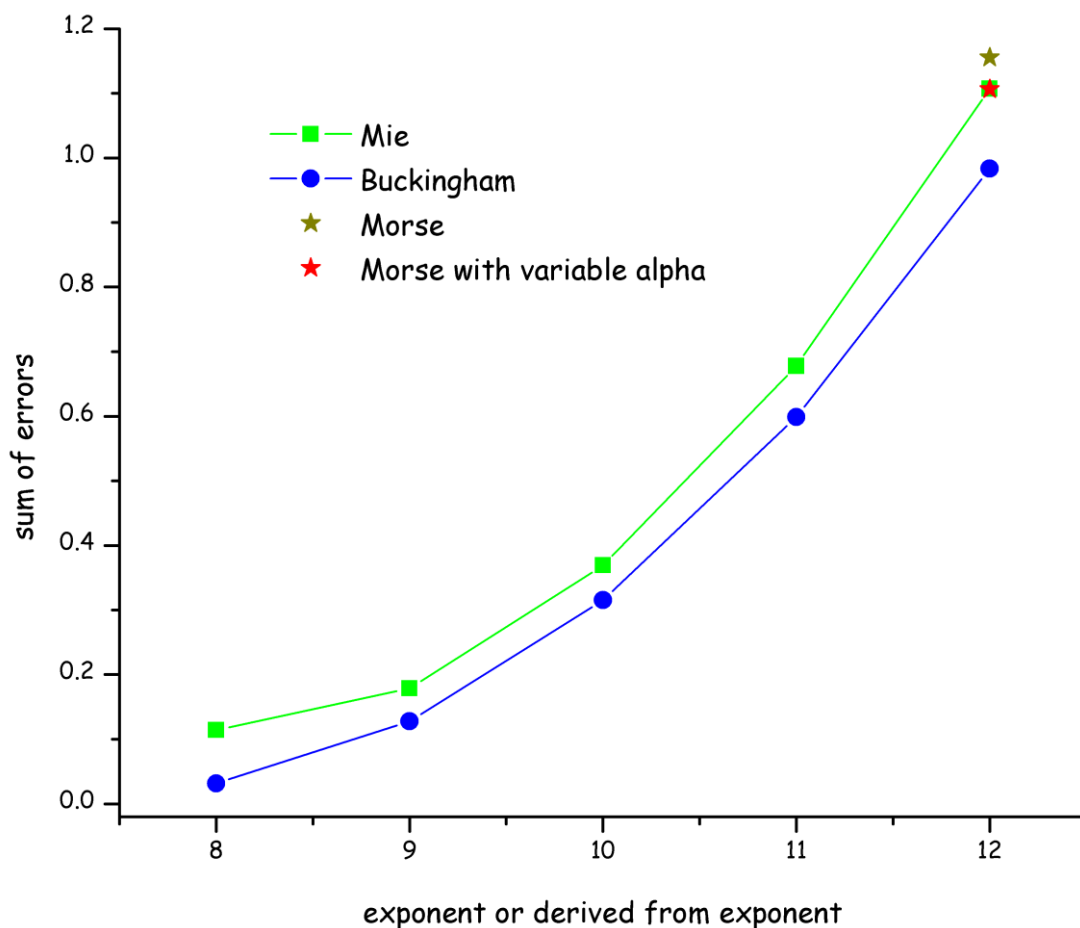
πίνακας 37: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό α) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Από το σχήμα 134 το δυναμικό Morse με τη μεταβλητή τιμή του α εμφανίζεται να παρέχει καλύτερη περιγραφή από το δυναμικό με την αντίστοιχη σταθερή.



σχήμα 134: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Τέλος από τη μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{infty}} (E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης που παρουσιάζεται στο σχήμα 135, παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση (και με βάση αυτό το κριτήριο) το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Η περιγραφή όμως, σε αντίθεση με την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου, βελτιώνεται μειούμενου του εκθέτη m . Το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή a εμφανίζει μικρότερη απόκλιση από το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή. Σε κάθε περίπτωση, καλύτερη περιγραφή επιτυγχάνεται με το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie με συντελεστή $m=8$.



σχήμα 135: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ.

6.4.2.3 αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου

Η μελέτη της επίδρασης του συνόλου βάσης στην καμπύλη αλληλεπίδρασης (δες πίνακα 19) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου εκτείνεται μέχρι το σύνολο βάσης τριπλού ζήτα με διάχυτες συναρτήσεις τόσο για την MP2 με πλήρη τροχιακά όσο και με περιορισμένα. Παρόλα αυτά, ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται το βάθος του πηγαδιού με την μεταβολή του συνόλου βάσης είναι συγκρίσιμος με αυτά της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου. Επιπλέον, σύγκριση ανάμεσα στις MP2 με πλήρη και με περιορισμένα τροχιακά υποδεικνύει πως ο αριθμός των τροχιακών που περιλαμβάνονται στον διαταρακτικό υπολογισμό δεν επηρεάζει ουσιαστικά το ρυθμό μεταβολής των ϵ_0 και r_0 . Συνεπώς, θα χρησιμοποιήσουμε το σύνολο βάσης **aug-cc-pVTZ** για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου.

Από το σχήμα 78 και το σχήμα 79, απαιτώντας η επίδραση του r_{∞} (απόσταση πέραν της οποίας θεωρούμε την αλληλεπίδραση αμελητέα) στο βάθος του πηγαδιού να είναι μικρότερη του

μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις

1% για τους υπολογισμούς με το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά οδηγούμαστε στην επιλογή $r_{\text{infinity}}=9 \text{ \AA}$.

Συνεπώς, οι επιλεγμένες παράμετροι για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου είναι οι

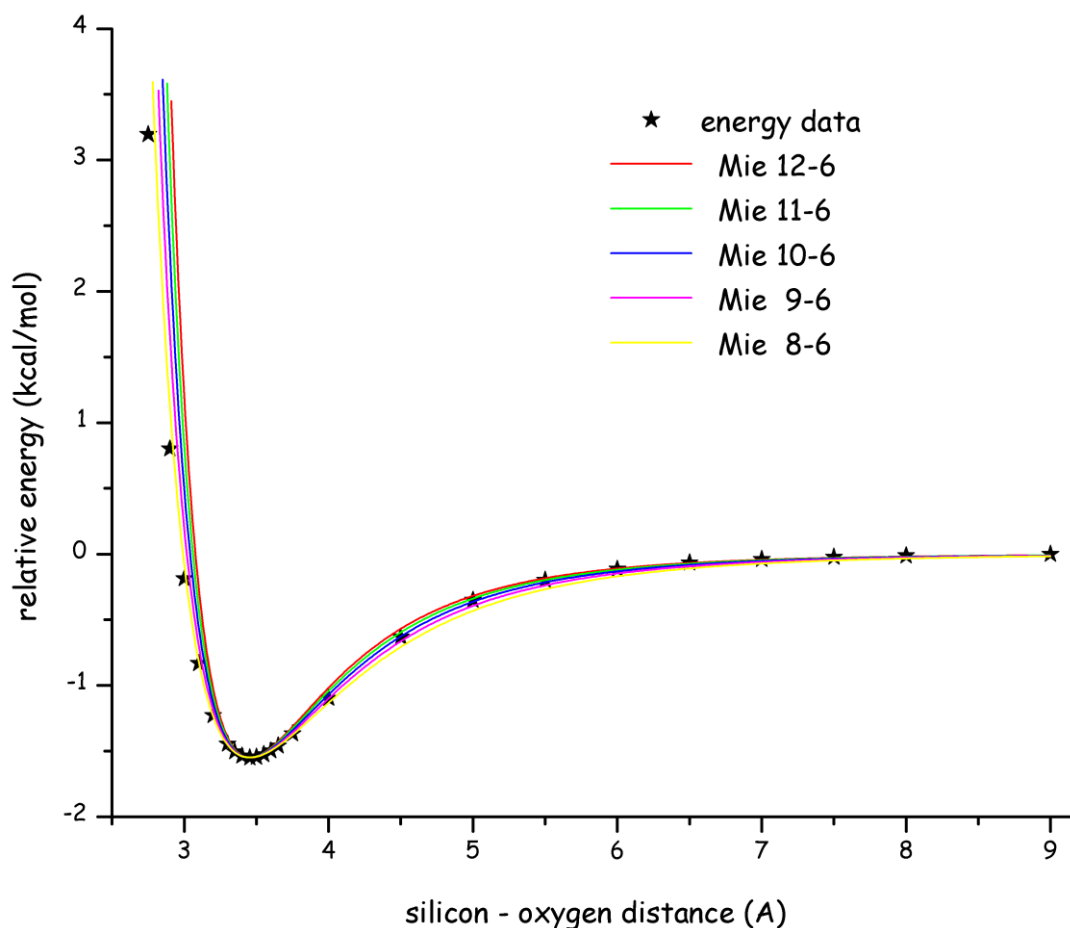
Τροχιακά στο διαταρακτικό υπολογισμό	ϵ_0 ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	r_0 (\AA)
πλήρη	1,5491	3,454
περιορισμένα	1,5546	3,471

Για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από την μέθοδο **MP2 με πλήρη τροχιακά**, οι συντελεστές **A** και **B** του δυναμικού **Mie** λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	1.5491	3.0981
11	1.8589	3.4080
10	2.3236	3.8727
9	3.0981	4.6472
8	4.6472	6.1963

πίνακας 38: συντελεστές για το δυναμικό Mie $m-6$ για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 136 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση δεν είναι ικανή για να υποδείξει το δυναμικό Mie που προσεγγίζει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα. Το σχετικό συμπέρασμα θα πρέπει να εξαχθεί με τη βοήθεια του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων.



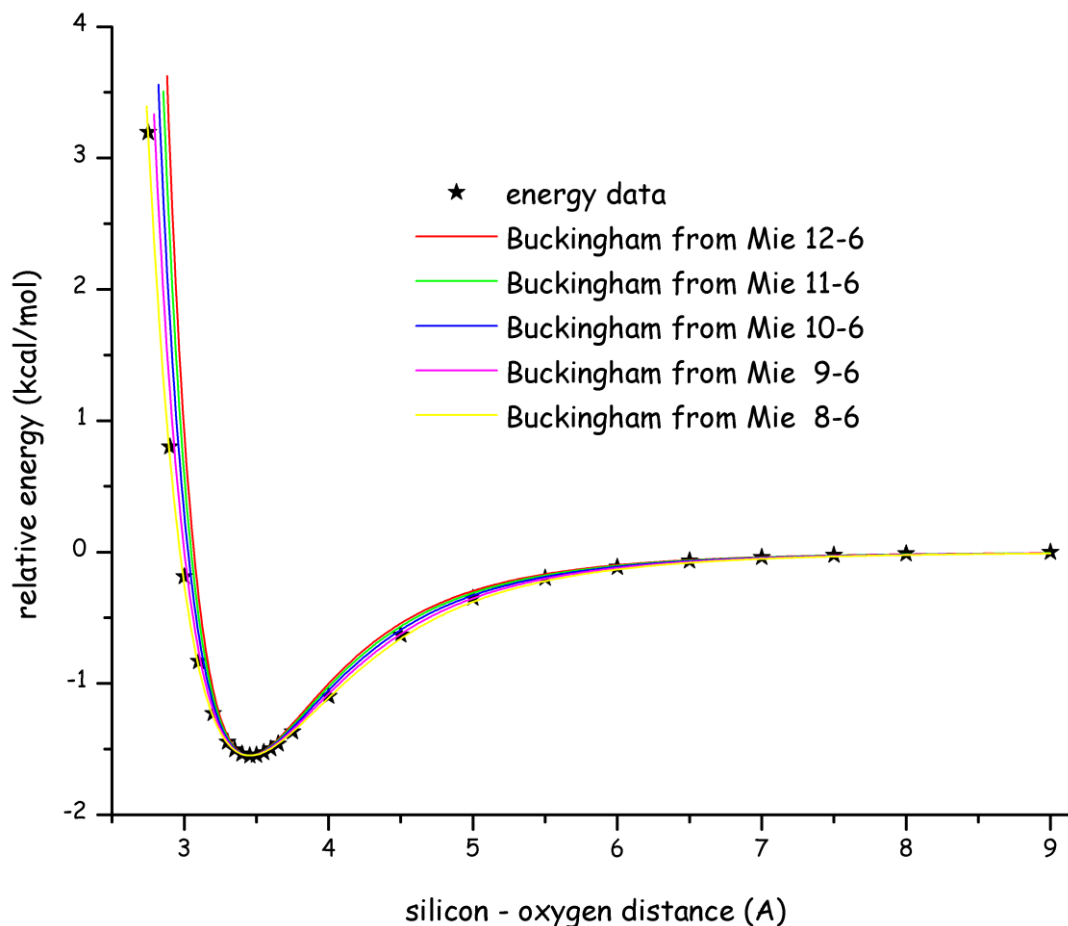
σχήμα 136: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Οι συντελεστές A , B και C του δυναμικού Buckingham λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	3.9873	1144971	4660.902
11	12.8730	3.7270	526918.4	4926.514
10	12.0000	3.4742	252119	5260.606
9	11.1623	3.2317	126793.6	5687.446
8	10.3723	3.0030	67942.18	6239.819

πίνακας 39: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_0 και r_c που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

Στο σχήμα 137 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Όπως και στην περιγραφή με δυναμικά Mie, η οπτική επισκόπηση δεν είναι ικανή να υποδείξει το δυναμικό Buckingham που προσφέρει την καλύτερη προσέγγιση των κβαντομηχανικών υπολογισμών.



σχήμα 137: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

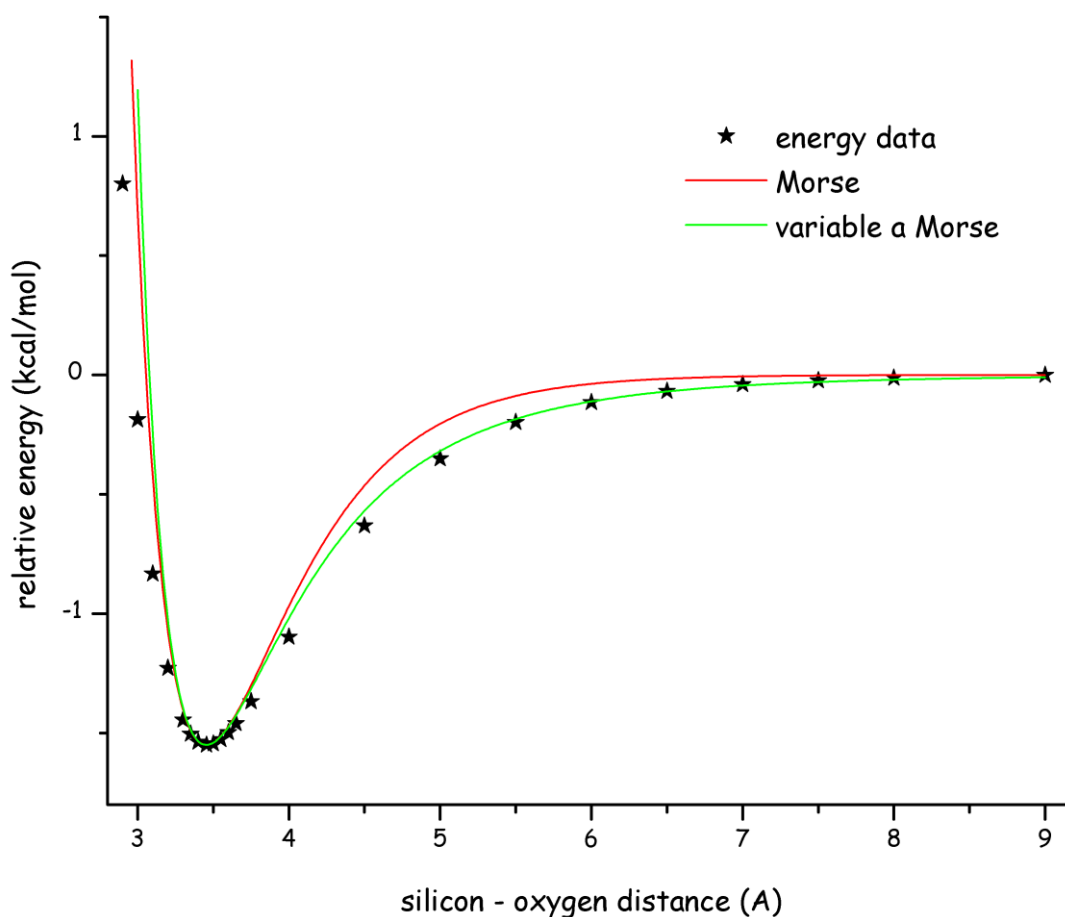
Για το δυναμικό Morse οι σχετικοί συντελεστές λαμβάνουν τις τιμές

Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1.736915$
Μεταβλητή τιμή	$a = \frac{1}{3.454} \frac{\ln\left(\frac{r}{3.454}\right)^6}{\frac{r}{3.454} - 1}$

πίνακας 40: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

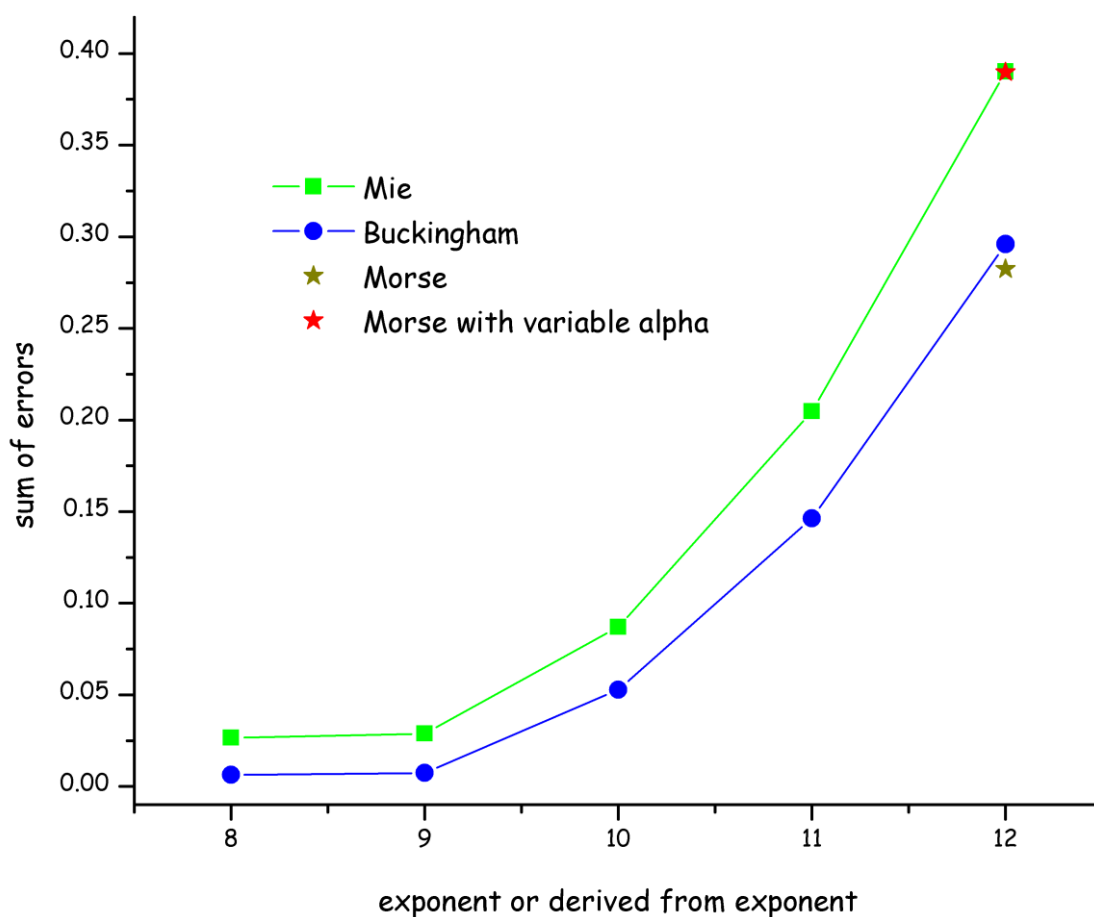
Από το σχήμα 138 το δυναμικό Morse με τη μεταβλητή τιμή του a εμφανίζεται να παρέχει καλύτερη περιγραφή από το δυναμικό με την αντίστοιχη σταθερή²⁶.

²⁶ Ο υπολογισμός της απόκλισης θα δείξει πως η γραφική παράσταση μας ξεγελά.



σχήμα 138: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

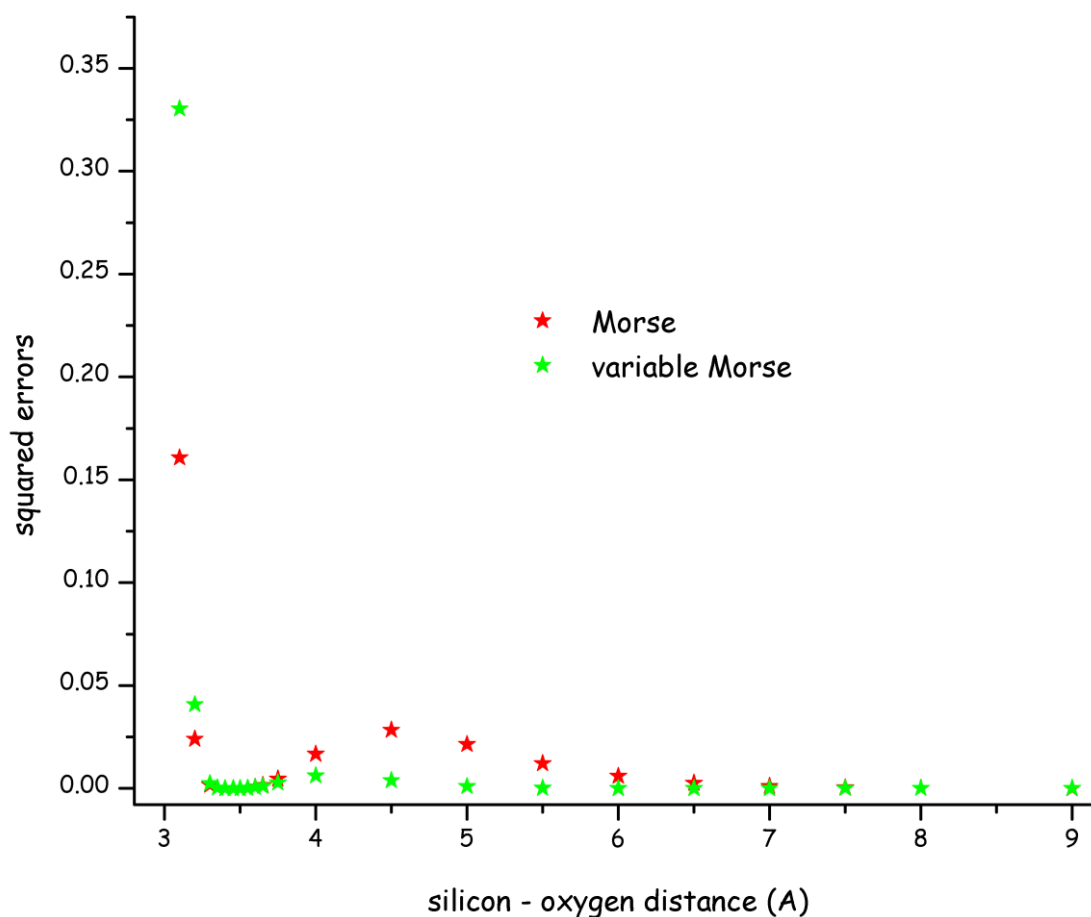
Τέλος από τη μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{infinity}} (E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης που απεικονίζεται στο σχήμα 139, παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση (και με βάση αυτό το κριτήριο) το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Η περιγραφή όμως, σε αντίθεση με την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου, βελτιώνεται με την μείωση του εκθέτη m . Το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή a εμφανίζει μικρότερη απόκλιση από το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή, σε αντίθεση με την ένδειξη που μας έδωσε το σχήμα 138.



σχήμα 139: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.

Μία μικρή διερεύνηση των τετραγωνικών αποκλίσεων (δες σχήμα 140) για τα δύο δυναμικά υποδεικνύει την πηγή του προβλήματος' το δυναμικό Morse περιγράφει με πολύ μεγάλη απόκλιση τα πειραματικά σημεία αριστερά του σημείου ισορροπίας. Η συμπεριφορά της τετραγωνικής απόκλισης μπορεί να χωριστεί σε 3 περιοχές:

1. $r \geq 4.0 \text{ \AA}$: η τετραγωνική απόκλιση για το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή α είναι σταθερά μικρότερη από την αντίστοιχη για το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή α .
2. $3.2 \text{ \AA} < r < 4.0 \text{ \AA}$: τα δύο δυναμικά έχουν πρακτικά μηδενική απόκλιση
3. $r \leq 3.2 \text{ \AA}$: η τετραγωνική απόκλιση των δύο δυναμικών αυξάνεται εκθετικά και είναι σχεδόν διπλάσια για το δυναμικό με μεταβλητό συντελεστή από το δυναμικό με σταθερό συντελεστή.



σχήμα 140: τετραγωνικό σφάλμα κατά την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή α . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.

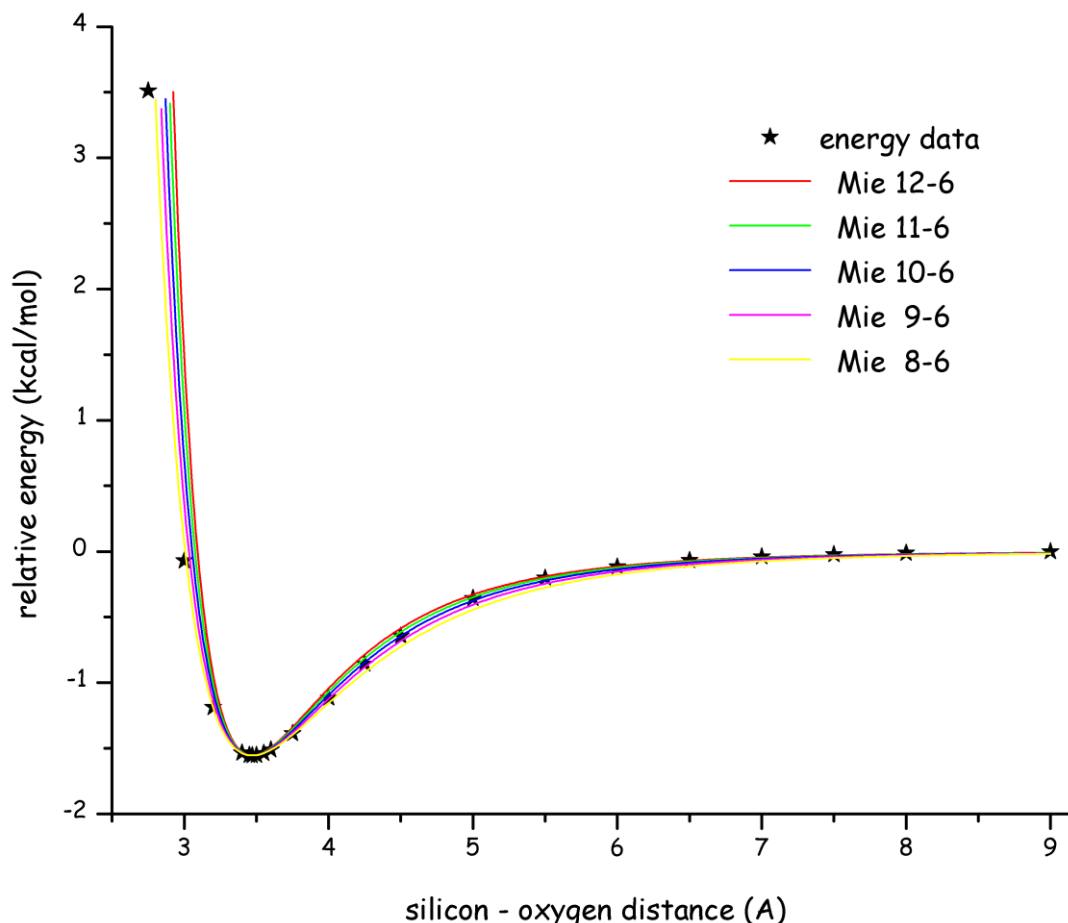
Η συνεισφορά του τετραγωνικού σφάλματος των σημείων της περιοχής 3 κυριαρχεί επί της συνολικού τετραγωνικού σφάλματος με αποτέλεσμα ενώ στο σχήμα 138 να εμφανίζεται το δυναμικό Morse με μεταβλητό συντελεστή α να περιγράφει καλύτερα την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου, ο υπολογισμός του συνολικού τετραγωνικού σφάλματος να υποδεικνύει το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή ως το αποδίδον καλύτερα την πειραματική καμπύλη.

Για τις καμπύλες αλληλεπίδρασης που προκύπτουν από την μέθοδο MP2 με περιορισμένα τροχιακά, οι συντελεστές A και B του δυναμικού Mie λαμβάνουν τις τιμές:

m	A	B
12	1.5546	3.1091
11	1.8655	3.4200
10	2.3318	3.8864
9	3.1091	4.6637
8	4.6637	6.2183

πίνακας 41: συντελεστές για το δυναμικό Mie $m - 6$ για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 141 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση από μόνη της δε είναι ικανή για να υποδείξει ποιο δυναμικό Mie προσεγγίζει καλύτερα την κβαντομηχανική καμπύλη.



σχήμα 141: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

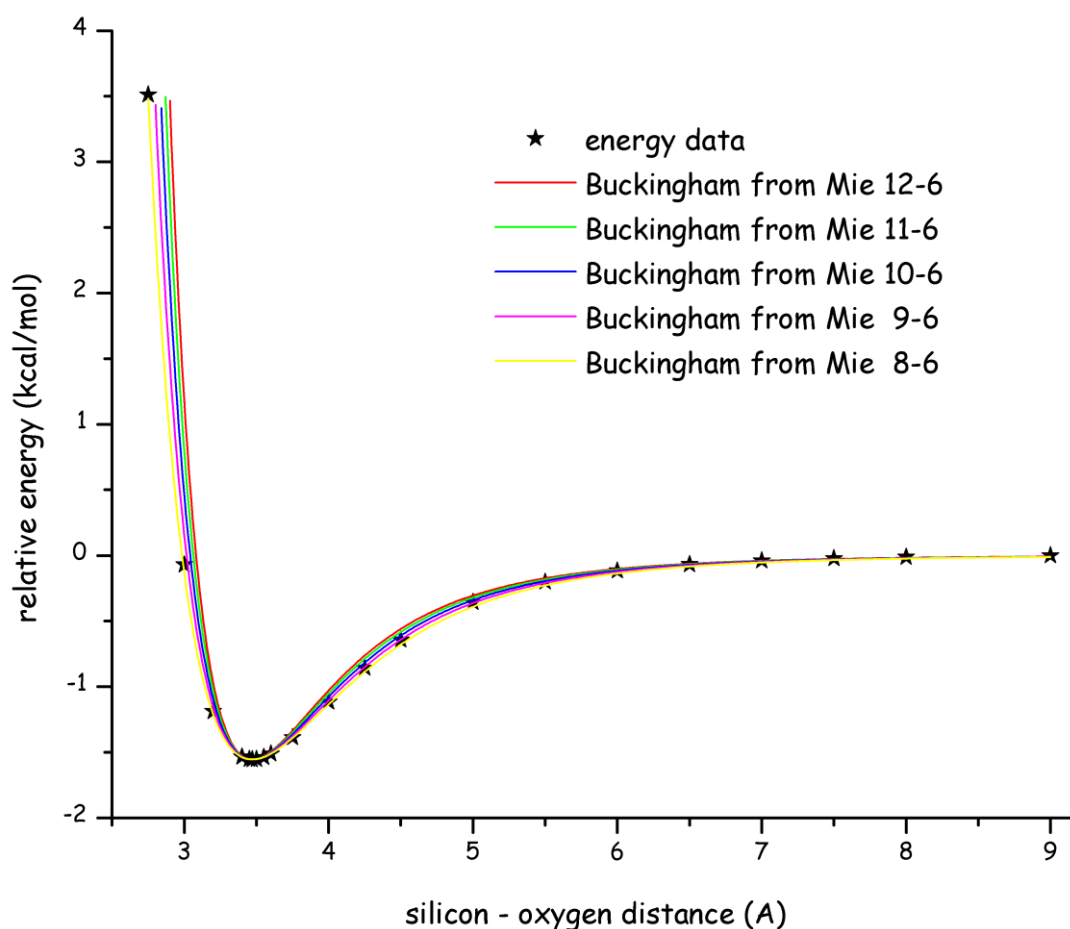
Οι συντελεστές A , B και C του δυναμικού Buckingham λαμβάνουν τις τιμές:

m	ξ	B	A	C
12	13.7720	1149031	4817.268	1149031
11	12.8730	528786.8	5091.791	528786.8
10	12.0000	253013	5437.092	253013
9	11.1623	127243.2	5878.251	127243.2
8	10.3723	68183.09	6449.156	68183.09

πίνακας 42: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα r_{e0} και r_{o0} που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.

Στο σχήμα 142 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση δεν επαρκεί

για να υποδείξει την μαθηματική καμπύλη που προσεγγίζει βέλτιστα την κβαντομηχανική καμπύλη.



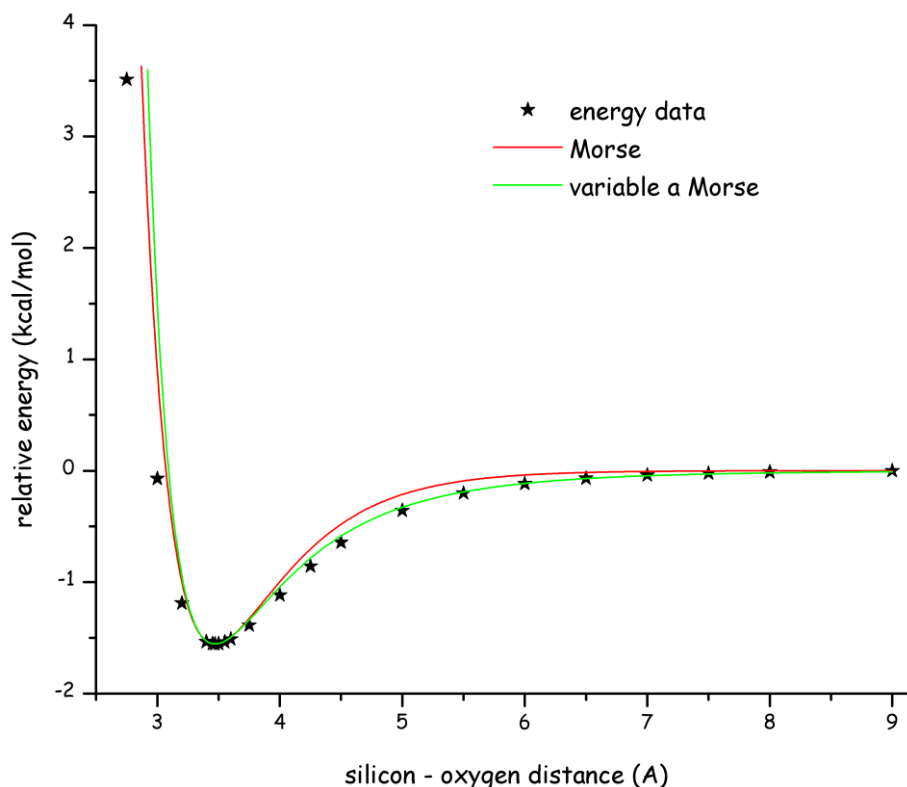
σχήμα 142: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.

Για το δυναμικό Morse οι σχετικοί συντελεστές λαμβάνουν τις τιμές

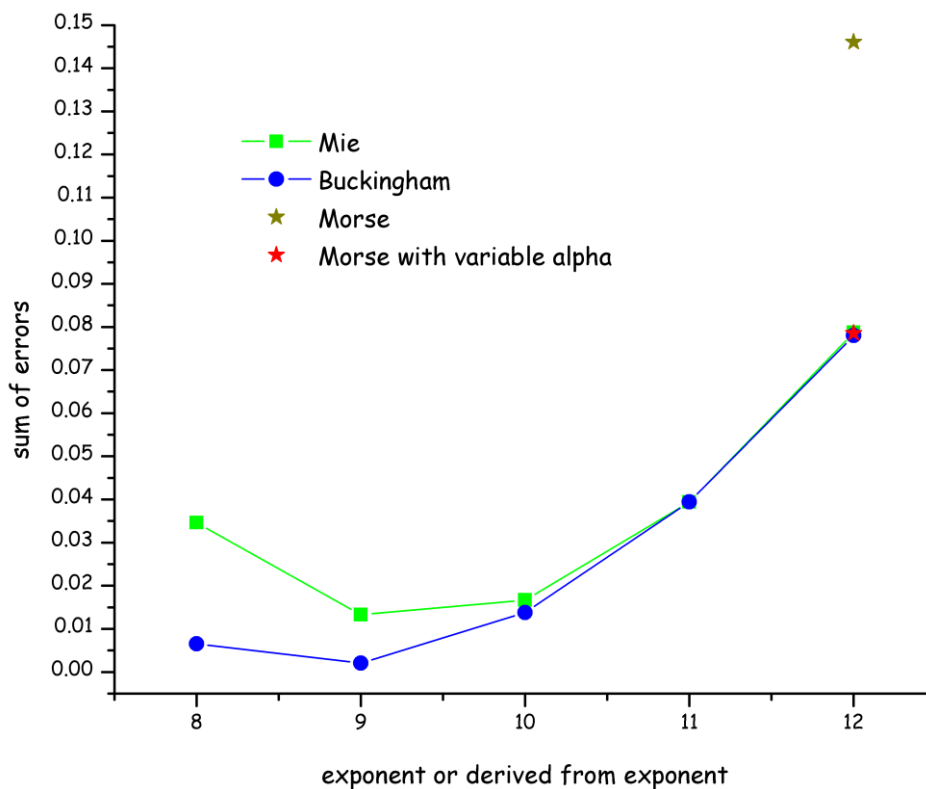
Σταθερή τιμή	$\alpha = \frac{6}{r_0} \rightarrow \alpha = 1,458435$
Μεταβλητή τιμή	$a = \frac{1}{3.471} \frac{\ln\left(\frac{r}{3.471}\right)^6}{\frac{r}{3.471} - 1}$

πίνακας 43: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα e_0 και r_0 που προέκυψαν από MP2/aug-cc-pVTZ υπολογισμούς με περιορισμένα τροχιακά.

Από το σχήμα 143 το δυναμικό Morse με τη μεταβλητή τιμή του a εμφανίζεται να παρέχει καλύτερη περιγραφή από το δυναμικό με την αντίστοιχη σταθερή.



σχήμα 143: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή α . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο $MP2(\text{frozen core})/ \text{aug-cc-pVTZ}$ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.



σχήμα 144: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο $MP2(\text{frozen core})/ \text{aug-cc-pVTZ}$.

Τέλος από τη μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum_{r>\sigma}^{r_{infinity}} (E_{calculated} - E_{potential})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης που απεικονίζεται στο

σχήμα 144, παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο και μέχρι ο εκθέτης m λάβει την τιμή 11 το δυναμικό Buckingham περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά δεδομένα από το αντίστοιχο δυναμικό Mie. Το ελάχιστο του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων εντοπίζεται για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το δυναμικό Mie με εκθέτη $m=9$. Το δυναμικό Morse με σταθερό συντελεστή a εμφανίζει την μεγαλύτερη συνολική απόκλιση.

Ανακεφαλαιώνοντας, η παραμετροποίηση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων συνοψίζεται στον πίνακα 44:

Αλληλεπίδραση	Επίπεδο Υπολογισμού	Μορφή δυναμικού	Παράμετροι	Απόσταση αποκοπής								
Πυρίτιο - Πυρίτιο	MP2/aug-cc-pVTZ	Morse με σταθερό συντελεστή	$a = 1.463415$	10 Å								
	MP2 (fc) / aug-cc-pVTZ	Morse με σταθερό συντελεστή	$a = 1.458435$	10 Å								
Πυρίτιο - Οξυγόνο	MP2/aug-cc-pVTZ	Buckingham	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ξ</th> <th>B</th> <th>A</th> <th>C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10.3723</td> <td>3.0030</td> <td>67942.18</td> <td>6239.819</td> </tr> </tbody> </table>	ξ	B	A	C	10.3723	3.0030	67942.18	6239.819	9 Å
	ξ	B	A	C								
10.3723	3.0030	67942.18	6239.819									
MP2 (fc) / aug-cc-pVTZ	Buckingham	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ξ</th> <th>B</th> <th>A</th> <th>C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>11.1623</td> <td>3.2317</td> <td>126793.6</td> <td>5687.446</td> </tr> </tbody> </table>	ξ	B	A	C	11.1623	3.2317	126793.6	5687.446	9 Å	
ξ	B	A	C									
11.1623	3.2317	126793.6	5687.446									
Οξυγόνο - Οξυγόνο	MP2/aug-cc-pVTZ	Buckingham	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ξ</th> <th>B</th> <th>A</th> <th>C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10.3723</td> <td>3.1710</td> <td>125864.8</td> <td>8338.462</td> </tr> </tbody> </table>	ξ	B	A	C	10.3723	3.1710	125864.8	8338.462	9 Å
	ξ	B	A	C								
10.3723	3.1710	125864.8	8338.462									
MP2 (fc) / aug-cc-pVTZ	Buckingham	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ξ</th> <th>B</th> <th>A</th> <th>C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10.3723</td> <td>3.0391</td> <td>119752.9</td> <td>10237.7</td> </tr> </tbody> </table>	ξ	B	A	C	10.3723	3.0391	119752.9	10237.7	9 Å	
ξ	B	A	C									
10.3723	3.0391	119752.9	10237.7									

πίνακας 44 : μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (συναρτησιακή μορφή, παράμετροι, απόσταση αποκοπής)

7 επικύρωση (validation) του δυναμικού

Η επικύρωση (validation) ενός δυναμικού γίνεται σε δύο στάδια:

- Αρχικά, γίνεται η **εσωτερική επικύρωση (internal validation)** όπου εξετάζεται η ικανότητα του δυναμικού να αναπαράγει τα (κβαντομηχανικά) δεδομένα από τα οποία δημιουργήθηκε
- Κατόπιν, γίνεται η **εξωτερική επικύρωση (external validation)** όπου εξετάζεται η δυνατότητα του δυναμικού να αναπαράγει πειραματικά δεδομένα.

Και τα δύο στάδια επικύρωσης γίνονται με τη βοήθεια προσομοιώσεων Μοριακής Μηχανικής/Μοριακής Δυναμικής με τις οποίες υπολογίζονται στατικές ή/και δυναμικές ιδιότητες και εξετάζεται η ικανότητα του προσδιορισμένου δυναμικού να αναπαράγει δεδομένα αναφοράς.

Σε κάθε ένα από τα δύο παραπάνω στάδια, και ανάλογα με τα αποτελέσματα της επικύρωσης, γίνεται επαναπροσδιορισμός του δυναμικού. Το βήμα αυτό μπορεί να περιλαμβάνει τον επαν-υπολογισμό των παραμέτρων αλλά και εκ των νέου ορισμό της συναρτησιακής μορφής του δυναμικού. Ο κύκλος είναι αυτοσυνεπής και μπορεί να γίνει όσες φορές είναι απαραίτητος μέχρι να επιτύχουμε το δυναμικό να αναπαράγει όσο ικανοποιητικά θέλουμε τα δεδομένα αναφοράς (κβαντομηχανικά και πειραματικά).

7.1 εσωτερική επικύρωση του δυναμικού

Την εσωτερική επικύρωση του δυναμικού θα την κάνουμε σε δύο στάδια:

- αναπαραγωγή της **δομής ισορροπίας** και
- αναπαραγωγή των **καμπύλων δυναμικής ενέργειας** που δημιουργήθηκαν με τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

Για τους υπολογισμούς αυτούς απαιτείται ένα πρόγραμμα Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Επιλέξαμε το LAMMPS^[64] το οποίο μας δίνει τη δυνατότητα να εκφράσουμε τους όρους του δυναμικού είτε σε αναλυτική μορφή (δηλ. με χρήση μία μαθηματικής συνάρτησης) είτε σε μορφή πίνακα. Στη μεν πρώτη περίπτωση, το LAMMPS απαιτεί την επιλογή μίας εκ των διαθέσιμων μορφών δυναμικού - μαθηματικών συναρτήσεων καθώς και τον (αριθμητικό) ορισμό των παραμέτρων της, στη δε δεύτερη απαιτεί τον προσδιορισμό της τιμής της ενέργειας (και της πρώτης παραγώγου της εφόσον είναι εφικτό) σε μια σειρά από σημεία και χρησιμοποιεί μεθόδους

παρεμβολής για να υπολογίσει το δυναμικό στα απαιτούμενα σημεία. Σημειώνεται ότι, για την αναπαραγωγή της δομής ισορροπίας και των καμπύλων δυναμικής ενέργειας δεν γίνονται υπολογισμοί Μοριακής Δυναμικής αλλά υπολογισμοί ελαχιστοποίησης της ενέργειας (Μοριακή Μηχανικής) με το ίδιο πρόγραμμα.

7.1.1 αναπαραγωγή της δομής ισορροπίας

Αρχικά, εξετάζεται η δυνατότητα αναπαραγωγής της δομής ισορροπίας με το δυναμικό που προσδιορίσαμε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς όπως αυτό εκφράζεται στους πίνακες 45 έως 50.

Δυναμικό	Quartic
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^3 k_i(\theta - \theta_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$\theta_o = 112.102^\circ$ $k_2 = 199.210 \frac{\text{kcal}}{\text{mole rad}^2}$ $k_3 = 64.488 \frac{\text{kcal}}{\text{mole rad}^3}$

πίνακας 45: όρος κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

Δυναμικό	Quartic
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^4 k_i(\theta - \theta_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$\theta_o = 132.49^\circ$ $k_2 = 41.477 \frac{\text{kcal}}{\text{mole rad}^2}$ $k_3 = -45.23 \frac{\text{kcal}}{\text{mole rad}^3}$ $k_4 = 16.030 \frac{\text{kcal}}{\text{mole rad}^4}$

πίνακας 46: όρος κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

επικύρωση του δυναμικού

Δυναμικό	Morse
Συναρτησιακή Μορφή	$D_o [e^{(-2a(r-R))} - 2e^{(-a(r-R))}], r < r_c$
Τιμές των παραμέτρων	$D_o = 0.8467 \frac{kcal}{mole}$ $a = 1.463 \frac{1}{\text{Å}}$ $r_o = 4.100 \text{ Å}$ $r_c = 10.0 \text{ Å}$

πίνακας 47: μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

Δυναμικό	Buckingham
Συναρτησιακή Μορφή	$Ae^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}, r < r_c$
Τιμές των παραμέτρων	$A = 67942.18 \frac{kcal}{mole}$ $\rho = 0.3333 \text{ Å}$ $C = 6239.819 \frac{kcal}{mole \text{ Å}^6}$ $r_c = 9.0 \text{ Å}$

πίνακας 48: μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

Δυναμικό	Buckingham
Συναρτησιακή Μορφή	$Ae^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}, r < r_c$
Τιμές των παραμέτρων	$A = 125864,8 \frac{kcal}{mole}$ $\rho = 0.31536 \text{ Å}$ $C = 8338.462 \frac{kcal}{mole \text{ Å}^6}$ $r_c = 9.0 \text{ Å}$

πίνακας 49: μη δεσμική αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

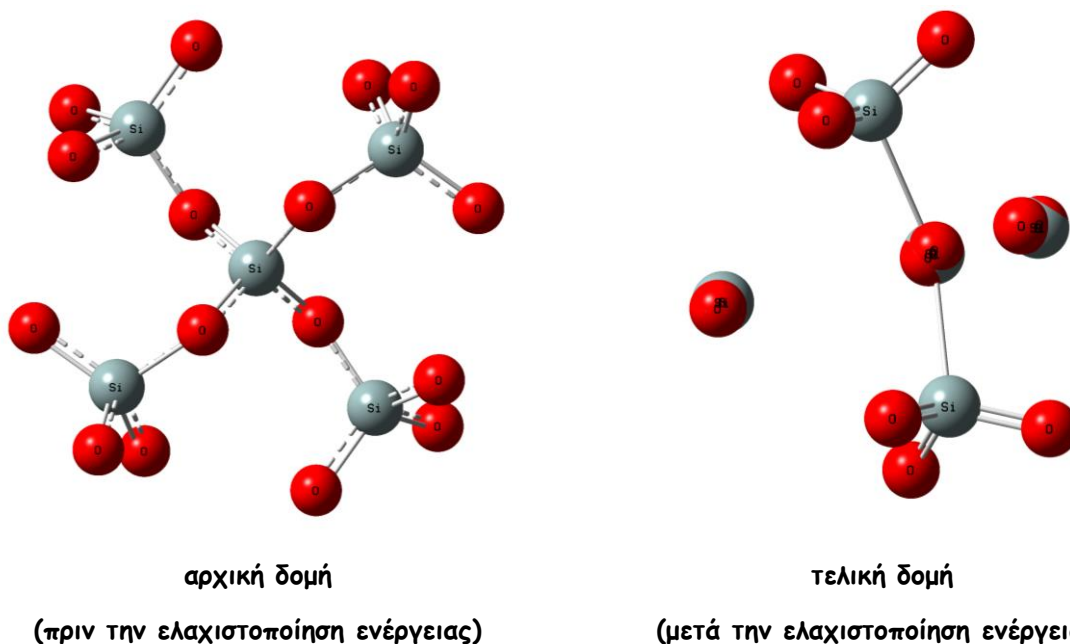
Point #	Dihedral angle	Energy
1	-7.7517	13.0198808608012
2	23.7517	12.4169697331824
3	38.7517	12.7335482758109
4	48.7517	12.6707973259693
5	58.7517	12.2415180770544
6	68.7517	10.6909421024029
7	78.7517	8.75087098130717
8	88.7517	7.0736008386901
9	98.7517	5.57059008448932
10	108.7517	4.07617621026703
11	117.7517	2.77032894071101
12	128.7517	1.4243838141135
13	133.7517	0.948417858459432
14	138.7517	0.570970893985291
15	143.7517	0.285140316707878
16	148.7517	0.0989582480356996
17	153.7517	0.00652609884059484
18	158.7517	0
19	163.7517	0.0475024693082921
20	168.7517	0.154430087895398
21	173.7517	0.287211098131123
22	178.7517	0.433734566332215
23	183.7517	0.544740996908711
24	188.7517	0.54047393234802
25	193.7517	0.645770026367656
26	198.7517	0.826241758768333
27	208.7517	1.48531498653094
28	218.7517	2.48983219399178
29	228.7517	3.76549625676674
30	238.7517	5.26631072783008
31	248.7517	6.98098043663833
32	258.7517	8.89607667951165
33	268.7517	10.9758941665395
34	278.7517	13.2406387028147
35	293.7517	17.0115942921391
36	308.7517	15.2883904542095

πίνακας 50: όρος στρέψης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό σε μορφή πίνακα όπως προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS. Σημειώνεται ότι δεν είναι διαθέσιμη η πρώτη παράγωγος της ενέργειας στα ίδια σημεία.

Η δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών, όπως έχει περιγραφεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι μία πολλαπλή τετραεδρική δομή στα άτομα οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου της οποίας συνδέονται, μέσω ατόμων πυριτίου, νέα τετραέδρα.

Προχωράμε αρχικά σε έναν υπολογισμό ελαχιστοποίησης της ενέργειας με το δυναμικό που προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και παρουσιάζεται στους πίνακες 45 έως 50. Το αποτέλεσμα των υπολογισμών αυτών δεν είναι ικανοποιητικό: η δομή ισορροπίας δεν

διατηρείται και τα οξυγόνα από τα δύο από τα περιφερειακά τετράεδρα καταρρέουν προς το κεντρικό και προς τα περιφερειακά πυρίτια, όπως φαίνεται και στο σχήμα 145.



σχήμα 145: δομή ισορροπίας πριν και μετά την ελαχιστοποίηση ενέργειας με δυναμικό χωρίς όρο έκτασης δεσμού πυριτίου οξυγόνου.

Το επόμενο βήμα μας είναι ο προσδιορισμός και η προσθήκη στο δυναμικό ενός όρου έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου. Οι σχετικοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί έγιναν σε επίπεδο θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ο νέος όρος του δυναμικού παρατίθεται στον πίνακα 51

Δυναμικό	Class2
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^4 k_i (r - r_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$r_o = 1.6626 \text{ \AA}$ $k_2 = 372.89651 \frac{\text{kcal}}{\text{mole \AA}^2}$ $k_3 = -642.81257 \frac{\text{kcal}}{\text{mole \AA}^3}$ $k_4 = 768.27158 \frac{\text{kcal}}{\text{mole \AA}^4}$

πίνακας 51: όρος έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.

Κατόπιν, προχωράμε εκ νέου σε ελαχιστοποίηση της ενέργειας με το καινούργιο δυναμικό. Με το δυναμικό αυτό η δομή διατηρεί την πολυεδρική μορφή της αλλά πλέον αίρεται η συμμετρία στις

γωνίες που υπήρχε στο κεντρικό τετράεδρο και η οποία μεταφερόταν εν μέρει στα περιφερειακά τετράεδρα.

Στους πίνακες 52 έως 55 γίνεται σύγκριση μεταξύ των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της δομής ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και της δομής ισορροπίας που προκύπτει από τη ελαχιστοποίηση ενέργειας με το δυναμικό που δημιουργήσαμε (και περιγράψαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο).

Το μήκος δεσμού διατηρείται σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό, όπως φαίνεται στον πίνακα 52.

μήκος δεσμού	δομή ισορροπίας κβαντομηχανικών υπολογισμών	δομή ισορροπίας υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής
εσωτερικό τετράεδρο	1.663	1.643
εξωτερικό τετράεδρο		
προς το εσωτερικό	1.670	1.648
προς το εξωτερικό	1.672	1.660

πίνακας 52: σύγκριση μήκους δεσμού πυριτίου-οξυγόνου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Τα μήκη δεσμών είναι σε Å.

Οι γωνίες οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου πλησιάζουν στην ιδανική γωνία της τετραεδρικής δομής δηλ. 109.5° , όπως φαίνεται στον πίνακα 53.

γωνία δεσμών ο-si-ο	δομή ισορροπίας κβαντομηχανικών υπολογισμών	δομή ισορροπίας υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής
εσωτερικό τετράεδρο	112.102	109.465
εξωτερικό τετράεδρο	111.993	109.468

πίνακας 53: σύγκριση γωνίας δεσμών οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.

Τα περιφερειακά τετράεδρα δεν είναι πλέον συμμετρικά τοποθετημένα γύρω από το κεντρικό τετράεδρο. Οι γωνίες πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου πλέον αποκτούν δύο διακριτές τιμές, όπως φαίνεται στον πίνακα 54.

επικύρωση του δυναμικού

γωνία δεσμών si-o-si	δομή ισορροπίας κβαντομηχανικών υπολογισμών	δομή ισορροπίας υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής
Μεταξύ τετραέδρων	132.489	135.36
		122.35

πίνακας 54: σύγκριση γωνίας δεσμών πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.

Οι τιμές των διέδρων γωνιών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου, οι οποίες καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο συντάσσονται τα περιφερειακά τετράεδρα γύρω από το κεντρικό, μεταβάλλονται αισθητά κρατώντας παρόλα αυτά μερικώς τη συμμετρία που έχουν και στη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών. Ενδεικτικά στον πίνακα 55 αναφέρονται οι διέδρες γωνίες με τις οποίες συνδέεται το κεντρικό τετράεδρο με δύο από τα περιφερειακά τετράεδρα. Σκόπιμο είναι να υπενθυμίσουμε ότι, στην δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών το κεντρικό τετράεδρο συνδέεται με τα περιφερειακά τετράεδρα μέσω διέδρων γωνιών εκ των οποίων οι δύο είναι ίσες μεταξύ τους και αντίθετες με τις άλλες δύο. Στη δομή ισορροπίας του νέου δυναμικού, αίρεται η συμμετρία των ίσων και αντίθετων τιμών, και οι διέδρες γωνίες εμφανίζονται ανά δύο τετράεδρα ίσες.

διέδρη γωνία o-si-o-si	δομή ισορροπίας κβαντομηχανικών υπολογισμών	δομή ισορροπίας υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής
εξωτερικό #1 προς εσωτερικό	-79.7239	-113.717
εξωτερικό #1 προς εσωτερικό	158.751	126.824
εξωτερικό #1 προς εσωτερικό	37.2262	8.27392
εσωτερικό προς εξωτερικό #1	58.6012	126.398
εσωτερικό προς εξωτερικό #1	170.803	-115.044
εσωτερικό προς εξωτερικό #1	-65.0664	5.93937
εξωτερικό #2 προς εσωτερικό	-37.2262	-35.7231
εξωτερικό #2 προς εσωτερικό	79.7239	83.0302
εξωτερικό #2 προς εσωτερικό	-158.751	-156.772
εσωτερικό προς εξωτερικό #2	65.0664	87.4628
εσωτερικό προς εξωτερικό #2	-170.803	-152.739
εσωτερικό προς εξωτερικό #2	-58.6012	-32.6799

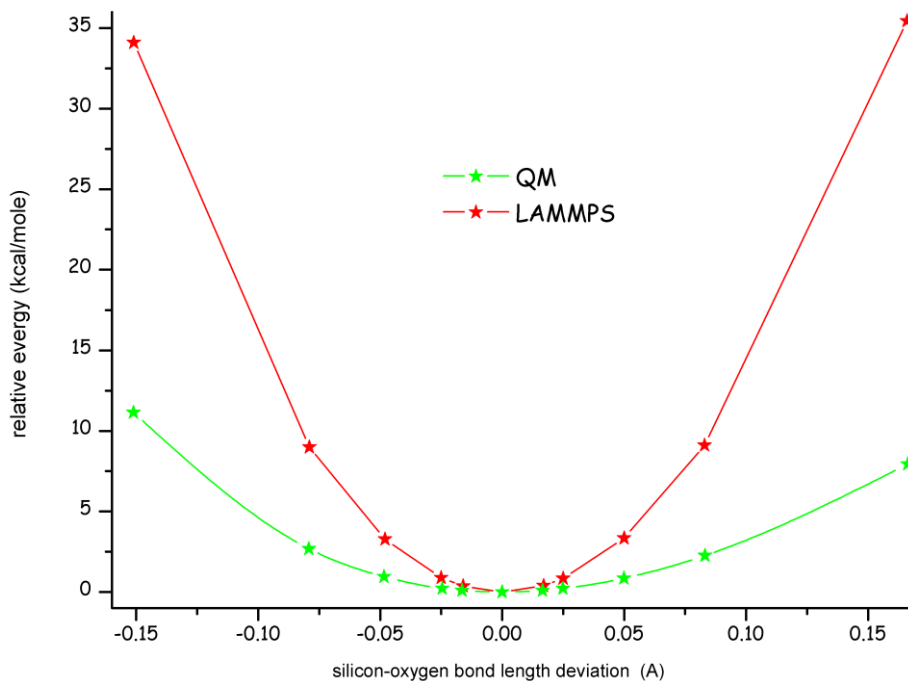
πίνακας 55: σύγκριση διέδρων γωνιών οξυγόνου - πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.

7.1.2 αναπαραγωγή των καμπύλων δυναμικής ενέργειας (δεσμικές αλληλεπιδράσεις):

Προχωράμε κατόπιν στο δεύτερο βήμα της εσωτερικής επικύρωσης όπου και εξετάζουμε τη δυνατότητα του δυναμικού να αναπαράγει τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας από τις οποίες προσδιορίστηκε. Η μεθοδολογία του υπολογισμού των καμπύλων αυτών είναι ανάλογη με αυτή που ακολουθήσαμε για τη δημιουργία των αντίστοιχων καμπύλων δεσμικής αλληλεπίδρασης με τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Επισημαίνεται ότι, ως δομή ισορροπίας χρησιμοποιήσαμε αυτή που προσδιορίσαμε στο ακριβώς προηγούμενο βήμα με τη χρήση του δυναμικού που δημιουργήσαμε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Η συστηματική μεταβολή των παραμέτρων της δομής ισορροπίας πραγματοποιείται, για λόγους καλύτερης σύγκρισης, με τον ίδιο τρόπο που γίνεται στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

7.1.2.1 έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου

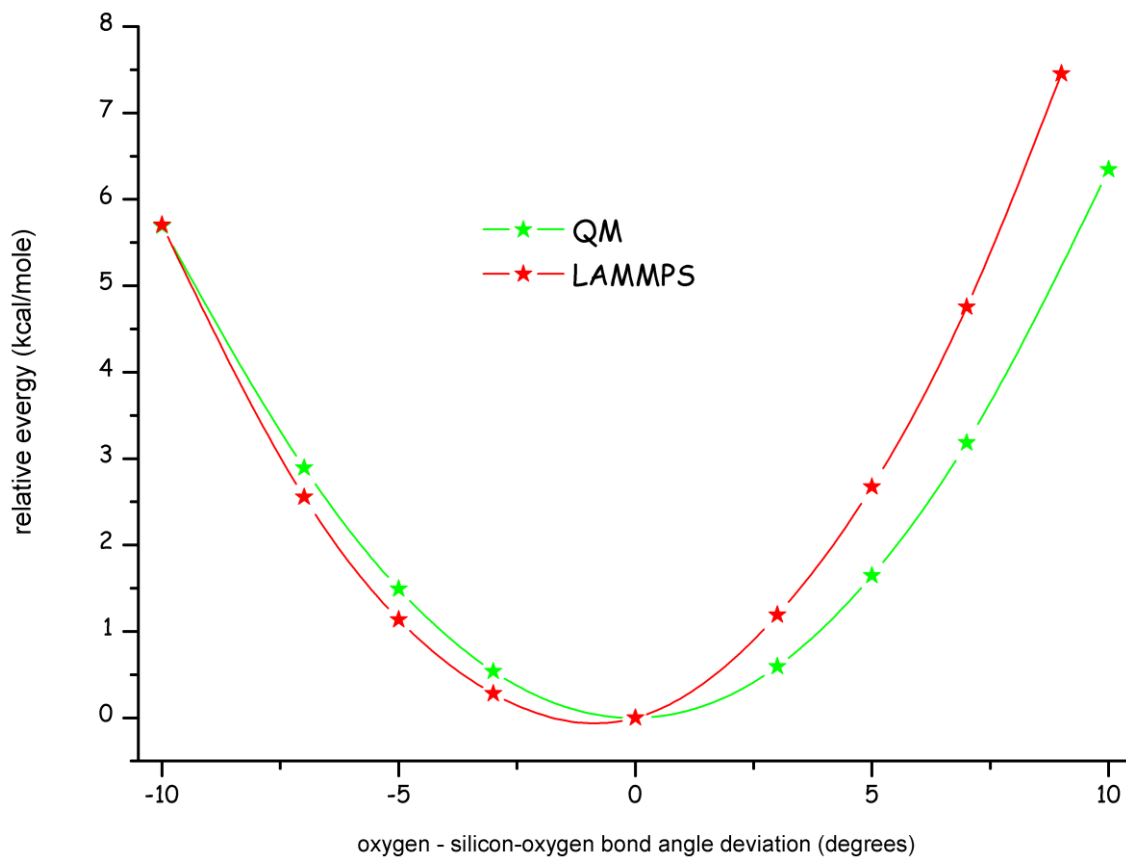
Εξετάζουμε αρχικά τη μεταβολή της ενέργειας του συστήματος με τη μεταβολή του μήκους του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου της πολλαπλής τετραεδρικής δομής. Στο σχήμα 146 παρουσιάζεται η σχετική καμπύλη καθώς και η σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη που προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς στο επίπεδο θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά (από τους οποίους προσδιορίστηκαν οι παράμετροι του δυναμικού που χρησιμοποιήθηκε). Οι δύο καμπύλες έχουν σε μεγάλο βαθμό παρόμοια αλλά όχι ίδια μορφή. Η καμπύλη που έχει προκύψει από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι αναρμονική και περιγράφεται από ένα πολυώνυμο τετάρτου βαθμού. Αντιθέτως η μεταβολή της ενέργειας με τη χρήση του δυναμικού είναι αρμονική, υποδεικνύει δε ένα κατά πολύ ισχυρότερα ελκτικό δυναμικό από τους αντίστοιχους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.



σχήμα 146: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου όπως αυτή προσδιορίστηκε από υπολογισμούς Μοριακής Μηχανικής και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

7.1.2.2 κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

Στη συνέχεια προσδιορίζουμε τη μεταβολή της ενέργειας με τη μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο κεντρικό τετραέδρου. Στο σχήμα 147 παρουσιάζεται η σχετική καμπύλη καθώς και η σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη που προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς στο επίπεδο θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά. Οι δύο καμπύλες είναι σχεδόν πανομοιότυπες. Η μεταβολή της ενέργειας με τη χρήση του δυναμικού είναι κατά ένα μικρό ποσοστό πιο ελκτική από την αντίστοιχη καμπύλη που προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς για το σκέλος της έκτασης της γωνίας δεσμών.

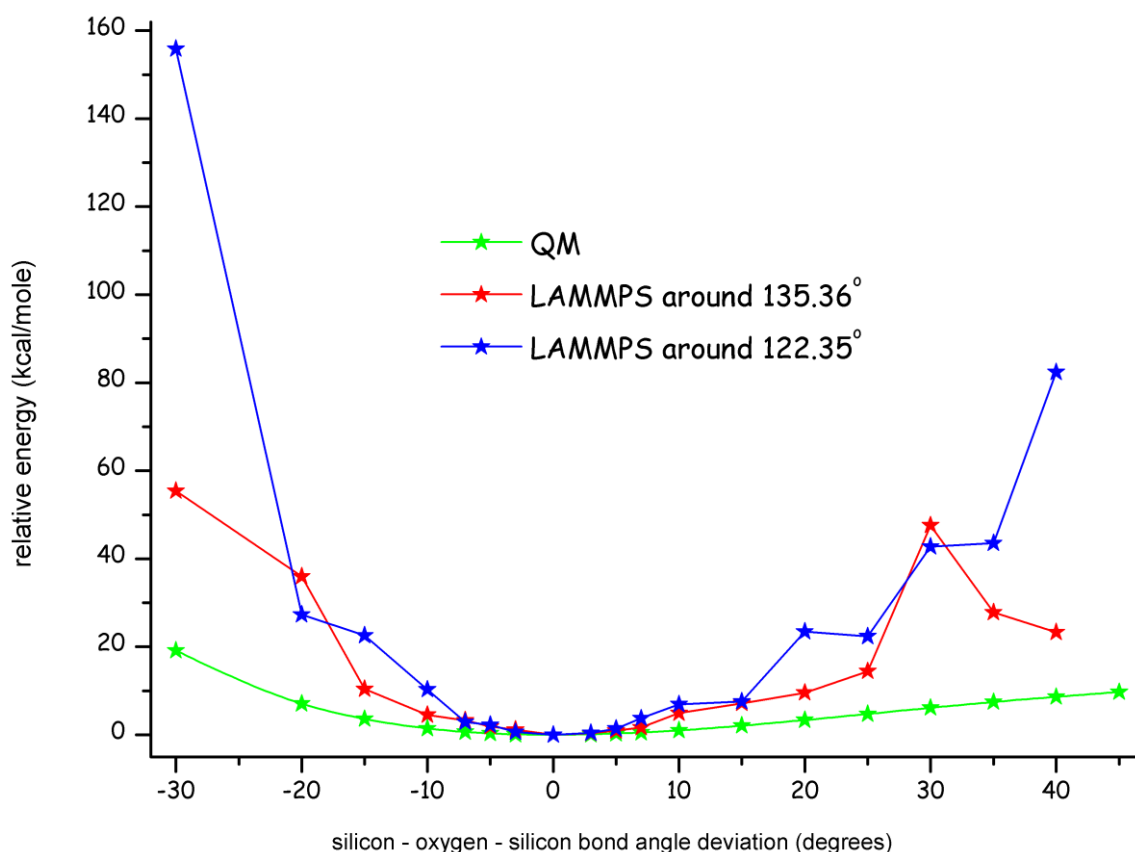


σχήμα 147: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου όπως αυτή προσδιορίστηκε από υπολογισμούς Μοριακής Μηχανικής και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς

7.1.2.3 κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Όπως είδαμε και κατά τον προσδιορισμό της δομής ισορροπίας, υπάρχουν πλέον δύο διακριτές τιμές για την τιμή ισορροπίας της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου. Για το λόγο αυτό, προχωρήσαμε στον προσδιορισμό της καμπύλης αλληλεπίδρασης γύρω και από τις δύο τιμές της θ_0 . Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δύο αυτές καμπύλες καθώς και η σύγκρισή τους με την αντίστοιχη καμπύλη που προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

Η καμπύλη που προέκυψε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι αναρμονική. Ομοίως αναρμονικές είναι και οι καμπύλες που προέκυψαν με χρήση του δυναμικού. Οι μεγάλες ομοιότητες περιορίζονται σε εύρος 14° γύρω από την τιμή ισορροπίας' σε μεγαλύτερες αποκλίσεις η αλληλεπίδραση όπως περιγράφεται από το δυναμικό μας εμφανίζεται πολύ πιο ελκτική σε σχέση με την αντίστοιχη καμπύλη που προέκυψε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.



σχήμα 148: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου γύρω από τις δύο γωνίες ισορροπίας που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς

7.1.2.4 στρέψη δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

Ο προσδιορισμός της μεταβολής της ενέργειας με τη μεταβολή της δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου δεν είναι δυνατός με την ίδια μέθοδο που ακολουθήσαμε για τις υπόλοιπες αλληλεπιδράσεις: οι υπολογισμοί ελαχιστοποίησης της ενέργειας δεν συγκλίνουν για ένα μεγάλο αριθμό γωνιών. Μπορούμε λοιπόν με ασφάλεια να υποθέσουμε ότι το δυναμικό μας αποτυγχάνει στο συγκεκριμένο βήμα της εσωτερικής του επικύρωσης.

7.2 τροποποίηση του δυναμικού

Η ικανότητα του δυναμικού που προσδιορίσαμε να περιγράψει τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας από τις οποίες προσδιορίστηκε δεν είναι ικανοποιητική. Το επόμενο βήμα είναι να προχωρήσουμε στην **τροποποίηση του δυναμικού** ώστε να βελτιωθεί αυτή η περιγραφή.

Στην πράξη θέλουμε να ελαχιστοποιήσουμε την απόκλιση μεταξύ των **τιμών μεγεθών αναφοράς** όπως αυτές υπολογίζονται από κβαντομηχανικές μεθόδους και των τιμών των **αντίστοιχων**

μεγεθών όπως αυτές υπολογίζονται με χρήση του προσδιορισμένου δυναμικού με κλασσικές μεθόδους.

Πρέπει λοιπόν να προσδιορίσουμε τα ακόλουθα:

- τα **μεγέθη αναφοράς** την απόκλιση των τιμών μεταξύ υπολογισμών από πρώτες αρχές και με κλασσικές μεθόδους των οποίων καλούμαστε να ελαχιστοποιήσουμε
- την μαθηματική μορφή της συνάρτησης ολικής απόκλισης (**objective function - αντικειμενική συνάρτηση**) την οποία θα ελαχιστοποιήσουμε ως προς τις παραμέτρους του δυναμικού
- τον αλγόριθμο που θα χρησιμοποιήσουμε για την ελαχιστοποίηση.

Όσον αφορά στο **μέγεθος** αναφοράς, η **ολική ενέργεια** του συστήματος φαίνεται, καταρχάς, να είναι η απλούστερη επιλογή. Την έχουμε ήδη υπολογίσει με μεθόδους από πρώτες αρχές για μία σειρά από γεωμετρικές διαμορφώσεις του συστήματός μας και αυτό που μας μένει για να προσδιορίσουμε την ολική απόκλιση είναι να κάνουμε αντίστοιχους υπολογισμούς Μοριακής Μηχανικής στις αντίστοιχες γεωμετρικές διαμορφώσεις. Επίσης συχνή επιλογή είναι η **απόκλιση της ενέργειας** του συστήματος (δηλ. η **δύναμη**), υπολογισμένη και αυτή σε μία σειρά από γεωμετρικές διαμορφώσεις. Άλλες επιλογές που εντοπίζονται στη βιβλιογραφία (αυξανόμενης δυσκολίας/πολυπλοκότητας) αφορούν για παράδειγμα σε συχνότητες ταλάντωσης καθώς και στην προβολή των αντίστοιχων ιδιοδιανυσμάτων^[65].

Η συνάρτηση ολικής απόκλισης (**objective function - αντικειμενική συνάρτηση**) ορίζεται κατόπιν σαν το άθροισμα των αποκλίσεων των τιμών μεγεθών αναφοράς μεταξύ κβαντομηχανικών και κλασσικών υπολογισμών. Οι αποκλίσεις εισέρχονται στη συνάρτηση αυτή συνοδευόμενες από μια σειρά συντελεστών βάρους. Τέλος, η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης ως προς τις άγνωστες παραμέτρους του δυναμικού πραγματοποιείται με χρήση ενός **αλγορίθμου ελαχιστοποίησης μίας συνάρτησης πολλών μεταβλητών**.

7.2.1 εφαρμογές για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ενός κλασσικού δυναμικού από μεθόδους από πρώτες αρχές με τη μέθοδο **force matching**

Για τη διενέργεια του παραπάνω κύκλου ενεργειών έχουν αναπτυχθεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία μία σειρά από εφαρμογές που έχουν σαν σκοπό την συστηματοποίηση του προσδιορισμού ενός κλασσικού δυναμικού από μεθόδους από πρώτες αρχές. Οι εφαρμογές αυτές

στηρίζονται στη μέθοδο *force matching*^[66]. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε τα FORCEFIT^[67] και ROTFIT^[68-70]. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή συνδυάζεται και με πειραματικά δεδομένα στην εφαρμογή FORCEBALANCE^[71]

Η μέθοδος **force matching** η οποία επεξεργάζεται ένα μεγάλο αριθμό από δεδομένα υπολογισμών από πρώτες αρχές (θέσεις και δυνάμεις) και συνδυάζει την πληροφορία αυτή με μία παραδοσιακή μέθοδο προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα για να προσδιορίσει ένα κλασσικό δυναμικό χρησιμοποιώντας μία διαδικασία αριθμητικής βελτιστοποίησης.

Η εισαγωγή δυνάμεων στην αντικειμενική συνάρτηση προήλθε σαν ιδέα από την ταχεία ανάπτυξη²⁷ μεθόδων Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές, όπου σε κάθε βήμα της Μοριακής Δυναμικής οι απαραίτητες για την επίλυση των κλασσικών εξισώσεων κίνησης δυνάμεις δεν προκύπτουν από ένα (κλασσικό) δυναμικό αλλά υπολογίζονται την ίδια στιγμή με την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger με μεθόδους από πρώτες αρχές. Με τον τρόπο αυτό, συγκρίνονται απευθείας οι δυνάμεις όπως αυτές προκύπτουν από την κλασσική και την μέθοδο από πρώτες αρχές, χωρίς να υπεισέρχεται το βήμα του ενδιάμεσου προσδιορισμού του δυναμικού.

Εάν το (προς προσδιορισμό) δυναμικό εξαρτάται από μία σειρά από N παραμέτρων $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$, τότε για να προσδιορίσουμε τις βέλτιστες τιμές τους α^* προσπαθούμε να συνταιριάξουμε τις δυνάμεις που προκύπτουν από υπολογισμούς από πρώτες αρχές για έναν μεγάλο αριθμό γεωμετρικών διαμορφώσεων με τις δυνάμεις που προβλέπει το κλασσικό δυναμικό αυτό, ελαχιστοποιώντας την αντικειμενική συνάρτηση:

$$Z(\alpha) = Z_F(\alpha) + Z_C(\alpha) \quad (131)$$

Όπου

$$Z_F(\alpha) = \left(3 \sum_{k=1}^M N_k \right)^{-1} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{N_k} |F_{ki}(\alpha) - F_{ki}^0|^2 \quad (132)$$

$$Z_C(\alpha) = \sum_{r=1}^{N_C} W_r |A_r(\alpha) - A_r^0|^2 \quad (133)$$

Στον όρο $Z_F(\alpha)$

²⁷ Η μέθοδος Force Matching αναπτύχθηκε στα μέσα του 1990, μία δεκαετία μετά την δημοσίευση των πρώτων άρθρων για την Μοριακή Δυναμική από Πρώτες Αρχές των Car και Parrinello.

M είναι ο αριθμός των διαθέσιμων γεωμετρικών διαμορφώσεων

N_k είναι ο αριθμός των ατόμων στη διαμόρφωση k

$F_{ki}(\alpha)$ είναι δύναμη που δρα στο i – άτομο της γεωμετρικής διαμόρφωσης k όπως αυτή υπολογίζεται με χρήση του δυναμικού στο οποίο οι παράμετροι έχουν την τιμή α

F_{ki}^0 είναι η τιμή αναφοράς της δύναμης από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς

Ο όρος $Z_C(\alpha)$ περιέχει συνεισφορές από N_C επιπλέον περιορισμούς. Σε αυτόν:

$A_r(\alpha)$ είναι φυσικές ποσότητες οι οποίες υπολογίζονται με χρήση του δυναμικού στο οποίο οι παράμετροι έχουν την τιμή α

A_r^0 είναι (αντίστοιχα) οι τιμές αναφοράς των φυσικών ποσοτήτων είτε όπως αυτές υπολογίζονται από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είτε όπως μετρούνται απευθείας σε κάποιο πείραμα.

W_r είναι οι συντελεστές βάρους που επιλέγονται κατ' εκλογήν

Γενικά, είναι επιθυμητό στις παραπάνω εκφράσεις να συμπεριλαμβάνονται δεδομένα τα οποία σχετίζονται τόσο με διαφορετικές γεωμετρικές διαμορφώσεις όσο και διαφορετικές φυσικές καταστάσεις σε μία προσπάθεια το προσδιορισμένο δυναμικό να έχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο transferability. Στην πράξη είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσει κανείς δείγματα που προκύπτουν από τροχιές Μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό επαρκή αναπαράσταση των περιοχών του χώρου των δυνατών διαμορφώσεων που στην πράξη μπορεί να έχει το σύστημα σε μία πραγματική θερμοκρασία T .

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων γίνεται με τη βοήθεια μίας διαδικασίας ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης $Z(\alpha)$. Για να αντιμετωπιστούν πιθανά τοπικά ελάχιστα χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος προσομοίωσης απόπτωσης (simulated annealing) στον χώρο των παραμέτρων.

7.2.1.1 εφαρμογή ForceFit

Πρόκειται για μία εφαρμογή η οποία σχεδιάστηκε για πλατφόρμες UNIX και γράφτηκε σε C++. Διαθέτει γραφικό περιβάλλον μέσα από το οποίο γίνεται το σύνολο των απαραίτητων ενεργειών από το χρήστη, δηλ.

- η άντληση των τιμών αναφοράς των κβαντομηχανικών υπολογισμών που έχουν εκτελεστεί με το Gaussian^[72] ή το NWChem^[73] και η δημιουργία της σχετικής βάσης δεδομένων με τα δεδομένα των υπολογισμών από πρώτες αρχές
- η επιλογή των όρων του δυναμικού²⁸ και ο προσδιορισμός των αρχικών τιμών των παραμέτρων τους
- η επιλογή του κώδικα Μοριακής Μηχανικής μεταξύ των DL_POLY^[74], AMBER^[75, 76] και LAMMPS^[64] για τον προσδιορισμό των τιμών με κλασσικές μεθόδους με τις οποίες θα γίνει η σύγκριση και τέλος
- η εκκίνηση του αλγορίθμου ελαχίστων τετραγώνων για τον ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης.

Η αντικειμενική συνάρτηση ορίζεται ως

$$U = \sum_i |f_i(\lambda) - F_i|^2 w_i \quad (134)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλες τις διαθέσιμες γεωμετρικές διαμορφώσεις. Στην εφαρμογή αυτή χρησιμοποιείται ως μέγεθος αναφοράς η **δύναμη** F_i πάνω σε κάθε άτομο της γεωμετρικής διαμόρφωσης. Οι τιμές αυτές αναφοράς συγκρίνονται με τις τιμές τη δύναμης $f_i(\lambda)$ που υπολογίζονται από κλασσικές μεθόδους με χρήση του δυναμικού που ορίστηκε και το οποίο έχει N παραμέτρους λ . Η αντικειμενική συνάρτηση U ελαχιστοποιείται μεταβάλλοντας τις παραμέτρους λ μέχρι η απόκλιση $|f_i(\lambda) - F_i|$ γίνει κατά το δυνατόν μικρότερη δηλ. οι δυνάμεις $f_i(\lambda)$ κατά το δυνατόν ακριβέστερες. Οι συντελεστές βαρύτητας w_i καθορίζουν τη συνεισφορά της απόκλισης μεταξύ κλασσικής και κβαντομηχανικής δύναμης μίας γεωμετρικής διαμόρφωσης i στη συνολική απόκλιση, καθορίζουν δηλαδή ποιες γεωμετρικές διαμορφώσεις είναι σημαντικότερες στη φυσική αναπαράσταση της ενεργειακής υπερεπιφάνειας ή σε ποια περιοχή της ενεργειακής υπερεπιφάνειας είναι επιθυμητό να περιγράφεται καλύτερα από το δυναμικό.

Η εφαρμογή χρησιμοποιεί τη μέθοδο του Powell για τον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών των N παραμέτρων λ . Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται την μορφή ελαχίστων τετραγώνων της

²⁸ Η εφαρμογή ενσωματώνει αρμονικούς όρους για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις που περιγράφουν την έκταση δεσμού και την κάμψη γωνίας δεσμών, έναν περιοδικό όρο συνημίτονου για τον όρο στρέψης καθώς και δυναμικό Coulomb για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και Lennard Jones για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

αντικειμενικής συνάρτησης και αποφεύγει την χρήση παραγώγων στο χώρο των παραμέτρων^[77]. Πρόκειται για έναν ιδιαίτερα αποδοτικό αλγόριθμο.

Η χρήση της δύναμης ως μεγέθους αναφοράς κάνει την εφαρμογή αυτή ακατάλληλη για χρήση στην περίπτωση των υπολογισμών μας οι οποίοι και έχουν γίνει στο επίπεδο της θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά. Στο επίπεδο αυτό, οι υπολογισμοί των σταθερών δύναμης (force constants) είναι ιδιαίτερα κοστοβόροι (CPU - χώρος αποθήκευσης στο δίσκο). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, για τον υπολογισμό των σταθερών δύναμης και των συχνοτήτων ταλάντωσης σε μία και μόνο διαμόρφωση της πολλαπλής τετραεδρικής δομής απαιτείται πραγματικός χρόνος περίπου **20 ημερών**.

7.2.1.2 εφαρμογή Potfit

Πρόκειται για μία εφαρμογή ανοικτού κώδικα (χωρίς γραφικό περιβάλλον) η οποία αναπτύχθηκε αρχικά για δυναμικά με όρους αλληλεπίδρασης δύο ατόμων και δυναμικά EAM^{[68],[70]} και κατόπιν εξελίχθηκε για να περιγράφει και άλλες συναρτησιακές μορφές δυναμικού^[69]. Έχει δυνατότητα παράλληλων υπολογισμών με χρήση του MPI. Συνεργάζεται με τους κώδικες Μοριακής Δυναμικής IMD^[78] και LAMMPS^[64]. Αποτελείται από δύο, σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητα, μέρη. Το πρώτο μέρος χρησιμοποιεί το κλασσικό δυναμικό και τις παραμέτρους του που έχουν οριστεί, για να υπολογίσει τις τιμές των μεγεθών αναφοράς (δυνάμεις, ενέργειες, τάσεις) και την απόκλισή τους από τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς των κβαντομηχανικών μεγεθών, δηλαδή την αντικειμενική συνάρτηση. Το μέρος αυτό περιβάλλεται από ένα δεύτερο το οποίο κάνει την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό ενός ντετερμινιστικού αλγορίθμου conjugate gradient (της μεθόδου του Powell ^[77]) και ενός στοχαστικού αλγορίθμου simulated annealing^[79]. Το δεύτερο μέρος δεν εξαρτάται από τις λεπτομέρειες του δυναμικού και ασχολείται μόνο με τη λίστα των παραμέτρων του. Για το λόγο αυτό, η εφαρμογή αυτή είναι ιδιαίτερα ευέλικτη στις αλλαγές το πρώτο μέρος της δηλαδή στην παραμετροποίηση του δυναμικού ή στη χρήση ακόμη και διαφορετικής μορφής (αναλυτικής ή σε πίνακα).

Η αντικειμενική συνάρτηση περιλαμβάνει έναν όρο για τις συνιστώσες (του τοπικού μεγέθους, δηλ.) της δύναμης και έναν όρο για τις (καθολικές) ενέργεια και τάσεις, δηλ.:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_F + \mathbf{Z}_C \quad (135)$$

Όπου

$$Z_F = \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{a=x,y,z} W_j |F_{ki}(\mathbf{a}) - F_{ki}^o|^2 \quad (136)$$

$$Z_C(\boldsymbol{\alpha}) = \sum_{r=1}^{N_C} W_r |A_r(\boldsymbol{\alpha}) - A_r^o|^2 \quad (137)$$

Το ROTFIT υποστηρίζει μόνο δυναμικά των οποίων η συναρτησιακή μορφή εξαρτάται μόνο από την απόσταση. Για το λόγο αυτό δεν είναι κατάλληλο για χρήση στην περίπτωση μας.

7.2.1.3 εφαρμογή ForceBalance

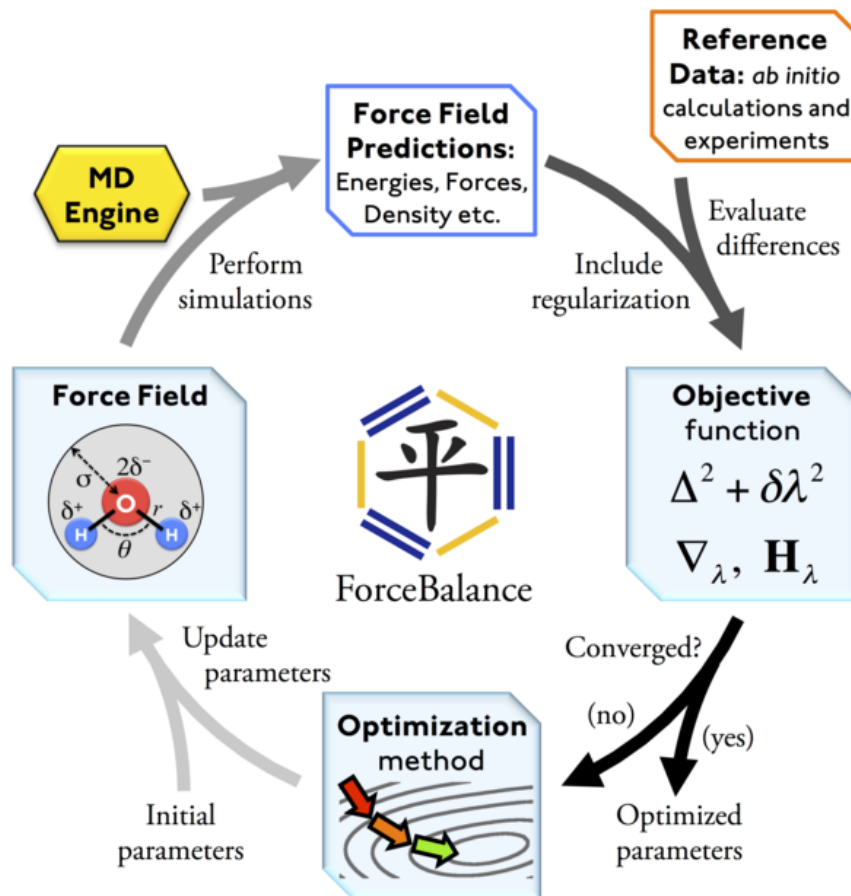
Πρόκειται για μία εφαρμογή ^[71] για Linux περιβάλλον η οποία μπορεί να συνεργαστεί με τους κώδικες κλασικών προσομοιώσεων GROMACS^[80], TINKER^[81], AMBER^{[75],[76]} και OPENMM ^[82] και να δεχθεί μία μεγάλη ποικιλία από δεδομένα αναφοράς στα οποία συμπεριλαμβάνονται τόσο πειραματικές ιδιότητες (όπως πολωσιμότητες και πολυπολικές ροπές, πυκνότητες και διηλεκτρικές σταθερές) όσο και αποτελέσματα κβαντομηχανικών υπολογισμών (ενέργειες και δυνάμεις). Η διασύνδεση της με άλλες εφαρμογές γίνεται εύκολα με συγγραφή κώδικα σε Python.

Στην εφαρμογή αυτή, ένα σύνολο δεδομένων αναφοράς μαζί με τη μέθοδο για τον υπολογισμό της αντίστοιχης ποσότητας με τη χρήση του δυναμικού αποτελούν μία οντότητα - στόχο. Εντός κάθε μίας τέτοιας οντότητας, η περιγραφή του δυναμικού βελτιώνεται με τον προσδιορισμό εκείνων των τιμών των παραμέτρων οι οποίες ελαχιστοποιούν την απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων τιμών και των τιμών αναφοράς. Μία ή περισσότερες οντότητες - στόχοι μπορούν να συνδυαστούν για να δημιουργήσουν μία συνολική υπερκείμενη αντικειμενική συνάρτηση. Κατόπιν, η αντικειμενική συνάρτηση αυτή, η οποία εξαρτάται από τις παραμέτρους του δυναμικού με έναν πολύπλοκο τρόπο, ελαχιστοποιείται με χρήση μη γραμμικών αλγορίθμων βελτιστοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ένα δυναμικό το οποίο ελαχιστοποιεί την απόκλιση για το σύνολο των οντοτήτων - στόχων.

Η εφαρμογή έχει δομηθεί με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε τα τρία βασικά της συστατικά - το δυναμικό, οι οντότητες - στόχοι και ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης να έχουν την ελάχιστη δυνατή αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Εάν λοιπόν κάποιος επιθυμεί να προσθέσει μία νέα συναρτησιακή μορφή για το δυναμικό, ένα νέο είδος δεδομένων αναφοράς ή έναν νέο αλγόριθμο ελαχιστοποίησης

αυτό είναι δυνατόν με παρεμβάσεις σε στοχευμένα τμήματα της υλοποίησης χωρίς την ανάγκη να αναδομηθεί ολόκληρος ο κώδικας.

Σχηματικά, η λειτουργία του Forcebalance παρουσιάζεται στο σχήμα 149.



σχήμα 149: η διάκριση του προβλήματος της βελτιστοποίησης του δυναμικού σε τρία μέρη: το δυναμικό, η αντικειμενική συνάρτηση και ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης.

7.2.2 τροποποίηση των παραμέτρων του δυναμικού

Στα κεφάλαια **δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις** προσδιορίσαμε τις αναλυτικές εκφράσεις και τις αντίστοιχες παραμέτρους του δυναμικού για **κάθε μία αλληλεπίδραση χωριστά**. Στο βήμα αυτό προχωράμε, με χρήση του FORCEBALANCE, στην τροποποίηση των όρων του δυναμικού με στόχο να επιτύχουμε καλύτερη συμφωνία μεταξύ των (σχετικών) τιμών της ενέργειας που προσδιορίσαμε για το **σύνολο των αλληλεπιδράσεων** (δεσμικών και μη δεσμικών) και των αντίστοιχων τιμών της ενέργειας που υπολογίζονται με κλασσικές μεθόδους και με χρήση του δυναμικού.

Το OPENMM με το οποίο συνεργάζεται το ForceBalance παρέχει, πέραν των τυποποιημένων αναλυτικών μορφών δυναμικών, τη δυνατότητα ορισμού νέων συναρτήσεων προσαρμοσμένων στις απαιτήσεις του χρήστη αλλά όχι τη δυνατότητα περιγραφής ενός δυναμικού σε μορφή πίνακα (η σχετική δυνατότητα που έχει περιορίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ δίεδρων γωνιών). Επιπλέον, όσον αφορά στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, ήδη ορισμένη είναι μόνο η κλασσική 12-6 Lennard-Jones μορφή.

Λαμβανομένων υπόψη των περιορισμών που υπάρχουν στην περιγραφή του δυναμικού με αναλυτική μορφή στο OPENMM ξεκινάμε με τους ακόλουθους όρους για την περιγραφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων:

Αλληλεπίδραση	Έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^4 k_i (r - r_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$r_o = 0.16626 \text{ nm}$ $k_2 = 156020 \frac{\text{kJ}}{\text{mole nm}^2}$ $k_3 = -2689528 \frac{\text{kJ}}{\text{mole nm}^3}$ $k_4 = 32144483 \frac{\text{kJ}}{\text{mole nm}^4}$

πίνακας 56: όρος έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.

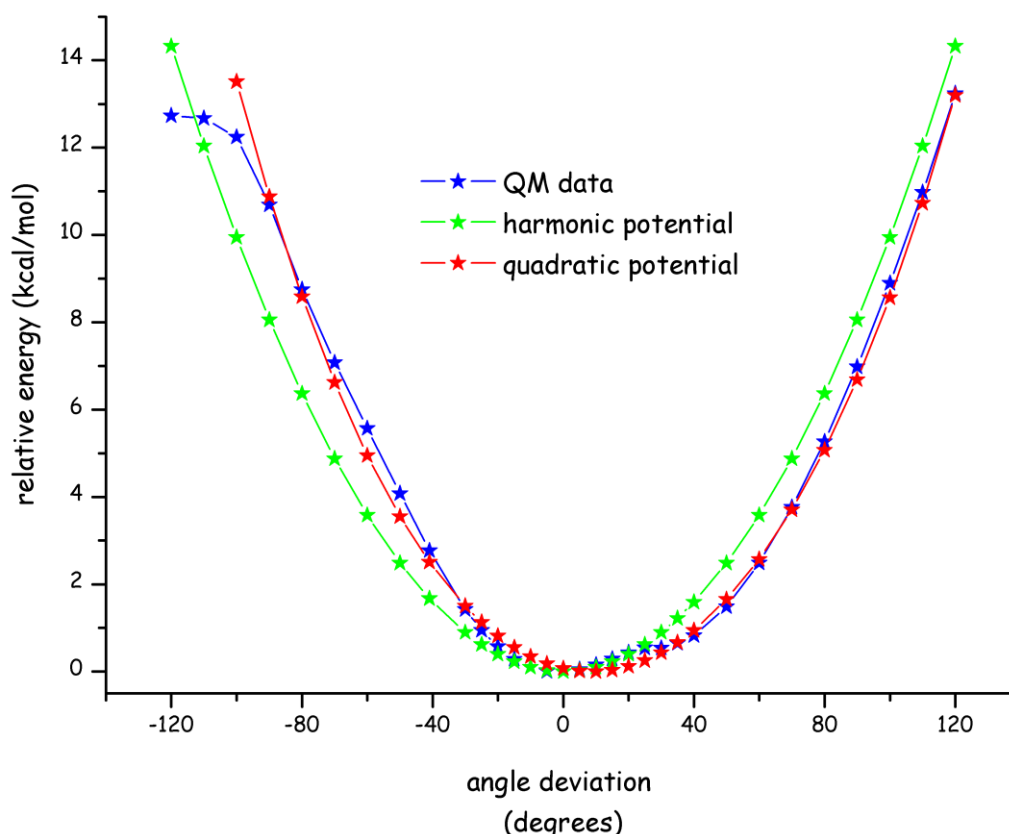
Αλληλεπίδραση	Κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^3 k_i (\theta - \theta_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$\theta_o = 1.9565 \text{ rad}$ $k_2 = 833.18 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^2}$ $k_3 = 269.66 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^3}$

πίνακας 57: όρος κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.

Αλληλεπίδραση	Κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου
Συναρτησιακή Μορφή	$\sum_{i=2}^4 k_i (\theta - \theta_o)^i$
Τιμές των παραμέτρων	$\theta_o = 2.3124 \text{ rad}$ $k_2 = 173.47 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^2}$ $k_3 = -189.14 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^3}$ $k_4 = 67.02 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^4}$

πίνακας 58: όρος κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου και χρησιμοποιείται στο OpenMM. - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.

Ο όρος στρέψης όπως προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, εμφανίζει ένα μερικό και ένα ολικό ελάχιστο και ΔΕΝ μπορεί να περιγραφεί από μία απλή συναρτησιακή μορφή. Δεδομένης της αδυναμίας χρήσης πίνακα τιμών για το δυναμικό των δίδρων γωνιών στο OPENMM χρειάζεται να προχωρήσουμε σε κάποιο συμβιβασμό - κάποια προσέγγιση. Μπορούμε να προσεγγίσουμε την αλληλεπίδραση αυτή με μία απλή αρμονική συνάρτηση γύρω από την τιμή ισορροπίας (από το ολικό ελάχιστο) ή με μία πολυωνυμική συνάρτηση γύρω από τα δύο ελάχιστα. Στο σχήμα 150 συγκρίνονται τόσο η απλή αρμονική γύρω από το ολικό ελάχιστο όσο και η πολυωνυμική γύρω από τα δύο ελάχιστα με τα κβαντομηχανικά δεδομένα.



σχήμα 150: προσέγγιση της καμπύλης της αλληλεπίδρασης στρέψης με απλό αρμονικό και πολυωνυμικό δυναμικό.

Μια απλή οπτική επισκόπηση υποδεικνύει ότι καμία από τις δύο δεν περιγράφει ιδιαίτερα καλά τα κβαντομηχανικά δεδομένα - η απλή αρμονική συνάρτηση περιγράφει καλά το ολικό ελάχιστο αλλά φτωχά τα υπόλοιπα σημεία - η πολυωνυμική περιγράφει φτωχά τα δύο ελάχιστα και καλά τα υπόλοιπα σημεία. Η τετραγωνική απόκλιση δίνει μία διαφορετική εικόνα: από τις δύο προσεγγίσεις, το απλό αρμονικό δυναμικό περιγράφει καλύτερα τα κβαντομηχανικά σημεία. Συνεπώς, για την αλληλεπίδραση στρέψης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου, χρησιμοποιούμε τον όρο που περιγράφεται στον πίνακα 59.

Αλληλεπίδραση	Στρέψης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου
Συναρτησιακή Μορφή	$k(\varphi - \varphi_0)^2$
Τιμές των παραμέτρων	$\varphi_0 = 2.771 \text{ rad}$ $k = 13.66 \frac{\text{kJ}}{\text{mole rad}^2}$

πίνακας 59: όρος στρέψης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι για την αρμονική συνάρτηση όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.

Απούσας της δυνατότητας να χρησιμοποιήσουμε δυναμικό Morse ή Buckingham στην τροποποίηση των παραμέτρων του δυναμικού με το FORCEBALANCE, θα χρησιμοποιήσουμε ένα δυναμικό Lennard - Jones 12-6 της μορφής

$$4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (138)$$

για να περιγράψουμε τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι παράμετροι για τις αλληλεπιδράσεις οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου - πυριτίου ορίζονται ανεξάρτητα ενώ οι παράμετροι για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου προσδιορίζονται από τους συνδυαστικούς κανόνες Lorentz^[83] -Berthelot^[84]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{Si} + \sigma_O}{2} \quad (139)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{Si}\varepsilon_O} \quad (140)$$

Θα χρησιμοποιήσουμε, αρχικά, τις **οριακές τιμές** που προσδιορίσαμε από τους υπολογισμούς μας στο κεφάλαιο **μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις**, δηλ.:

$$\varepsilon_{Si} = 0.896 \text{ kcal/mol}$$

$$\varepsilon_O = 2.6 \text{ kcal/mol}$$

$$r_{Si} = 4.065 \text{ \AA}$$

$$r_O = 3.368 \text{ \AA}$$

Με τη μετατροπή αυτών στις κατάλληλες μονάδες, οι τιμές των παραμέτρων είναι οι ακόλουθεςQ

Αλληλεπίδραση	Μη δεσμική
Συναρτησιακή Μορφή	$4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$
Τιμές των παραμέτρων	$\varepsilon_{Si} = 3.75 \text{ kJ/mol}$ $\varepsilon_O = 10.88 \text{ kJ/mol}$ $\sigma_{Si} = \frac{r_{Si}}{\sqrt[6]{2}} = 0.3622 \text{ nm}$ $\sigma_O = \frac{r_O}{\sqrt[6]{2}} = 0.3000 \text{ nm}$

πίνακας 60: μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιούνται στο OPENMM.

Με τη μορφή του δυναμικού (όπως αυτή περιεγράφηκε στους παραπάνω πίνακες) προχωράμε στη χρήση του FORCEBALANCE για την τροποποίηση των παραμέτρων του δυναμικού με στόχο της βελτίωσης της περιγραφής των καμπύλων αλληλεπίδρασης.

Στο FORCEBALANCE ορίζουμε μία ή περισσότερες οντότητες εντός κάθε μίας από τις οποίες τροποποιούνται οι παράμετροι του δυναμικού ούτως ώστε να ελαχιστοποιείται η απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων τιμών (της ενέργειας, της δύναμης ή όποιας άλλης ποσότητας έχει επιλεγεί) και των αντίστοιχων τιμών αναφοράς. Σε αντιστοιχία με τους κβαντομηχανικούς μας υπολογισμούς ορίζουμε τις παρακάτω οντότητες:

έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου

κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου

κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

στρέψης δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου

(μη δεσμικής αλληλεπίδρασης) πυριτίου - πυριτίου

(μη δεσμικής αλληλεπίδρασης) οξυγόνου - οξυγόνου

(μη δεσμικής αλληλεπίδρασης) πυριτίου - οξυγόνου

για τις οποίες παρέχουμε τις γεωμετρικές διαμορφώσεις και τις αντίστοιχες ενέργειες ως δεδομένα αναφοράς.

Για κάθε μία από τις οντότητες αυτές το FORCEBALANCE υπολογίζει χωριστά την αντικειμενική συνάρτηση. Σημειώνεται ότι, θα μπορούσαμε να ορίσουμε δύο οντότητες μόνο - τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, αλλά κρατώντας κάθε αλληλεπίδραση ως διακριτή οντότητα μπορούμε να διερευνήσουμε καλύτερα τους λόγους απόκλισης της αντικειμενικής συνάρτησης από την ελάχιστη τιμή της και να προχωρήσουμε στις κατάλληλες τροποποιήσεις του δυναμικού.

Για να εκτιμήσουμε το μέγεθος της απαιτούμενης προσαρμογής, προχωράμε πρώτα στον υπολογισμό των αποκλίσεων για κάθε μία από τις παραπάνω οντότητες. Στον πίνακα 61 παρατίθενται οι τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης καθώς και η απόκλιση των υπολογιζόμενων

με το δυναμικό τιμών της ενέργειας από τις κβαντομηχανικές τιμές αναλυτικά για τις δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

αλληλεπίδραση	αντικειμενική συνάρτηση	$\frac{Calc - Ref}{Ref}$ (%)
έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου	$1.02682 \cdot 10^{-1}$	45.32%
κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου	$1.18596 \cdot 10^{+2}$	1540.10%
κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου	$1.29868 \cdot 10^{+0}$	161.16%
στρέψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου	$3.39788 \cdot 10^{-1}$	824.36%
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) πυριτίου - πυριτίου	$6.33889 \cdot 10^{+0}$	
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) οξυγόνου - οξυγόνου	$2.4781 \cdot 10^{+4}$	
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) πυριτίου - οξυγόνου	$1.31659 \cdot 10^{+4}$	

πίνακας 61: αντικειμενική συνάρτηση και απόκλιση των τιμών για τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Θα ξεκινήσουμε τη διερεύνηση από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

Στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου εμφανίζεται η καλύτερη συμφωνία μεταξύ των υπολογιζόμενων με το δυναμικό τιμών της ενέργειας και των κβαντομηχανικών.

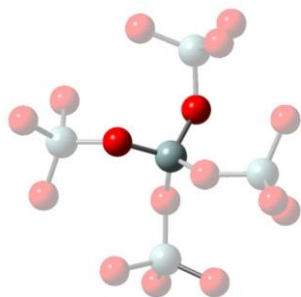
Αντίθετα, στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου και ακόμη περισσότερο στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου η διαφορά μεταξύ των υπολογιζόμενων με το δυναμικό τιμών της ενέργειας και των κβαντομηχανικών τιμών της ενέργειας είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Δύο λόγοι υπάρχουν πίσω από αυτή την απόκλιση:

1. Η προσέγγιση των κβαντομηχανικών μας σημείων για τις αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Lennard Jones 12-6 είναι η χειρότερη δυνατή επιλογή (όπως είδαμε και στα σχήματα 60 και 68 στο κεφάλαιο των **μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων**).
2. Στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που κάναμε για τις αλληλεπιδράσεις αυτές, απομονώσαμε κάθε μία αλληλεπίδραση που μελετούσαμε αγνοώντας ότι στις δομές που επιλέξαμε ως μοντέλα συνυπήρχαν και οι υπόλοιπες: δηλ. στη μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου δεν λάβαμε υπόψη μας τις αλληλεπιδράσεις πυριτίου - πυριτίου που εμφανίζονται μεταξύ των πυριτίων των δύο δομών (της σιλάνης και της σιλοζάνης) αλλά επικεντρωθήκαμε στην αλληλεπίδραση μεταξύ του πυριτίου της σιλάνης και του οξυγόνου της σιλοζάνης. Αντίστοιχα, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου δεν λάβαμε υπόψη τις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ των πυριτίων των (ανεξάρτητων) δομών αλλά ούτε τις αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου που εμφανίζονται μεταξύ των πυριτίων της μίας δομής και του οξυγόνου της άλλης δομής. Ομοίως δεν λάβαμε υπόψη και τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριτίων και των οξυγόνων που υπάρχουν εντός κάθε μίας δομής.

Τέλος, χρήσιμο είναι να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι στο OPENMM δεν είναι δυνατόν να ορίσουμε ξεχωριστά τις παραμέτρους του δυναμικού για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου, διαφορά η οποία προσθέτει έναν ακόμη λόγο απόκλισης των υπολογιζόμενων από το δυναμικό τιμών της ενέργειας από τις κβαντομηχανικές.

Όσον αφορά τώρα στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζονται στην αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και στην αλληλεπίδραση στρέψης δίεδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου. Το δεύτερο δεν προκαλεί κάποια εντύπωση: το απλό αρμονικό δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε δεν περιγράφει ιδιαίτερα καλά τα κβαντομηχανικά σημεία (δες και το Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.). Μία γρήγορη επισκόπηση της δομής που χρησιμοποιούμε για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις υποδεικνύει την πηγή της πρώτης απόκλισης: η γωνία δεσμών που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της αλληλεπίδρασης είναι στο κεντρικό τετράεδρο (όπως φαίνεται και στο Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.). Η δομή μας όμως έχει μία σειρά από άλλες γωνίες δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου οι οποίες αφορούν στα εξωτερικά τετράεδρα και ως αποτέλεσμα του διαφορετικού περιβάλλοντος δεν έχουν ούτε την

ίδια τιμή ισορροπίας ούτε φυσικά περιγράφονται από το ίδιο δυναμικό. Στην ίδια αιτία μπορούμε να αποδώσουμε και μέρος της απόκλισης που εμφανίζεται στην αλληλεπίδραση στρέψης δίδερης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



σχήμα 151: Η πολλαπλή τετραεδρική δομή και η γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της ομώνυμης αλληλεπίδρασης.

7.2.2.1 τροποποίηση των παραμέτρων

Προχωράμε λοιπόν στην τροποποίηση των παραμέτρων του δυναμικού μας για να επιτύχουμε καλύτερη συμφωνία με τα κβαντομηχανικά μας δεδομένα. Επειδή οι αποκλίσεις στις δεσμικές και στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις έχουν διαφορετική προέλευση θα τις αντιμετωπίσουμε χωριστά. Θα προσπαθήσουμε να επιτύχουμε καλύτερη περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων πρώτα και κατόπιν θα προχωρήσουμε στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

τροποποίηση των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

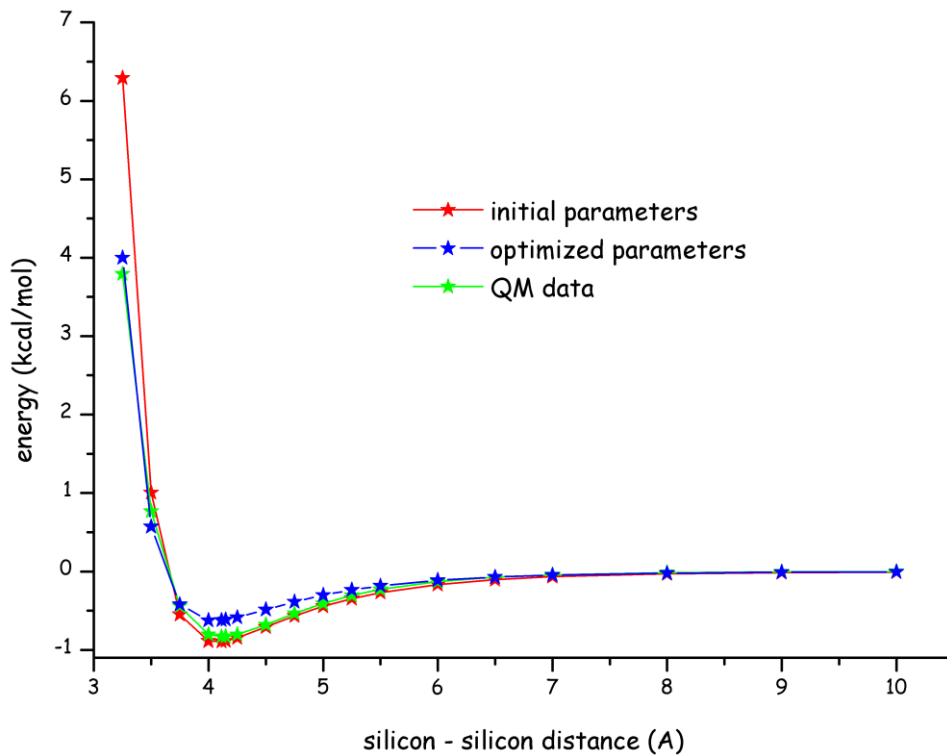
Στον πίνακα 62 παραθέτουμε τη μεταβολή των παραμέτρων ϵ και σ του δυναμικού για το πυρίτιο και το οξυγόνο από τις αρχικές τους τιμές (όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς) στις τιμές που προσδιορίζονται από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης είτε αυτή περιλαμβάνει μόνο τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είτε περιλαμβάνει και τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

<p>Αρχικές τιμές των παραμέτρων</p>	$\epsilon_{Si} = 3.75 \text{ kJ/mol}$ $\epsilon_O = 10.88 \text{ kJ/mol}$ $\sigma_{Si} = \frac{r_{Si}}{\sqrt[6]{2}} = 0.3622 \text{ nm}$ $\sigma_O = \frac{r_O}{\sqrt[6]{2}} = 0.3000 \text{ nm}$
<p>Τιμές των παραμέτρων μετά την ελαχιστοποίηση - δεν περιλαμβάνονται στην αντικειμενική συνάρτηση οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις</p>	$\epsilon_{Si} = 2.54 \text{ kJ/mol}$ $\epsilon_O = 0.36 \text{ kJ/mol}$ $\sigma_{Si} = \frac{r_{Si}}{\sqrt[6]{2}} = 0.3613 \text{ nm}$ $\sigma_O = \frac{r_O}{\sqrt[6]{2}} = 0.2567 \text{ nm}$

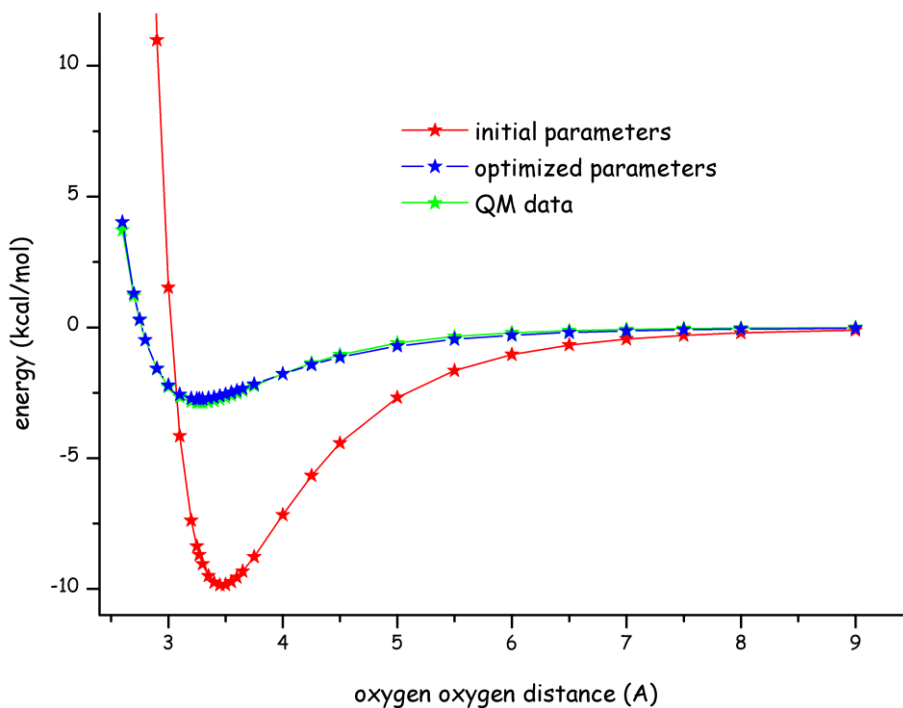
<p>Τιμές των παραμέτρων μετά την ελαχιστοποίηση –περιλαμβάνονται στην αντικειμενική συνάρτηση οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις</p>	$\epsilon_{Si} = 2.62 \text{ kJ/mol}$ $\epsilon_O = 0.29 \text{ kJ/mol}$ $\sigma_{Si} = \frac{r_{Si}}{\sqrt[6]{2}} = 0.3604 \text{ nm}$ $\sigma_O = \frac{r_O}{\sqrt[6]{2}} = 0.2618 \text{ nm}$
---	---

πίνακας 62: τιμές των παραμέτρων ϵ και σ πριν και μετά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης.

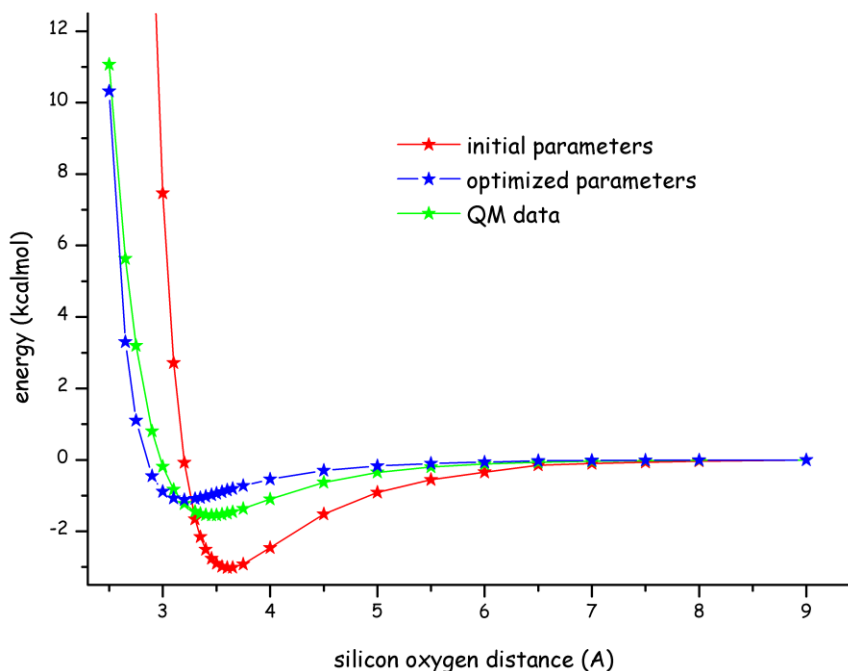
Με τη μεταβολή αυτή επιτυγχάνουμε καλύτερη συμφωνία μεταξύ των καμπύλων που περιγράφουν τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις και των αποτελεσμάτων των κβαντομηχανικών υπολογισμών όπως φαίνεται και στα σχήματα 152 έως 154.



σχήμα 152: η μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής.



σχήμα 153: η μη δεσμική αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Σημειώνεται ότι, για τις αρχικές τιμές των παραμέτρων η αλληλεπίδραση επεκτείνεται σε ιδιαίτερα μεγάλες τιμές της ενέργειας για τις πολύ μικρές αποστάσεις. Τα σημεία αυτά δεν εμφανίζονται στο σχήμα.



σχήμα 154: η μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Σημειώνεται ότι, για τις αρχικές τιμές των παραμέτρων η αλληλεπίδραση επεκτείνεται σε ιδιαίτερα μεγάλες τιμές της ενέργειας για τις πολύ μικρές αποστάσεις. Τα σημεία αυτά δεν εμφανίζονται στο σχήμα.

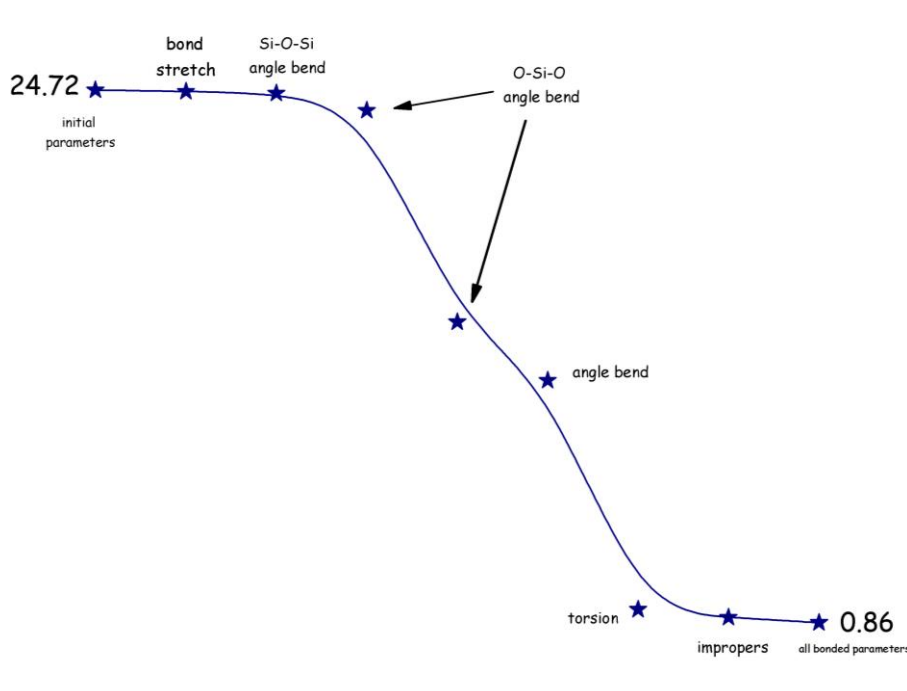
Στον πίνακα 63 παρατίθενται οι τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης με τις βελτιωμένες παραμέτρους των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Αλληλεπίδραση	Αντικειμενική Συνάρτηση
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) πυριτίου - πυριτίου	$3.8921 \cdot 10^{-1}$
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) οξυγόνου - οξυγόνου	$5.1826 \cdot 10^{+1}$
(μη δεσμική αλληλεπίδραση) πυριτίου - οξυγόνου	$3.0117 \cdot 10^{-1}$

πίνακας 63: αντικειμενική συνάρτηση για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μετά τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

τροποποίηση των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Στη συνέχεια προχωράμε στην τροποποίηση των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Η τροποποίηση αυτή γίνεται σταδιακά για μία - μία αλληλεπίδραση για να εκτιμηθεί η επίδρασή της στη συνολική αντικειμενική συνάρτηση. Από την σταδιακή αυτή τροποποίηση, όπως αυτή απεικονίζεται στο σχήμα 155, προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη επίδραση την έχει, όπως αναμενόταν, η τροποποίηση των παραμέτρων των αλληλεπιδράσεων της κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και της στρέψης δίεδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου.



σχήμα 155: μεταβολή της αντικειμενικής συνάρτησης με τη διαδοχική τροποποίηση των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Κατά την τροποποίηση των παραμέτρων προέκυψαν δύο ενδιαφέροντα ζητήματα:

- Η ανάγκη να διαχωρίσουμε τα οξυγόνα σε αυτά που ανήκουν στο εσωτερικό τετράεδρο της πολλαπλής τετραεδρικής δομής (**Oin**) και σε αυτά που ανήκουν στα εξωτερικά τετράεδρα της πολλαπλής τετραεδρικής δομής (**Oout**) και να επιτρέψουμε κατά τη διαδικασία της ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης οι παράμετροι των αλληλεπιδράσεων που τα αφορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουμε μικρότερη αντικειμενική συνάρτηση για το σύνολο των οντοτήτων του προβλήματος.
- Οι παράμετροι της αλληλεπίδρασης στρέψης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου προέκυψαν μετά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης να είναι αρνητικοί. Σε μία προσπάθεια να βελτιώσουμε την περιγραφή των δίεδρων γωνιών, προσθέσαμε άλλη μία αλληλεπίδραση - την improper αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου ²⁹ για την οποία δημιουργήσαμε μία νέα οντότητα και την εντάξαμε στη διαδικασία ελαχιστοποίησης της ολικής αντικειμενικής συνάρτησης. Παρόλα αυτά, οι παράμετροι για τις δίεδρες γωνίες παρέμειναν αρνητικές.

Στον πίνακα 64 παρουσιάζονται οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων καθώς και οι τιμές που προέκυψαν μετά την ελαχιστοποίησης της ολικής αντικειμενικής συνάρτησης.

²⁹ Υπενθυμίζεται εδώ ότι, η δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου περιγράφει τον σχετικό προσανατολισμό μεταξύ των τετραέδρων στο υλικό μας, η δε (improper) δίεδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου περιγράφει αυτή καθ' εαυτή την τετραεδρική διάταξη του ίδιου του τετραέδρου.

επικύρωση του δυναμικού

Τιμές των παραμέτρων έκτασης δεσμού πριν την ελαχιστοποίηση	$k_2 = 156020 \frac{kJ}{mol * nm^2}$ $k_3 = -2689528 \frac{kJ}{mol * nm^3}$ $k_4 = 32144483 \frac{kJ}{mol * nm^4}$		
Τιμές των παραμέτρων κάμψης γωνίας δεσμών πριν την ελαχιστοποίηση	Si-O(in)-Si	O(in)-Si-O(in)	O(out)-Si-O(in)
	$k_2 = 173.47 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = -189.14 \frac{kJ}{mol * rad^3}$ $k_4 = 67.02 \frac{kJ}{mol * rad^4}$	$k_2 = 833.18 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = 269.96 \frac{kJ}{mol * rad^3}$	$k_2 = 833.18 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = 269.96 \frac{kJ}{mol * rad^3}$
Τιμές των παραμέτρων στρέψης δίεδρης γωνίας πριν την ελαχιστοποίηση	Si-O(in)-Si- O(in)		Si-O(in)-Si- O(out)
	$k_2 = 13.66 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		$k_2 = 13.66 \frac{kJ}{mol * rad^2}$
Τιμές των παραμέτρων improperes πριν την ελαχιστοποίηση	O(in)- Si- O(in)- O(in)		O(in)- Si- O(out)- O(out)
	$k_2 = 312.89 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		$k_2 = 312.89 \frac{kJ}{mol * rad^2}$
	O(out)- Si- O(out)- O(out)		
	$k_2 = 312.89 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		

Τιμές των παραμέτρων έκτασης δεσμού μετά την ελαχιστοποίηση	$k_2 = 135170 \frac{kJ}{mol * nm^2}$ $k_3 = -1430700 \frac{kJ}{mol * nm^3}$ $k_4 = 27518000 \frac{kJ}{mol * nm^4}$		
Τιμές των παραμέτρων κάμψης γωνίας δεσμών μετά την ελαχιστοποίηση	Si-O(in)-Si	O(in)-Si-O(in)	O(out)-Si-O(in)
	$k_2 = 92.696 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = -45,879 \frac{kJ}{mol * rad^3}$ $k_4 = 18,023 \frac{kJ}{mol * rad^4}$	$k_2 = 364,49 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = 286,15 \frac{kJ}{mol * rad^3}$	$k_2 = 77.613 \frac{kJ}{mol * rad^2}$ $k_3 = 783.05 \frac{kJ}{mol * rad^3}$
Τιμές των παραμέτρων στρέψης δίεδρης γωνίας μετά την ελαχιστοποίηση	Si-O(in)-Si- O(in)		Si-O(in)-Si- O(out)
	$k_2 = -0,27246 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		$k_2 = -0,28696 \frac{kJ}{mol * rad^2}$
Τιμές των παραμέτρων improperes μετά την ελαχιστοποίηση	O(in)- Si- O(in)- O(in)		O(in)- Si- O(out)- O(out)
	$k_2 = -208.57 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		$k_2 = -61,091 \frac{kJ}{mol * rad^2}$
	O(out)- Si- O(out)- O(out)		
	$k_2 = -2102.7 \frac{kJ}{mol * rad^2}$		

πίνακας 64: τιμές των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων πριν και μετά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης για το σύνολο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

7.3 εξωτερική επικύρωση του δυναμικού

Οπλισμένοι με τις τιμές του πίνακα 64 για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και του πίνακα 62 πίνακας 62 για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις προχωράμε στην εξωτερική επικύρωση του δυναμικού, όπου θα εξετάσουμε τη δυνατότητά του να αναπαράγει πειραματικά δεδομένα.

Όπως έχουμε αναφέρει και στο κεφάλαιο 2, η *silica* εμφανίζεται σε μία σειρά από πολυμορφικές δομές ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στη φάση αυτή, θα επικεντρωθούμε στις κρυσταλλικές δομές των χαμηλών πιέσεων και θα προχωρήσουμε σε μία σειρά από υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής για τη δομή του α -quartz σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές πιέσεις. Οι υπολογισμοί θα γίνουν με τη βοήθεια του LAMMPS.

7.3.1 αναπαραγωγή της κρυσταλλικής δομής και της πυκνότητας του α -quartz

Θα ξεκινήσουμε την εξωτερική επικύρωση του δυναμικού από τις δομικές ιδιότητες - τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής και την πυκνότητα του α -quartz. Όσον αφορά στο πρώτο, μας ενδιαφέρει να δούμε ότι το δυναμικό μας καταφέρνει να διατηρήσει την κρυσταλλική δομή από την οποία ξεκινάμε. Για το λόγο αυτό θα εξετάσουμε την κατανομή των δεσμών, των γωνιών και των δίεδρων γωνιών. Όσον αφορά στο δεύτερο, μας ενδιαφέρει η ικανότητα του δυναμικού να περιγράψει την πυκνότητα που έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το α -quartz.

Το βήματα των υπολογισμών μας αποτελούνται από μία ελαχιστοποίηση ενέργειας, έναν υπολογισμό NVT στην επιθυμητή θερμοκρασία και κατόπιν έναν υπολογισμό NPT στην ίδια θερμοκρασία και την επιθυμητή πίεση. Από τον τελευταίο αυτό υπολογισμό αντλούνται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και οι πυκνότητες.

Η πυκνότητα καθώς και η σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική παρουσιάζονται στον πίνακα 65. Η περιγραφή της πυκνότητας είναι αρκετά ικανοποιητική - η απόκλιση είναι της τάξης του 6 %.

	calculated density (gr/cm^3)	experimental density (gr/cm^3)
α-quartz	2.82	2.65

πίνακας 65: Η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α -quartz (300° C, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 66, η ικανότητα του δυναμικού μας να διατηρήσει την κρυσταλλική δομή του α-quartz είναι ικανοποιητική.

	calculated	experimental
a [Å]	4.87	4.91
b [Å]	4.87	4.91
c [Å]	5.16	5.40
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0
γ [°]	120.1	120.0

πίνακας 66: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το α-quartz (300° C, 1 Atm) και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές

7.3.1.1 τροποποίηση των δεσμικών όρων του δυναμικού

Σε μία προσπάθεια να βελτιώσουμε την τιμή της πυκνότητας προχωράμε στην τροποποίηση των όρων του δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού. Ο τρόπος που το κάνουμε αυτό δεν είναι με μεταβολή των τιμών των παραμέτρων αλλά με τροποποίηση των όρων που συμπεριλαμβάνουμε στο δυναμικό. Ξεκινάμε αφαιρώντας διαδοχικά την αλληλεπίδραση στρέψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου, την αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και την αλληλεπίδραση της improper γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου.

κρυσταλλική δομή - παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας

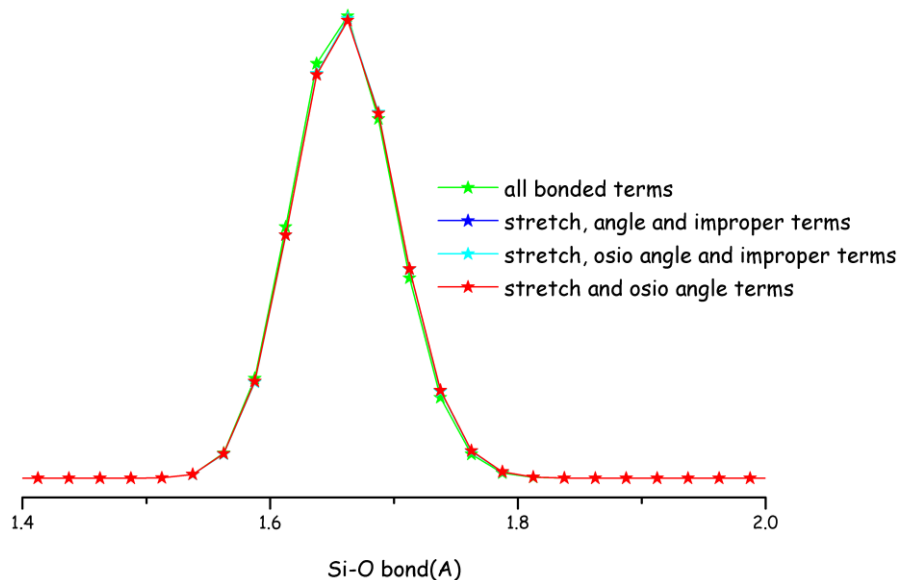
Η τροποποίηση των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων έχει ελάχιστη επίδραση στις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας όπως φαίνεται και στον πίνακα 67.

	πλήρεις όροι	χωρίς δίδεδρες	χωρίς SiO ₂ Si	χωρίς impropers	experimental
a [Å]	4.87	4.87	4.84	4.84	4.91
b [Å]	4.87	4.87	4.84	4.84	4.91
c [Å]	5.16	5.15	5.13	5.14	5.40
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
γ [°]	120.1	120.1	120.0	120.0	120.0

πίνακας 67: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το α-quartz (300° C, 1 Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές

κρυσταλλική δομή - κατανομές

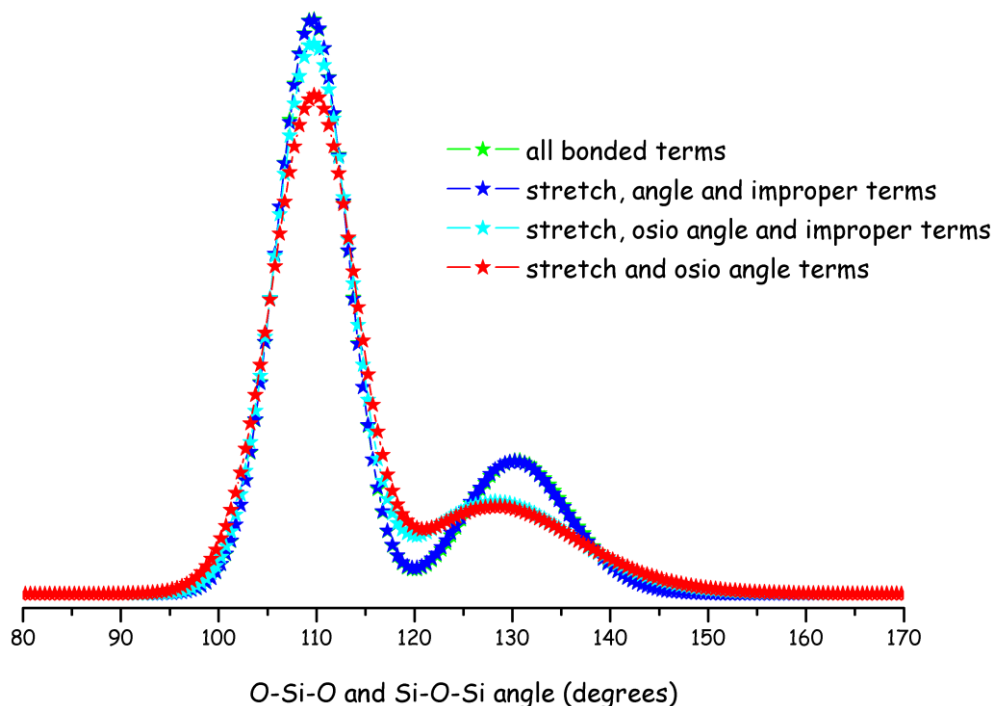
Η κατανομή των μηκών δεσμών του α-quartz δεν επηρεάζεται από την τροποποίηση των όρων του δυναμικού όπως φαίνεται και στο σχήμα 156.



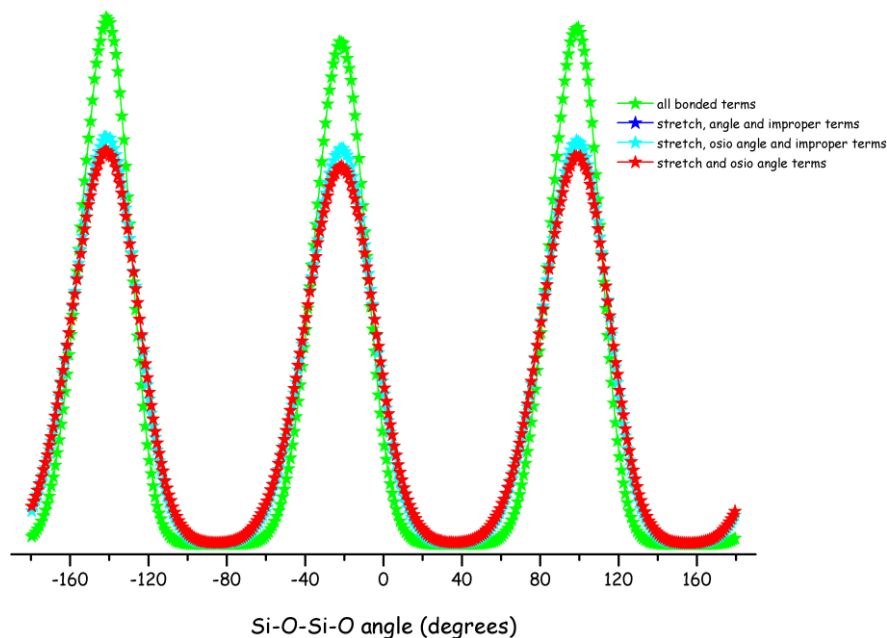
σχήμα 156: κατανομή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό. Οι τέσσερις γραφικές παραστάσεις απλά ταυτίζονται.

Η αφαίρεση του όρου των δίδρων γωνιών δεν έχει καμία επίδραση στην κατανομή των γωνιών όπως φαίνεται και στο σχήμα 157. Αντίθετα, αφαιρώντας τον όρο της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου η κορυφή που αντιστοιχεί στη γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου αλλοιώνεται σε μεγάλο βαθμό ενώ ελαφρύτερα επηρεάζεται και η κατανομή των γωνιών δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου. Η αφαίρεση επιπλέον και του όρου των improper γωνιών έχει πολύ μικρότερη επίδραση στις κατανομές των δύο γωνιών.

Η αφαίρεση του όρου που αφορά στη δίδρη γωνία πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου δεν έχει την αναμενόμενη ίσως επίδραση στην κατανομή των δίδρων γωνιών όπως φαίνεται και στο σχήμα 158. Η θέση των κορυφών που αντιστοιχούν στις τέσσερις διακριτές τιμές ισορροπίας της γωνίας αυτής παραμένει αμετάβλητη ενώ μικρή μεταβολή υπάρχει στο ύψος και στο εύρος τους. Η αφαίρεση του όρου των improper γωνιών μειώνει ελάχιστα περαιτέρω το ύψος των κορυφών χωρίς κάποια άλλη μεταβολή.



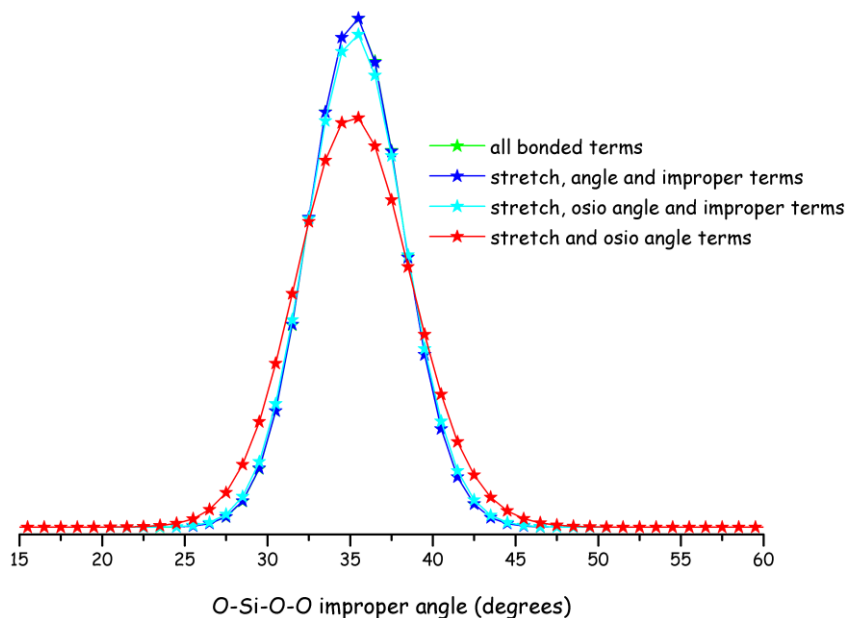
σχήμα 157: κατανομή των γωνιών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου για τη δομή του α -quartz ($300^\circ C$, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.



σχήμα 158: κατανομή των γωνιών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου για τη δομή του α -quartz ($300^\circ C$, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.

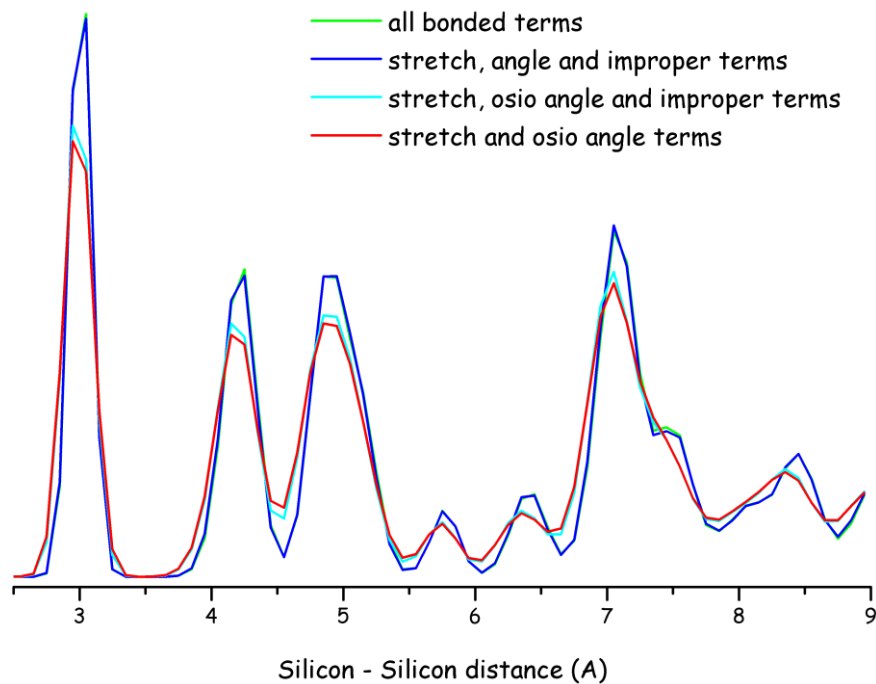
Στο σχήμα 159 βλέπουμε πως η αφαίρεση των όρων της διεδρης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου έχει πολύ μικρή

επίδραση στην κατανομή των improper γωνιών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου. Ακόμη και αφαιρώντας τον όρο που σχετίζεται με την improper γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου η κατανομή των γωνιών εμφανίζει την ίδια κορυφή, ελαφρά πεπλατυσμένη και με ελαφρά χαμηλότερο ύψος.

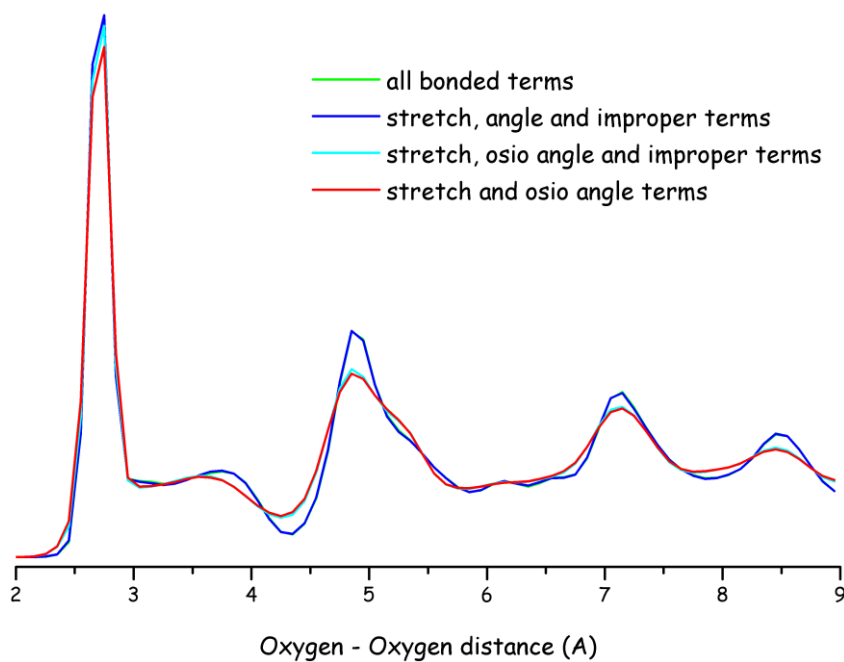


σχήμα 159: κατανομή των γωνιών οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.

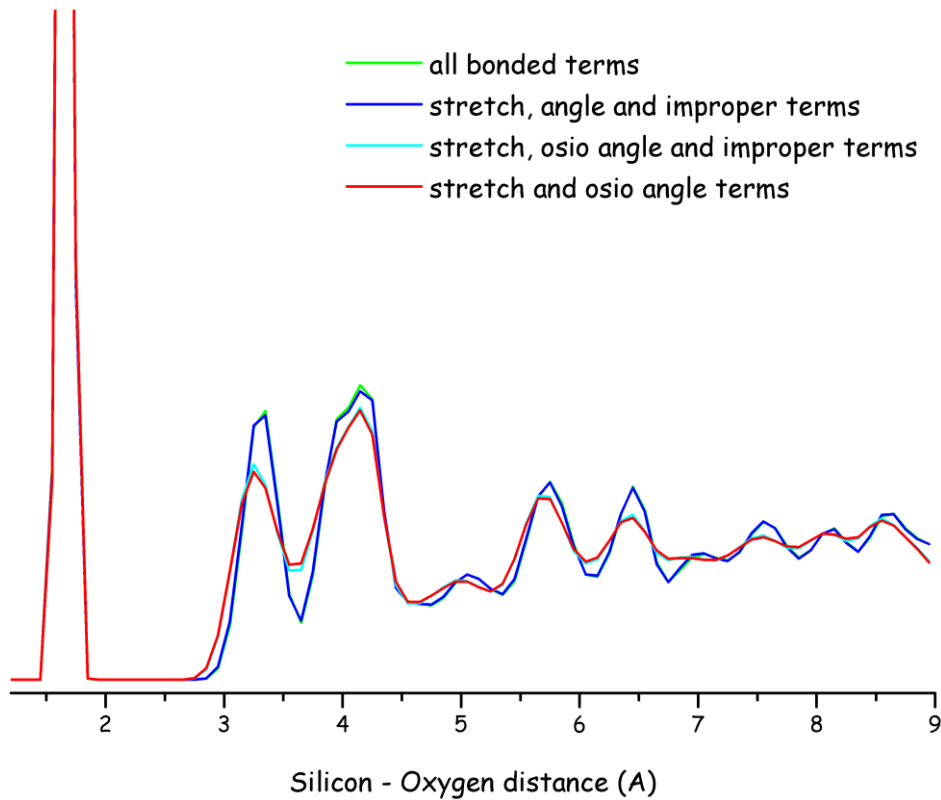
Τέλος, στα σχήματα 160 έως 162 παραθέτουμε τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη πυριτίου - πυριτίου, οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου-οξυγόνου. Από αυτές παρατηρούμε ότι ανεξάρτητα από τους όρους του δυναμικού, τα χαρακτηριστικά της δομής διατηρούνται.



σχήμα 160: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος πυριτίου - πυριτίου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)



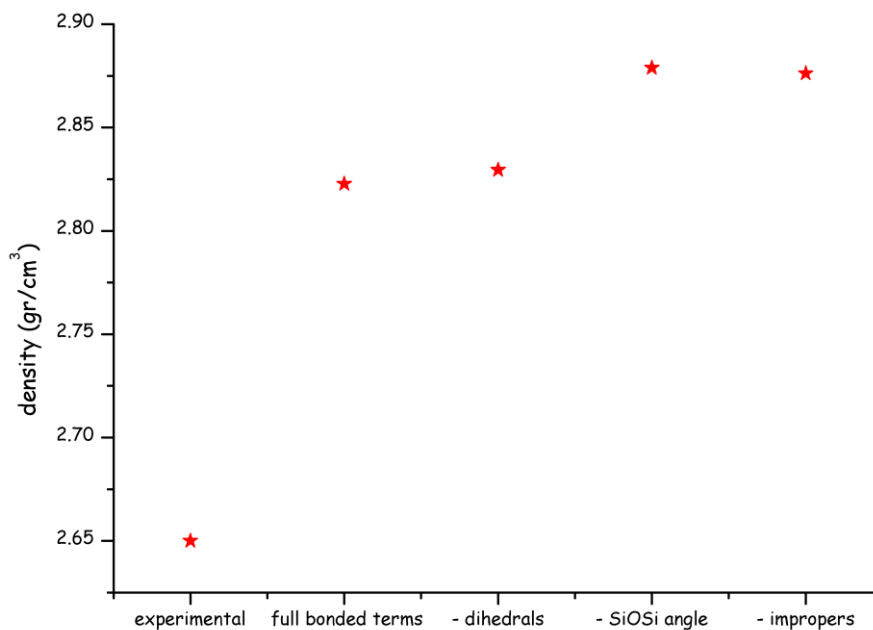
σχήμα 161: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος οξυγόνου - οξυγόνου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)



σχήμα 162: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος πυριτίου - οξυγόνου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α -quartz (300°C, 1 Atm)

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η μεταβολή της πυκνότητας με την μεταβολή των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων για τη δομή του α -quartz παρουσιάζεται στο σχήμα 163.



σχήμα 163: μεταβολή της πυκνότητας με τη μεταβολή των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων για τη δομή του α -quartz και σύγκριση με την πειραματική τιμή.

Καθώς προχωράμε με την αφαίρεση όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων παρατηρούμε ότι η συμφωνία με τις πειραματικές τιμές οριακά χειροτερεύει.

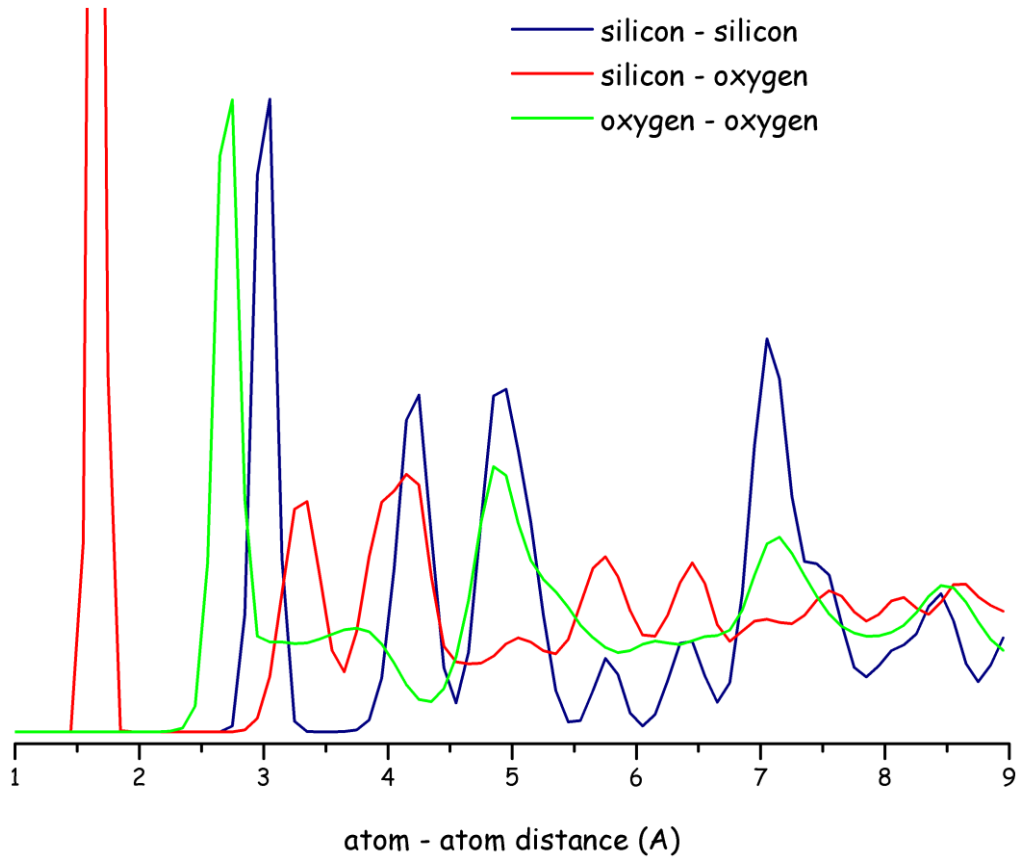
Επιλέγουμε λοιπόν να προχωρήσουμε αφαιρώντας τους όρους στρέψης της δίδερης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και της improper γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου. Η δεύτερη επιλογή είναι σχετικά προφανής' η αφαίρεση του όρου αυτού δεν φαίνεται να επηρεάζει ουσιαστικά τα σχετικά με τη δομή χαρακτηριστικά, η δε απαλοιφή συντομεύει τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο για έναν υπολογισμό Μοριακής Δυναμικής. Η πρώτη επιλογή όμως οφείλεται επιπλέον στο ότι οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας με τη μεταβολή της δίδερης γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου δεν μπόρεσαν να εντοπίσουν τα τρία ελάχιστα που εμφανίζονται στην κατανομή των δίδερων γωνιών για το α-quartz, από τη μορφή των οποίων γίνεται προφανές ότι απαιτείται η χρήση ενός περιοδικού δυναμικού με τρεις κορυφές. Επιπλέον, και για τις δύο αλληλεπιδράσεις, οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν κατά τη φάση της ταυτόχρονης προσαρμογής των παραμέτρων στο σύνολο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι αρνητικές. Από μόνο του αυτό υποδεικνύει ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές λειτουργούν ως διορθώσεις στο προσδιορισμένο δυναμικό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων και όχι σαν όροι ουσίας στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Με το τροποποιημένο δυναμικό προχωράμε εκ νέου στον υπολογισμό της πυκνότητας και της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη πυριτίου - πυριτίου, οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου - οξυγόνου για τη δομή α-quartz με μεγαλύτερο κελί προσομοίωσης. Στον πίνακα 68 παρατίθεται η πυκνότητα που προσδιορίστηκε για τη δομή του α-quartz.

	πυκνότητα θεωρ. (gr/cm^3)	πυκνότητα πειρ (gr/cm^3)
α-quartz	2.84	2.65

πίνακας 68: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α-quartz (300° C, 1 Atm και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.

Τέλος, στο σχήμα 164, παραθέτουμε τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη πυριτίου - πυριτίου, οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου-οξυγόνου



σχήμα 164: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α -quartz (300°C, 1 Atm)

Θερμοδυναμικές ιδιότητες

Προχωράμε κατόπιν στον υπολογισμό των ακόλουθων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

ισόβαρη θερμοχωρητικότητα C_p .

Η ισόβαρη θερμοχωρητικότητα μπορεί να οριστεί μέσω της μεταβολής της ενθαλπίας του συστήματος ως εξής:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (141)$$

Σημειώνεται ότι, η ενθαλπία του συστήματος είναι μία ποσότητα η οποία μπορεί είτε να υπολογιστεί κατά τη διάρκεια του NPT υπολογισμού είτε να προσδιοριστεί από τη σχέση $H = E + P * V$.

Για να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε το C_p απαιτείται μία σειρά από NPT υπολογισμούς σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για το α -quartz επελέγησαν οι τιμές των 300° C, 400° C, 500° C και 550° C.

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς μας είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές ^{[85], [86]} και παρουσιάζεται στον πίνακα 69.

	$C_P \text{ (} J/K * mol \text{)}$
a-quartz	86.6

πίνακας 69: η ειδική θερμότητα του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.

συντελεστής ισοβαρούς διαστολής α_P .

Ο συντελεστής ισοβαρούς διαστολής ορίζεται με την εξίσωση $\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \frac{dV_P}{dT}$ και μετράει το ποσοστό μεταβολής του όγκου του συστήματος ανά μονάδα μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\rho = \frac{m}{V}$, η εξίσωση που θα χρησιμοποιήσουμε για να προσδιορίσουμε το συντελεστή ισοβαρούς διαστολής είναι η

$$\alpha_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (142)$$

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς μας είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές ^[86] και παρουσιάζεται στον πίνακα 70.

	$\alpha_P \text{ (} K^{-1} \text{)}$
a-quartz	$2.1 * 10^{-5}$

πίνακας 70: ο συντελεστής ισοβαρούς διαστολής του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.

συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας κ_T

Ο συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας ορίζεται με την εξίσωση $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{dV_T}{dP}$ και μετράει το ανά μονάδα μεταβαλλόμενης πίεση ποσοστό μείωσης του όγκου του συστήματος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\rho = \frac{m}{V}$, η εξίσωση που θα χρησιμοποιήσουμε για να προσδιορίσουμε το συντελεστή ισόθερμης συμπίεσότητας είναι η

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (143)$$

Για να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε το κ_T θα χρειαστεί να κάνουμε μία σειρά από NPT υπολογισμούς σε διαφορετικές πιέσεις. Για το α-quartz οι υπολογισμοί αυτοί θα γίνουν σε πιέσεις 1, 100 και 1000 Atm. .

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς απέχει αρκετά από την αντίστοιχη πειραματική και παρουσιάζεται στον πίνακα 71.

	$\kappa_T \text{ (Atm}^{-1}\text{)}$
a-quartz	$2.2 \cdot 10^{-6}$

πίνακας 71: ο συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας

7.3.1.2 τροποποίηση των όρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Η τροποποίηση των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων δεν μπόρεσε να μας προσφέρει καλύτερη συμφωνία της υπολογιζόμενης τιμής της πυκνότητας με την αντίστοιχη πειραματική. Για το λόγο αυτό προχωράμε στην τροποποίηση των τιμών των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Για διευκόλυνσή μας, δεν θα μεταβάλλουμε ανεξάρτητα τις παραμέτρους ϵ και σ για το πυρίτιο και το οξυγόνο αλλά θα εφαρμόσουμε έναν κοινό συντελεστή. Η επίδραση της μεταβολής των τιμών των ϵ και σ στην πυκνότητα του α-quartz παρουσιάζεται στον πίνακα 72.

	$\epsilon_{initial}$	$\epsilon_{initial} - 10\%$	$\epsilon_{initial} - 20\%$	$\epsilon_{initial} - 30\%$
$\sigma_{initial}$	2.830 gr/cm^3	2.822 gr/cm^3	2.813 gr/cm^3	2.805 gr/cm^3
$\sigma_{initial} + 5\%$	2.730 gr/cm^3	2.728 gr/cm^3	2.725 gr/cm^3	
$\sigma_{initial} + 10\%$	2.620 gr/cm^3	2.622 gr/cm^3		
$\sigma_{initial} + 15\%$	2.505 gr/cm^3			

πίνακας 72: μεταβολή της τιμής της πυκνότητας για τη δομή του α-quartz με τη μεταβολή των τιμών των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Από τον πίνακα αυτό προκύπτει ότι, τη μεγαλύτερη επίδραση στην τιμή της πυκνότητας την έχει η μεταβολή (αύξηση) της παραμέτρου σ . Υπενθυμίζεται ότι, η παράμετρος ϵ εκφράζει την ισχύ της (μη δεσμικής) αλληλεπίδρασης - το βάθος του αντίστοιχου πηγαδιού ενώ το σ την απόσταση ισορροπίας - το σημείο δηλαδή στο οποίο εμφανίζεται το ελάχιστο της (μη δεσμικής) αλληλεπίδρασης.

Συγκρίνοντας τις παραπάνω με την πειραματική τιμή της πυκνότητας του α-quartz, 2.65 gr/cm^3 , βλέπουμε ότι είναι σκόπιμο να επικεντρωθούμε σε μία περιοχή γύρω με κέντρο το ($\epsilon_{initial} - 10\%$, $\sigma_{initial} + 10\%$). Οι σχετικές τιμές της πυκνότητας παρουσιάζονται στον πίνακα 73.

	$\varepsilon_{initial} - 5\%$	$\varepsilon_{initial} - 10\%$	$\varepsilon_{initial} - 15\%$
$\sigma_{initial} + 5\%$		2.728 gr/cm^3	
$\sigma_{initial} + 6.25\%$		2.678 gr/cm^3	
$\sigma_{initial} + 7.5\%$		2.676 gr/cm^3	
$\sigma_{initial} + 8.75\%$	2.648 gr/cm^3	2.649 gr/cm^3	2.649 gr/cm^3
$\sigma_{initial} + 10\%$		2.622 gr/cm^3	

πίνακας 73 : μεταβολή της τιμής της πυκνότητας για τη δομή του α-quartz με τη μεταβολή των τιμών των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

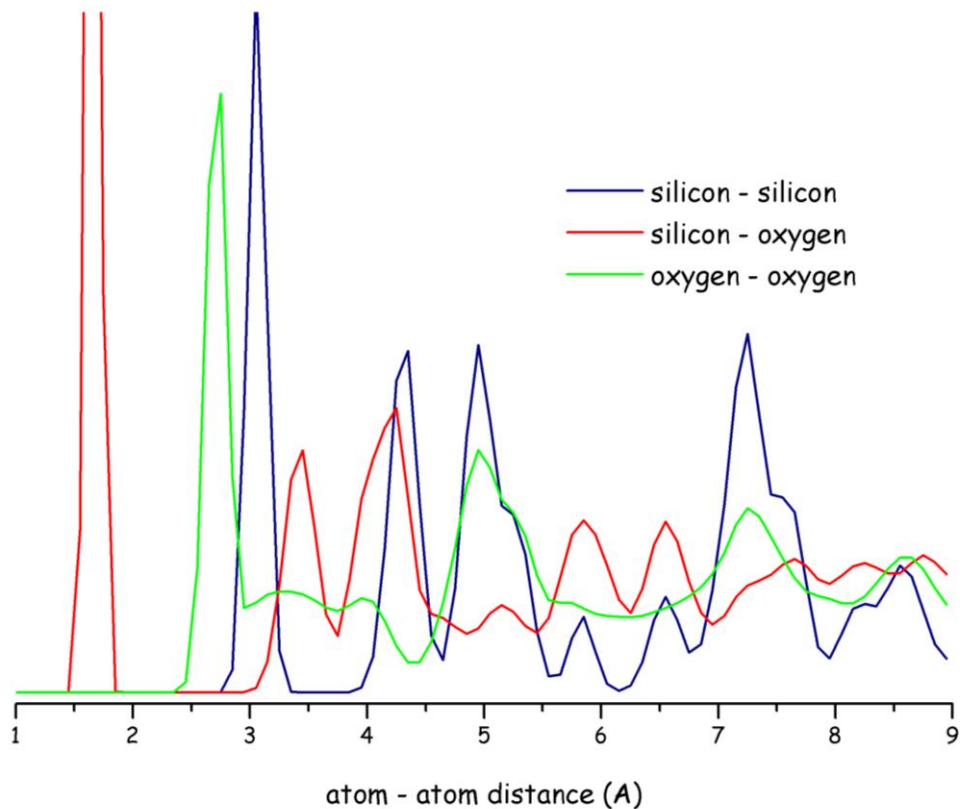
υπολογισμός της πυκνότητας και της ακτινικής συνάρτησης κατανομής με τις νέες τιμές των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού.

Χρησιμοποιώντας τώρα νέες, τροποποιημένες τιμές για τις παραμέτρους των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων προχωράμε εκ νέου σε υπολογισμούς για την κρυσταλλική δομή του α-quartz. Στον πίνακα 74 παρατίθεται η πυκνότητα που προσδιορίστηκε.

	πυκνότητα θεωρ. (gr/cm^3)	πυκνότητα πειρ. (gr/cm^3)
α-quartz	2.67	2.65

πίνακας 74: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α-quartz (300° C, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.

Τέλος στο σχήμα 165: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α-quartz (300oC, 1 Atm) παραθέτουμε τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη πυριτίου - πυριτίου, οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου-οξυγόνου.



σχήμα 165: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)

υπολογισμός των τιμών των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με τις νέες τιμές των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού.

Προχωράμε κατόπιν στον υπολογισμό εκ νέου των θερμοδυναμικών παραμέτρων

ισόβαρη θερμοχωρητικότητα C_p .

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς μας δεν διαφέρει από την αντίστοιχη που υπολογίστηκε με την προηγούμενη έκδοση του δυναμικού μας και παραμένει σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές. Η υπολογιζόμενη τιμή παρουσιάζεται στον πίνακα 75.

	C_p ($J/K * mol$)
α-quartz	86.5

πίνακας 75: η ειδική θερμότητα του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας

συντελεστής ισοβαρούς διαστολής α_p .

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς παραμένει σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές και παρουσιάζεται στον πίνακα 76.

	$\alpha_p (K^{-1})$
a-quartz	$1.9 * 10^{-5}$

πίνακας 76: ο συντελεστής ισοβαρούς διαστολής του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας

συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας κ_T

Η τιμή που προκύπτει από τους υπολογισμούς παραμένει σε διαφωνία με την αντίστοιχη πειραματική και παρουσιάζεται στον πίνακα 77.

	$\kappa_T (Atm^{-1})$
a-quartz	$1.8 * 10^{-6}$

πίνακας 77: ο συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας του α-quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας

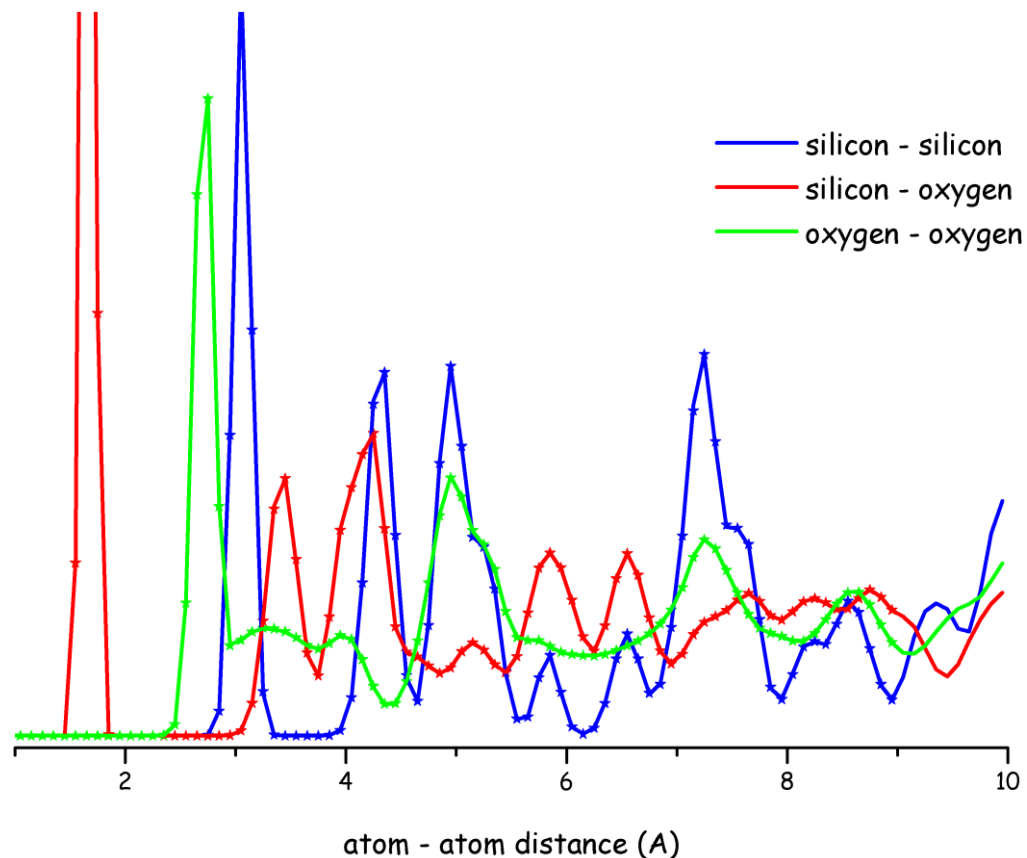
Παρατηρούμε ότι η επίδραση της μεταβολής των τιμών των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων στις θερμοδυναμικές παραμέτρους είναι μικρή.

7.3.1.3 επίδραση της απόστασης αποκοπής στην κρυσταλλική δομή και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του α-quartz.

Προχωράμε στην επέκταση της απόστασης αποκοπής του δυναμικού από τα 9 Å στα 10 Å και υπολογίζουμε εκ νέου τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής (σχήμα 166), την ισόβαρη θερμοχωρητικότητα και τους συντελεστές ισοβαρούς διαστολής και ισόθερμης συμπίεσότητας (πίνακας 78).. Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται στα μεγέθη αυτά.

Απόσταση αποκοπής	$C_p (J/K * mol)$	$\alpha_p (K^{-1})$	$\kappa_T (Atm^{-1})$
9 Å	86.5	$1.9 * 10^{-5}$	$1.8 * 10^{-6}$
10 Å	86.5	$1.9 * 10^{-5}$	$1.8 * 10^{-6}$

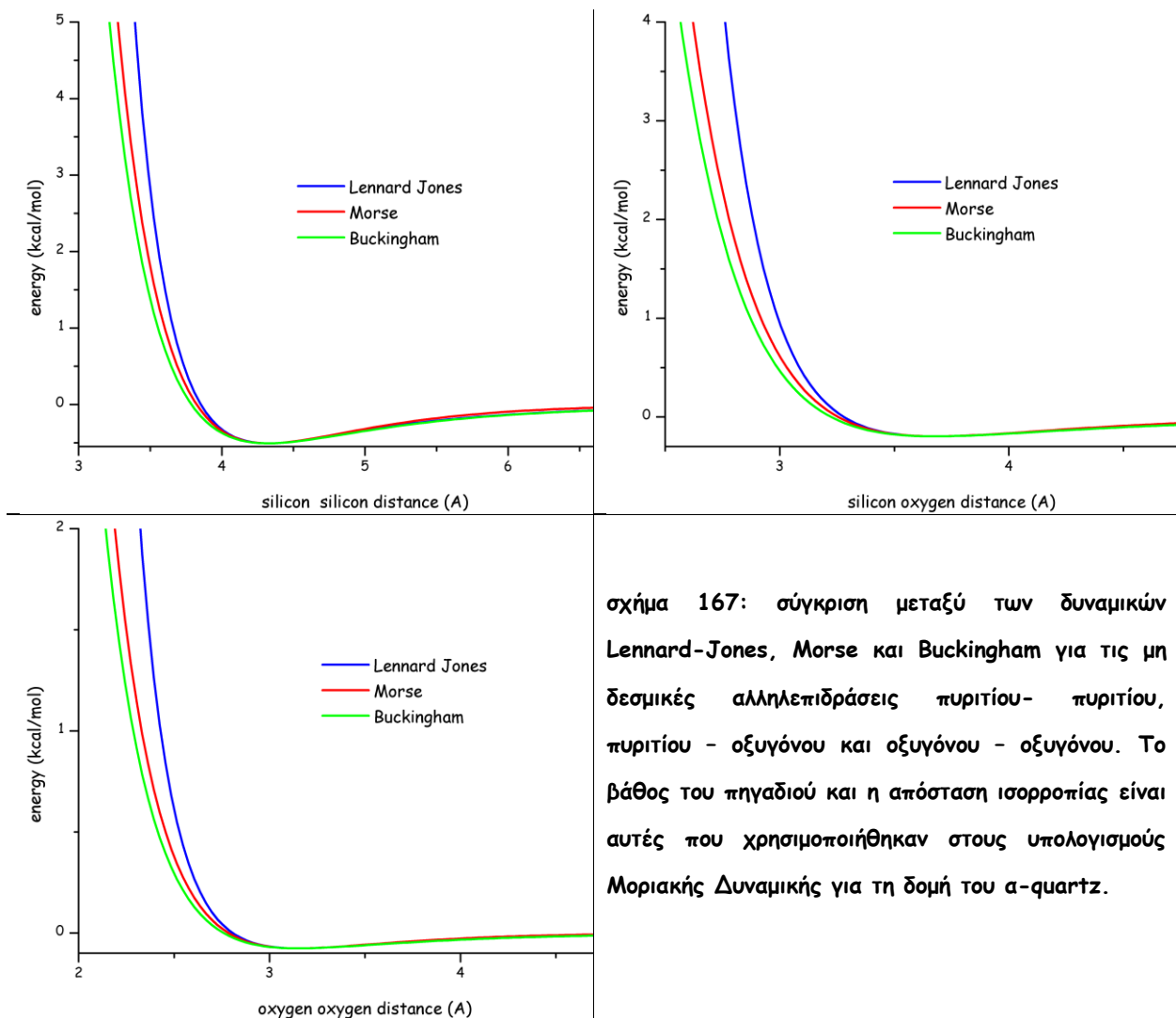
πίνακας 78: ισόβαρη θερμοχωρητικότητα, συντελεστής ισοβαρούς διαστολής και συντελεστής ισόθερμης συμπίεσότητας για απόσταση αποκοπής τα 10 Å και σύγκρισή της με τα αντίστοιχα μεγέθη για το συντελεστής ισοβαρούς διαστολής όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.



σχήμα 166: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α -quartz (300°C, 1 Atm) για το δυναμικό με απόσταση αποκοπής τα 10 Å (συνεχής γραμμή) και σύγκρισή του με την αντίστοιχη για το δυναμικό με απόσταση αποκοπής τα 9 Å (αστεράκια).

7.3.1.4 επίδραση της μορφής του μη δεσμικού δυναμικού στην κρυσταλλική δομή και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του α -quartz.

Μολονότι η μορφή του δυναμικού που προσδιορίσαμε για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι ένα Morse για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου και ένα Buckingham για τις αλληλεπιδράσεις πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου, για τους λόγους που αναλύθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, προχωρήσαμε στη επικύρωση του δυναμικού με ένα Lennard Jones για όλες τις αλληλεπιδράσεις. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 167, οι διαφορετικές αυτές μορφές εμφανίζουν τις μεγαλύτερες αποκλίσεις τους στο απωστικό κομμάτι τους.



σχήμα 167: σύγκριση μεταξύ των δυναμικών Lennard-Jones, Morse και Buckingham για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις πυριτίου- πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου. Το βάθος του πηγαδιού και η απόσταση ισορροπίας είναι αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής για τη δομή του α-quartz.

Η μελέτη της επίδρασης της αλλαγής της μορφής του δυναμικού των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων στη συνάρτηση ακτινικής κατανομής, στην ισόβαρη θερμοχωρητικότητα, στο συντελεστή ισοβαρούς διαστολής και στο συντελεστή ισόθερμης συμπίεσότητας είναι στα επόμενα σχέδιά μας.

7.3.2 αναπαραγωγή της κρυσταλλικής δομής και της πυκνότητας του β-quartz

Συνεχίζουμε την εξωτερική επικύρωση του δυναμικού με τη μελέτη των δομικών ιδιοτήτων (γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής και πυκνότητα) του β-quartz. Όπως και για το α-quartz, μας ενδιαφέρει να δούμε ότι το δυναμικό μας καταφέρνει να διατηρήσει την κρυσταλλική δομή από την ξεκινάμε. Για το λόγο αυτό θα εξετάσουμε την κατανομή των δεσμών, των γωνιών και των δίεδρων γωνιών. Όσον αφορά στο δεύτερο, μας ενδιαφέρει η ικανότητα του δυναμικού να περιγράψει την πυκνότητα που έχει προσδιοριστεί πειραματικά για το β-quartz.

Θα χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό που προσδιορίσαμε για το α-quartz, δηλαδή χωρίς τους όρους στρέψης της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου και της improper γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου, και με τροποποιημένες τις παραμέτρους των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 79, η ικανότητα του δυναμικού μας να διατηρήσει την κρυσταλλική δομή του β-quartz είναι ικανοποιητική.

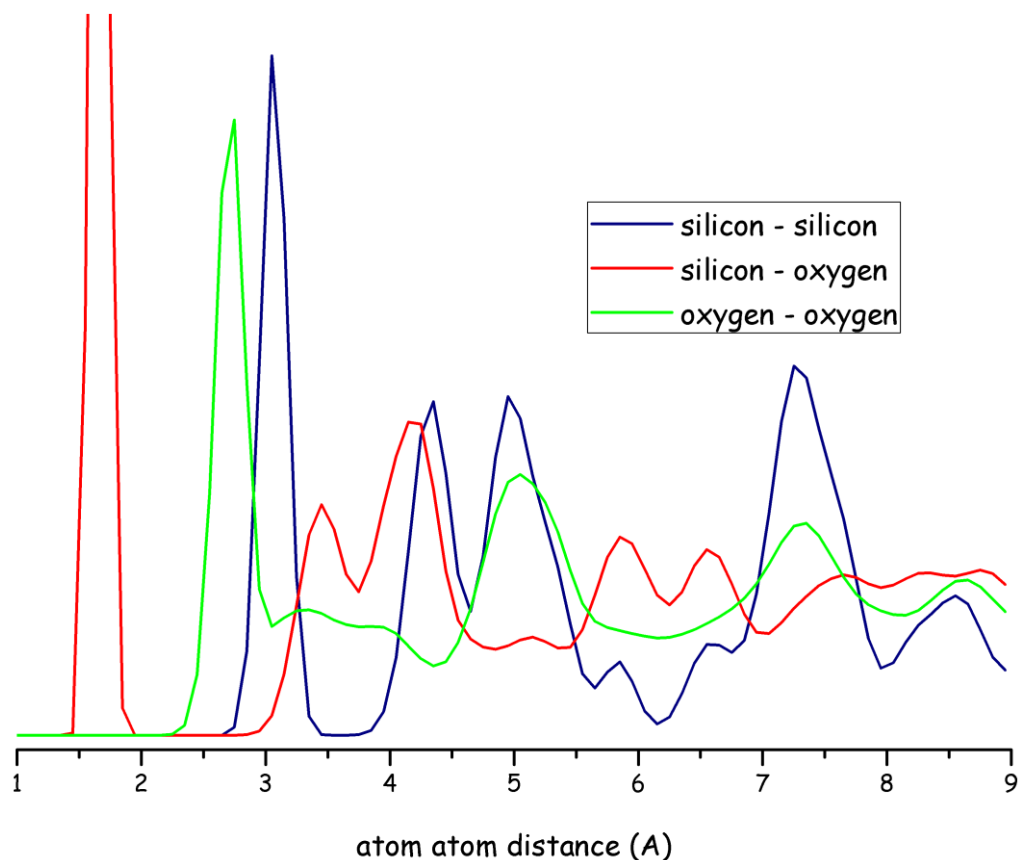
	calculated	experimental
a [Å]	4.95	5.00
b [Å]	4,95	5.00
c [Å]	5.31	5.46
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0
γ [°]	120.1	120.0

πίνακας 79: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το β-quartz (800° C, 1 Atm) και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές

Αντίθετα, η συμφωνία της πυκνότητας που υπολογίζεται με την αντίστοιχη πειραματική δεν είναι ικανοποιητική. Οι δύο τιμές της πυκνότητας καταγράφονται στον πίνακα 80.

	πυκνότητα θεωρ (gr/cm^3)	πυκνότητα πειρ (gr/cm^3)
β-quartz	2.64	2.53

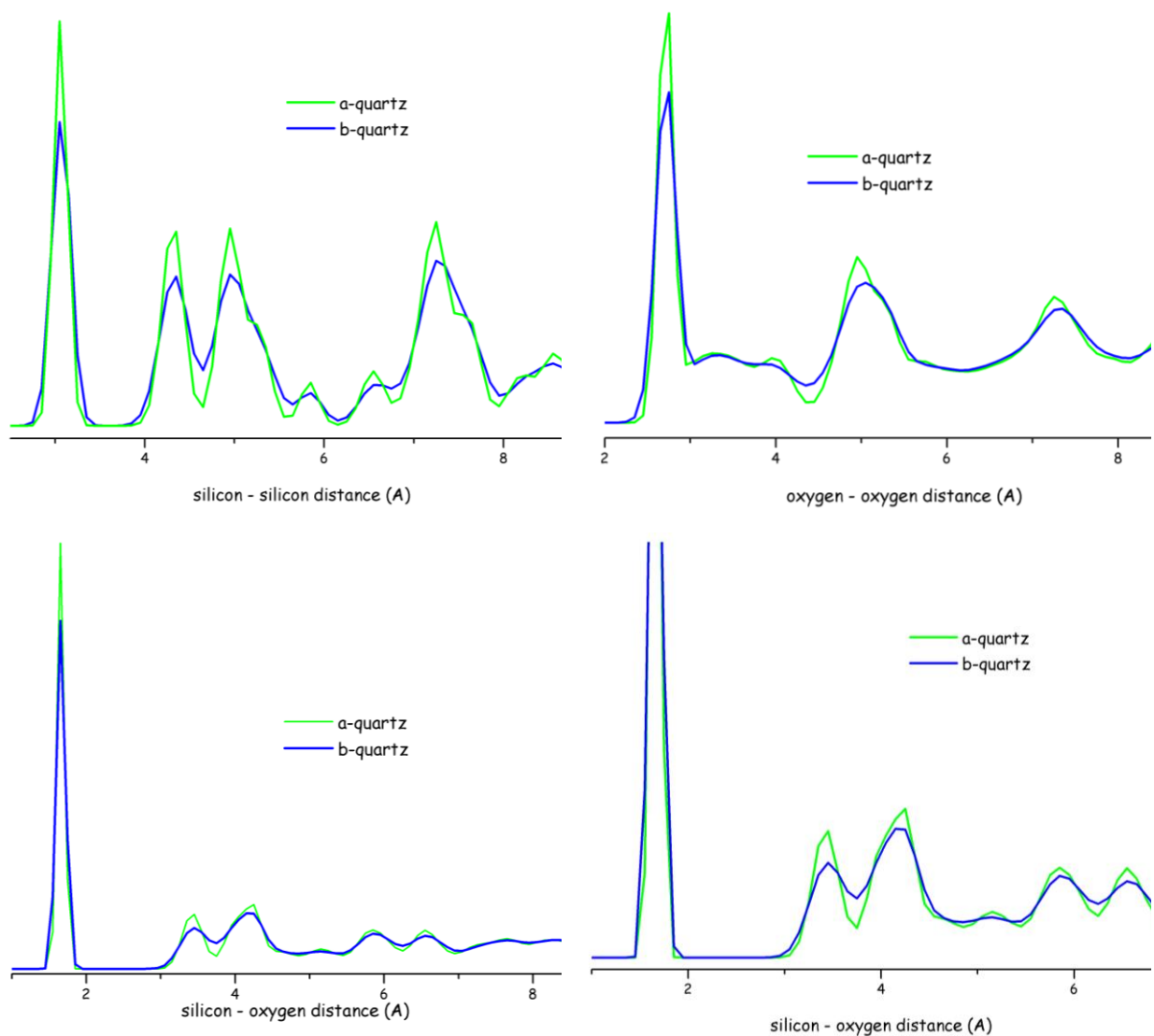
πίνακας80: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το β-quartz (800° C, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.



σχήμα 168: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του β-quartz (800°C, 1 Atm)

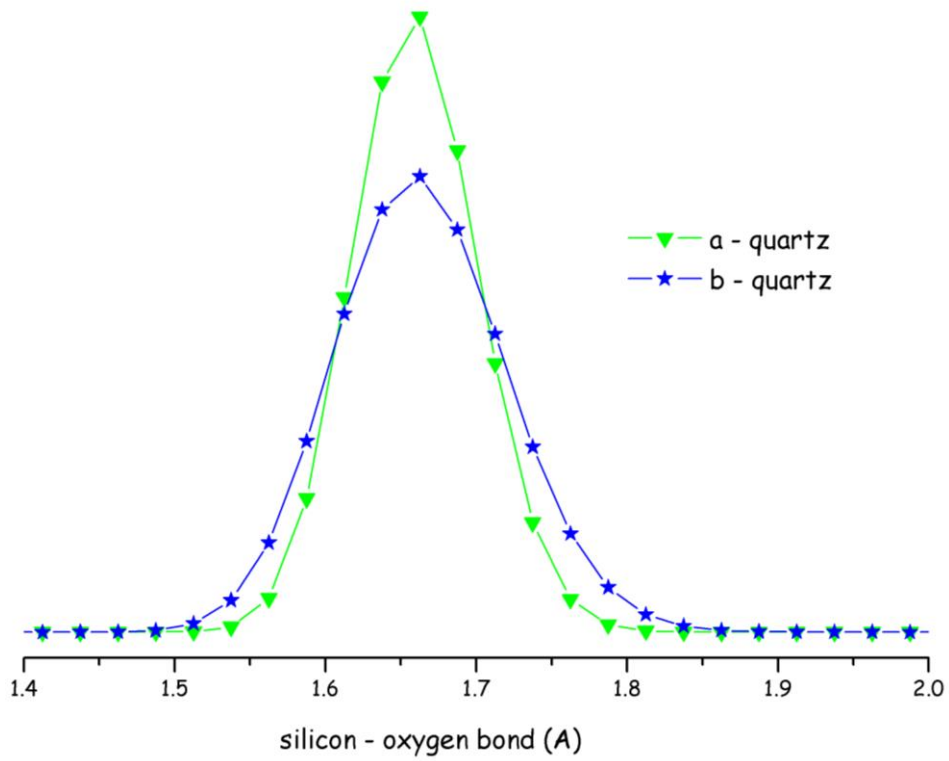
Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη πυριτίου - πυριτίου, οξυγόνου - οξυγόνου και πυριτίου-οξυγόνου παρατίθενται στο σχήμα 168.

Μία γρήγορη σύγκριση μεταξύ της ακτινικής συνάρτησης κατανομής για τις δομές του α και του β quartz (σχήμα 169) υποδεικνύει ότι αυτές ομοιάζουν ιδιαίτερα. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το δυναμικό μας δεν είναι σε θέση να διατηρήσει την κρυσταλλική δομή του β-quartz ακόμη και εάν ξεκινήσει από αυτή.

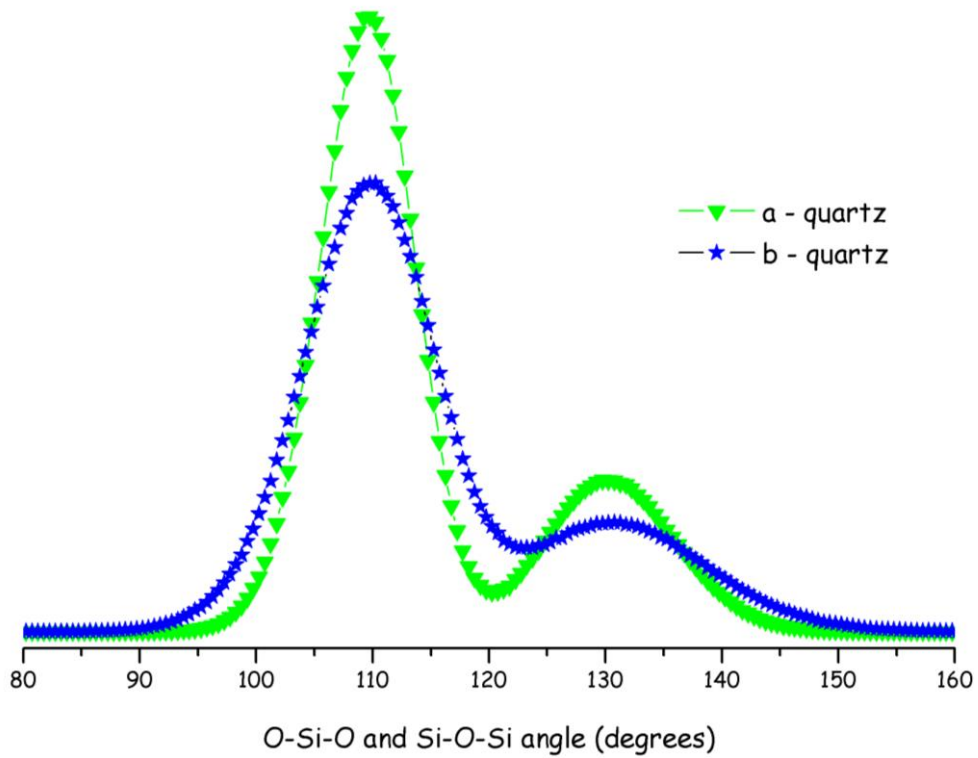


σχήμα 169: σύγκριση της ακτινικής συνάρτησης κατανομής μεταξύ των κρυσταλλικών δομών α και β quartz όπως αυτές προσδιορίζονται με χρήση του δυναμικού μας. Επάνω αριστερά : ζεύγη πυριτίου - πυριτίου. Επάνω δεξιά : ζεύγη οξυγόνου - οξυγόνου. Κάτω αριστερά: ζεύγη πυριτίου - οξυγόνου. Κάτω δεξιά : λεπτομερέστερη εμφάνιση για τα ζεύγη πυριτίου - οξυγόνου.

Μια πιο προσεκτική ματιά στην κατανομή των δεσμών (σχήμα 170) και των γωνιών (σχήμα 171) δείχνει ότι αυτές για τις δύο δομές εμφανίζονται «ύποπτα» όμοιες - τα μήκη δεσμών και οι γωνίες πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου εμφανίζουν μέγιστο στα ίδια σημεία παρόλο που στις οι δύο κρυσταλλικές δομές έχουν διαφορετικές τιμές.



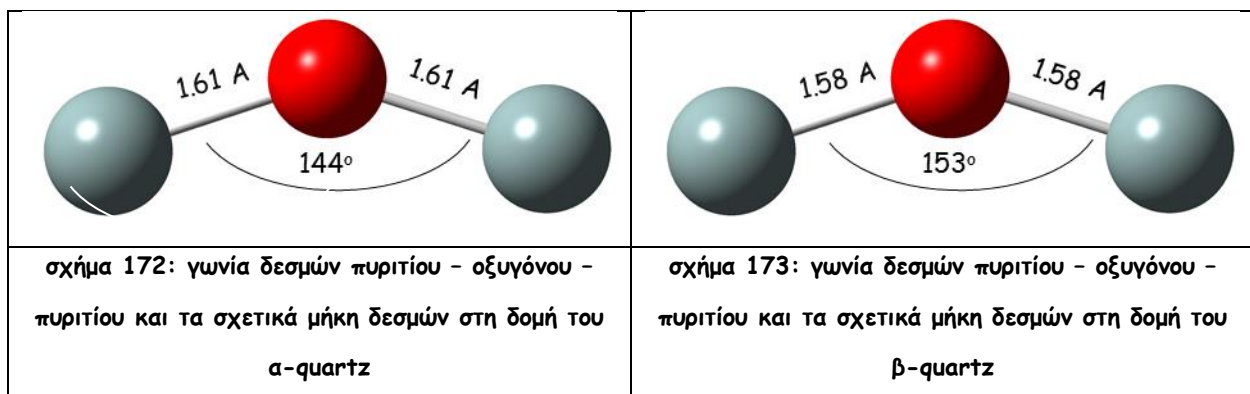
σχήμα 170: κατανομή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου για τις δομές του α-quartz (300° C, 1Atm) και του β-quartz (800°C, 1 Atm)



σχήμα 171: κατανομή των γωνιών οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου για τις δομές του α-quartz (300° C, 1Atm) και του β-quartz (800°C, 1 Atm)

Το αποτέλεσμα αυτό δεν μας εκπλήσσει ιδιαίτερα ' το δυναμικό έχει προκύψει από υπολογισμούς η δομή ισορροπίας των οποίων εμφανίζει ένα ελάχιστο για το μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου και ένα ελάχιστον για τη γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και κανένα μηχανισμό που να τους επιτρέπει να μετακινηθούν σε άλλα ελάχιστα. Επιπλέον, κατά την τροποποίηση των παραμέτρων δεν χρησιμοποιήσαμε καμία πληροφορία που να σχετίζεται με τις κρυσταλλικές δομές. Στόχος μας είναι να τροποποιήσουμε το δυναμικό μας με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να επεκτείνουμε την ικανότητα περιγραφής του στο β-quartz.

Αν εξετάσουμε λίγο πιο προσεκτικά τις δύο μορφές του quartz βλέπουμε ότι μεγάλη τιμή του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου συνοδεύεται από μικρή γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (στο α-quartz - σχήμα 172) και αντίθετα μικρή τιμή του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου συνοδεύεται από μεγάλη γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου (στο β-quartz - σχήμα 173).



Ένας πιθανός τρόπος για να επιτύχουμε την περιγραφή των δύο κρυσταλλικών δομών είναι να συνδυάσουμε τα χαρακτηριστικά αυτά σε μία νέα έκφραση:

$$k_a(r_{SiO} - r_{SiO,\alpha\text{-quartz}})(\theta_{SiOSi} - \theta_{SiOSi,\beta\text{-quartz}}) + k_\beta(r_{SiO} - r_{SiO,\beta\text{-quartz}})(\theta_{SiOSi} - \theta_{SiOSi,\alpha\text{-quartz}})$$

Πρόκειται για έναν όρο σύζευξης μεταξύ της έκτασης δεσμού και της κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπου οι τιμές ισορροπίας των δύο μεγεθών λαμβάνονται διασταυρούμενα από τις δύο κρυσταλλικές δομές. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων k_a και k_β είναι στα επόμενα σχέδιά μας και θα γίνει με την ίδια μεθοδολογία της εξωτερικής επικύρωσης που χρησιμοποιήσαμε στις προηγούμενες παραγράφους χρησιμοποιώντας την πυκνότητα και την ακτινική συνάρτηση κατανομής ως μεγέθη αναφοράς.

8 σύνοψη - συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η δημιουργία ενός νέου δυναμικού (force field) για τη silica. Οι παράμετροι του δυναμικού αυτού προσδιορίστηκαν με χρήση δεδομένων από πρώτες αρχές, είναι δηλαδή ένα **δυναμικό από πρώτες αρχές**. Στη διάρκεια του προσδιορισμού των παραμέτρων του, αυτές τροποποιήθηκαν με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων, είναι δηλαδή ένα **συνεπές δυναμικό**. Το δυναμικό αυτό, χωρίς να περιλαμβάνει εκπεφρασμένα όρους μακράς εμβέλειας (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις/αλληλεπιδράσεις διπόλων) οι οποίοι και επιβαρύνουν δυσανάλογα το κόστος μίας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, παρέχει ικανοποιητική περιγραφή της δομής και των ιδιοτήτων της silica.

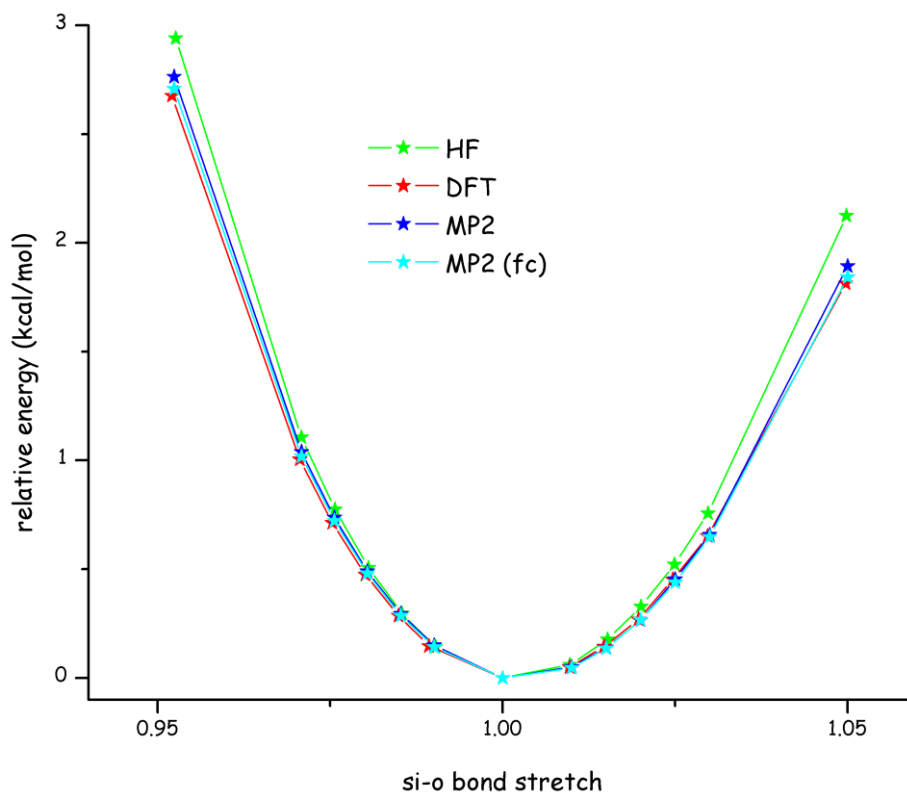
Εξετάσαμε αναλυτικά την ενεργειακή υπερεπιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιώντας μία σειρά από μεθόδους από πρώτες αρχές οι οποίες δεν περιλαμβάνουν το συσχετισμό ηλεκτρονίων ή τον περιλαμβάνουν είτε μέσω ενός συναρτησιακού της πυκνότητας είτε μέσω μία διαταρακτικής διόρθωσης (με πλήρη ή περιορισμένα τροχιακά). Όσον αφορά στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, εξετάσαμε την επίδραση της επιλογής της μεθόδου από πρώτες αρχές, της αύξησης του μεγέθους του συνόλου βάσης (δηλ του ζήτα της βάσης) και της προσθήκης διάχυτων συναρτήσεων καθώς και την επίδραση του μεγέθους της δομής στην ενεργειακή υπερεπιφάνεια. Όσον αφορά στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις εξετάσαμε την επίδραση της διόρθωσης για το σφάλμα υπέρθεσης του συνόλου βάσης, της αύξησης του μεγέθους του συνόλου βάσης και της προσθήκης διάχυτων συναρτήσεων, καθώς και της επιλογής του r_{∞} στην καμπύλη αλληλεπίδρασης, στο βάθος του πηγαδιού και την τιμή της απόστασης ισορροπίας.

Αναπτύξαμε την απαραίτητη μεθοδολογία για να μεταβούμε από την ενεργειακή υπερεπιφάνεια στην αναλυτική έκφραση του δυναμικού, τόσο για τις δεσμικές όσο και για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Για το προσδιορισμένο δυναμικό προχωρήσαμε αρχικά σε εσωτερική επικύρωσή του (στη χρήση δηλαδή του δυναμικού για την αναπαραγωγή, μέσω μία προσομοίωσης, των δεδομένων με χρήση των οποίων παραμετροποιήθηκε) και κατόπιν σε εξωτερική επικύρωσή του (στη χρήση δηλαδή του δυναμικού για την αναπαραγωγή, μέσω μίας προσομοίωσης, δεδομένων που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά τη δημιουργία του). Κατά την επικύρωση του δυναμικού κάναμε τις απαραίτητες τροποποιήσεις στις τιμές των παραμέτρων και στους όρους του ούτως ώστε να επιτύχουμε τη βέλτιστη περιγραφή τόσο των δεδομένων από υπολογισμούς από πρώτες αρχές (δομές ισορροπίας, καμπύλες ενέργειας) όσο και πειραματικών δεδομένων (κρυσταλλικές δομές,

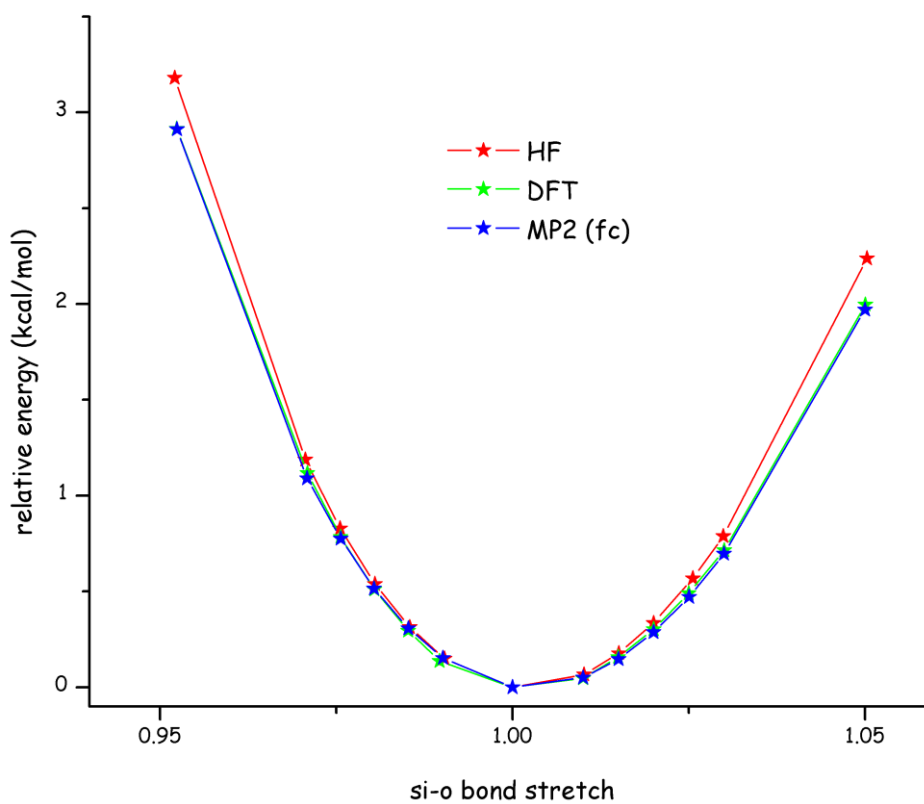
πυκνότητες, θερμοδυναμικές ποσότητες κ.α.) και εξετάσαμε την επίδραση των τροποποιήσεων αυτών στην υπολογιζόμενη πυκνότητα και ακτινική συνάρτηση κατανομής για τη δομή του α -quartz.

Το δυναμικό που δημιουργήσαμε περιέχει δεσμικούς όρους έκτασης δεσμού και κάμψης γωνίας ενώ δεν περιέχει όρους που αφορούν στις διέδρες ή στις μη κανονικές (improper) διέδρες. Οι μη δεσμικοί όροι περιορίζονται σε ένα απλό δυναμικό Lennard-Jones. Με το δυναμικό αυτό μπορέσαμε να αναπαράγουμε την κρυσταλλική δομή, την πυκνότητα, την ακτινική συνάρτηση κατανομής και βασικές θερμοδυναμικές ποσότητες για το α -quartz σε ικανοποιητικό βαθμό υποδεικνύοντας ότι είναι εφικτό να δημιουργήσει κανείς ένα δυναμικό για τη silica που να είναι ταυτόχρονα και ταχύ και αποτελεσματικό.

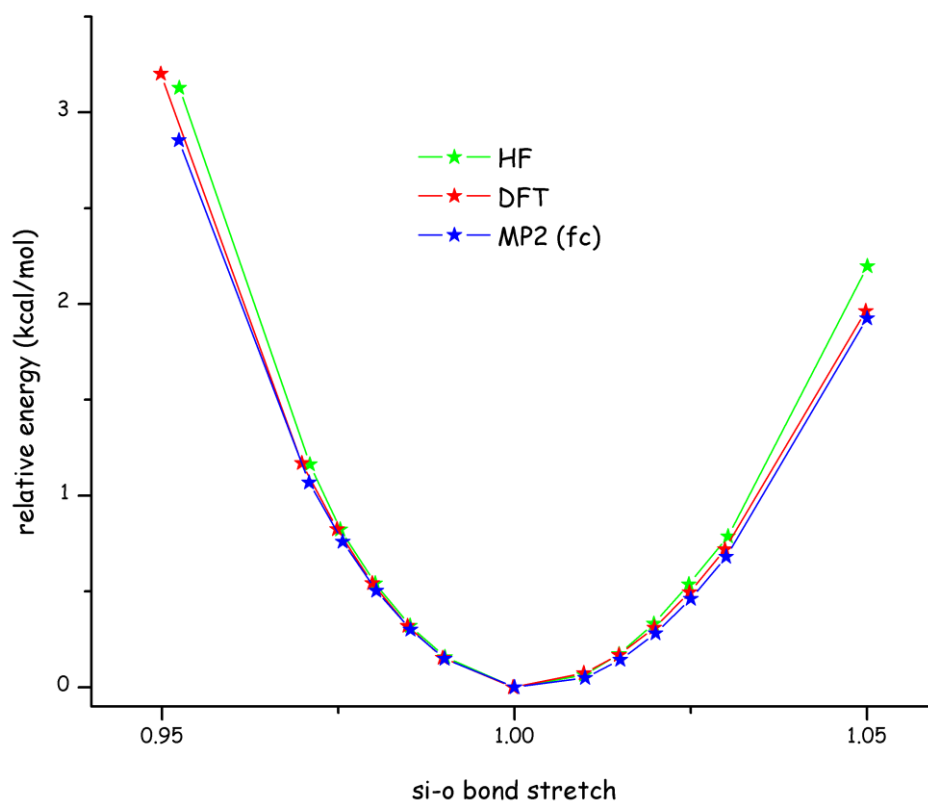
Στα μελλοντικά μας σχέδια είναι η αντικατάσταση του δυναμικού Lennard-Jones με μία καταλληλότερη μορφή (Buckingham ή Morse) καθώς και η βελτίωση του transferability στην δομή του β -quartz με την εισαγωγή ενός όρους σύζευξης ούτως ώστε να περιγραφούν ικανοποιητικά τόσο οι ιδιότητες του β -quartz όσο και η μετάβαση $\alpha \rightarrow \beta$ quartz.



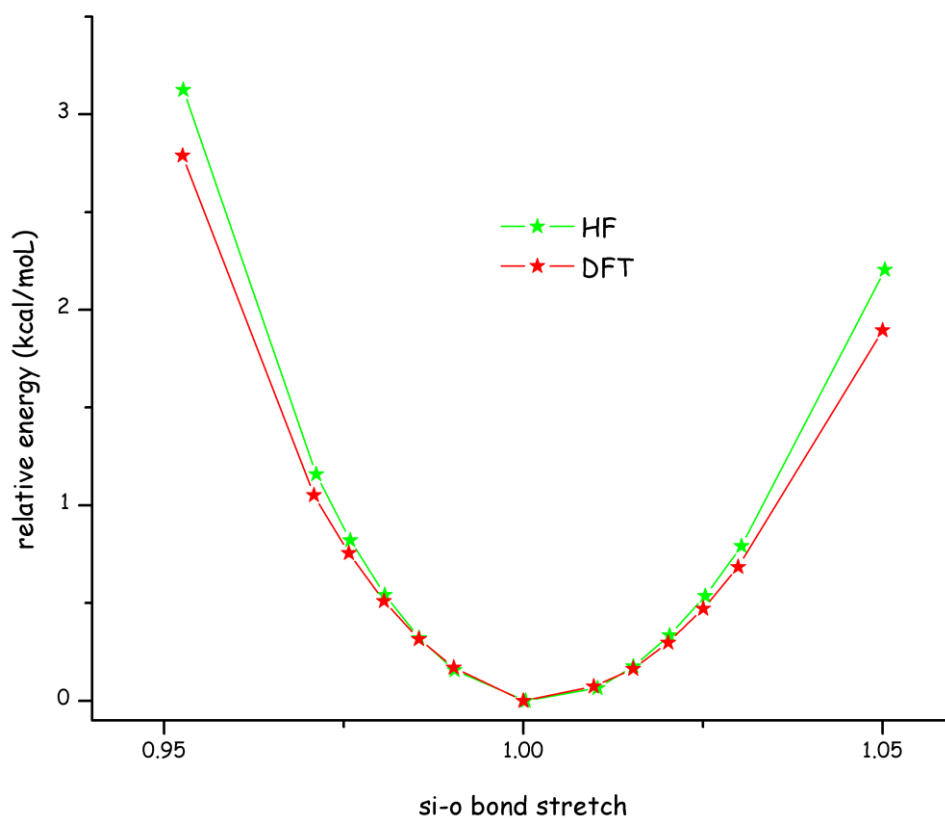
σχήμα 174: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2



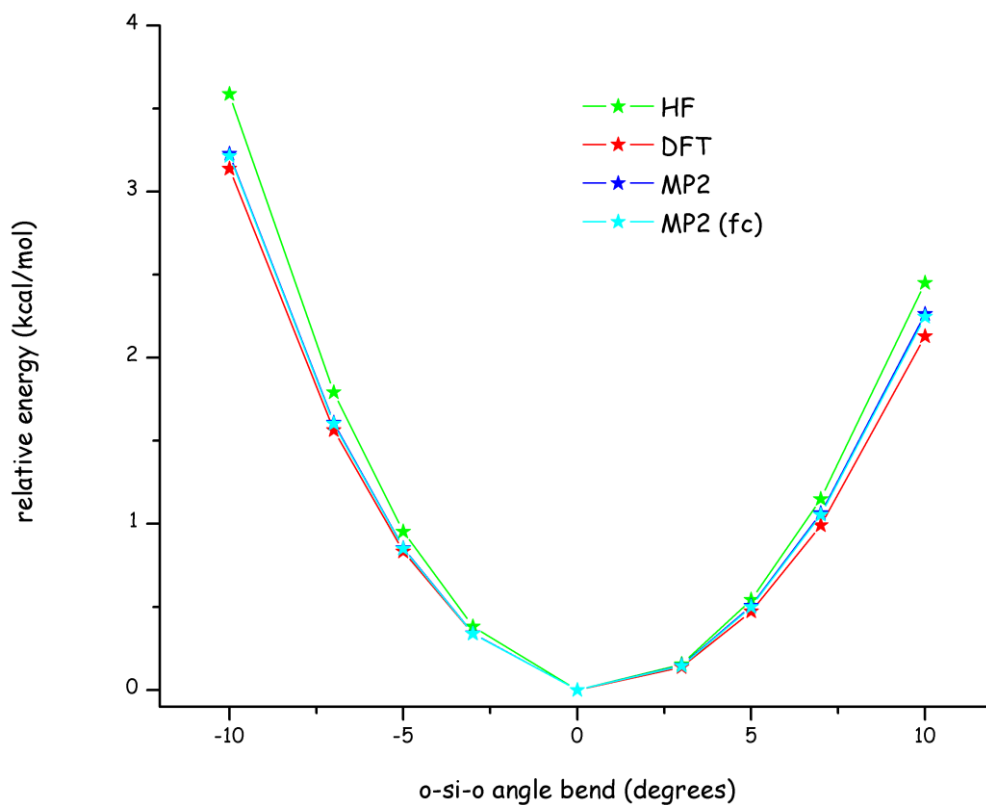
σχήμα 175: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2



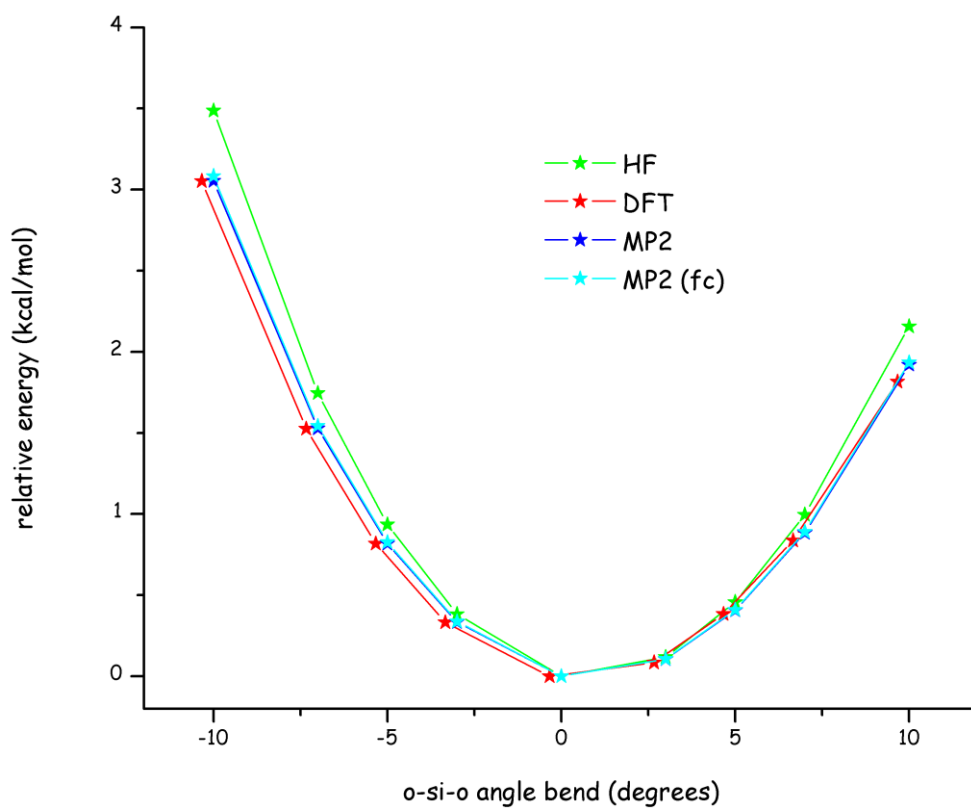
σχήμα 176: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2



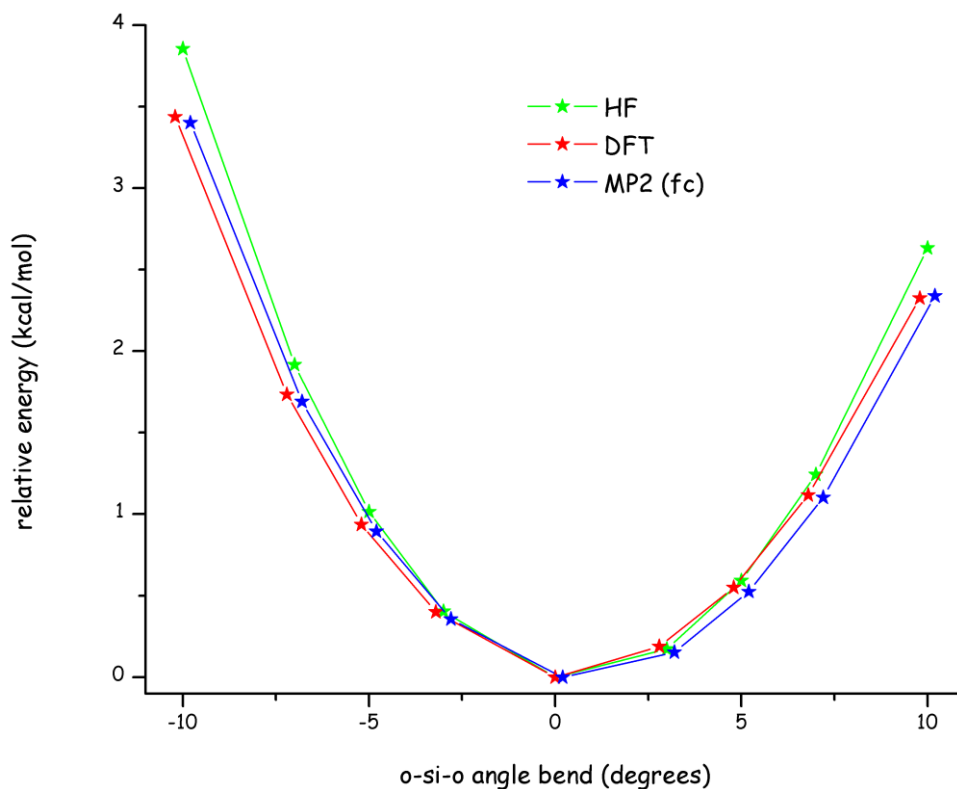
σχήμα 177: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVQZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP



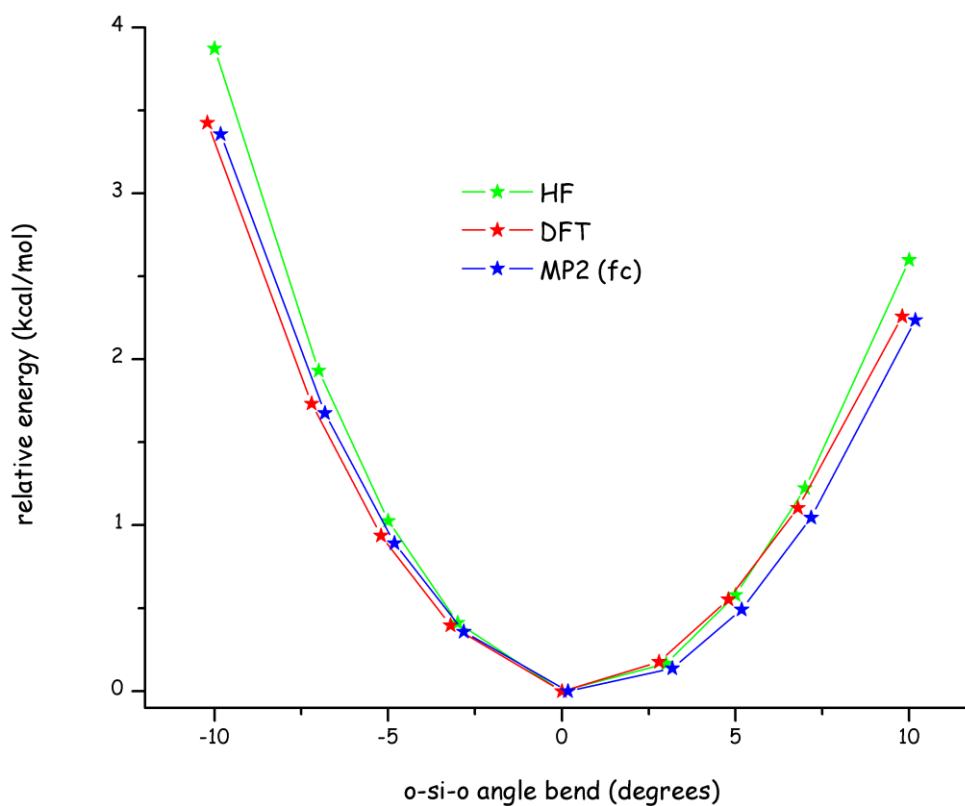
σχήμα 178: κάμψη γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2



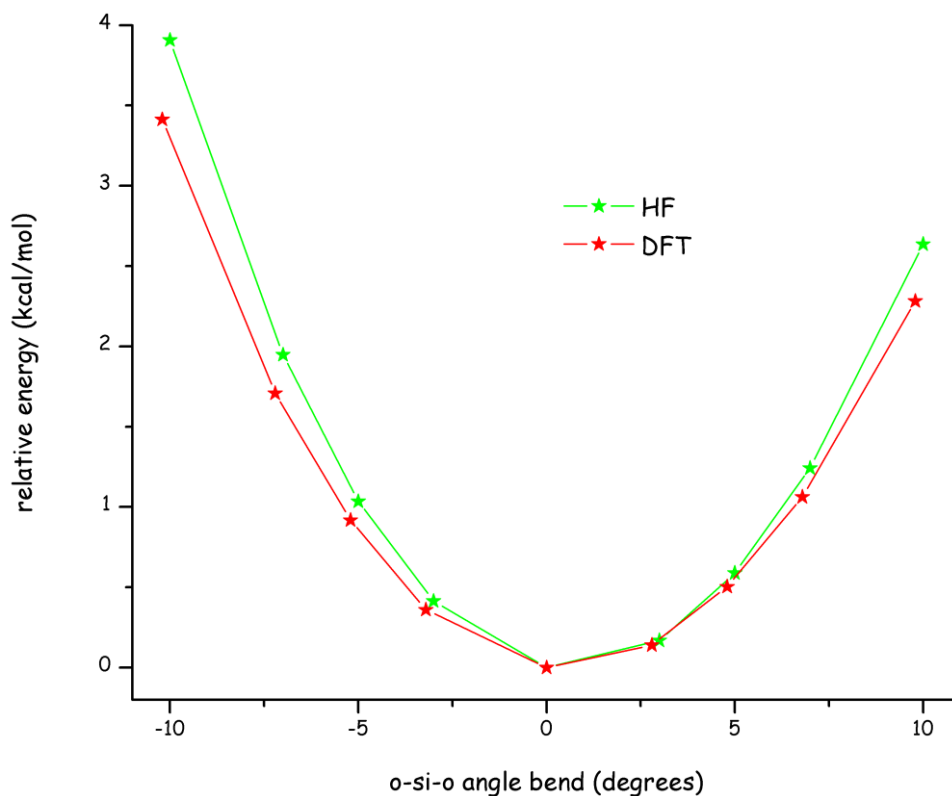
σχήμα 179: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug- cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2



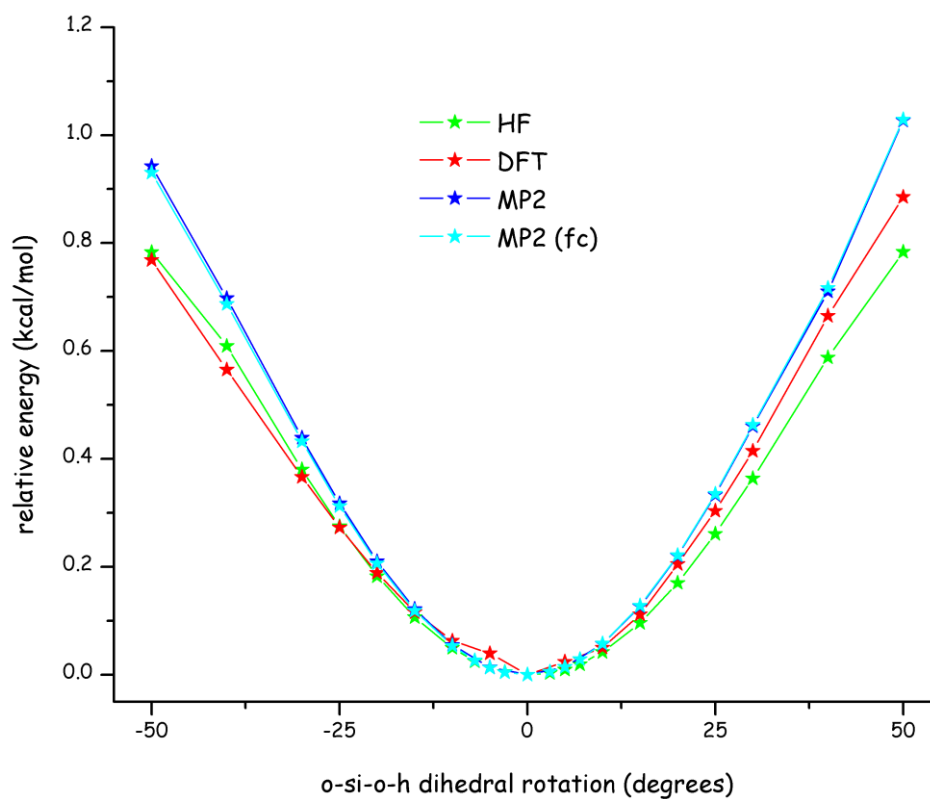
σχήμα 180: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2



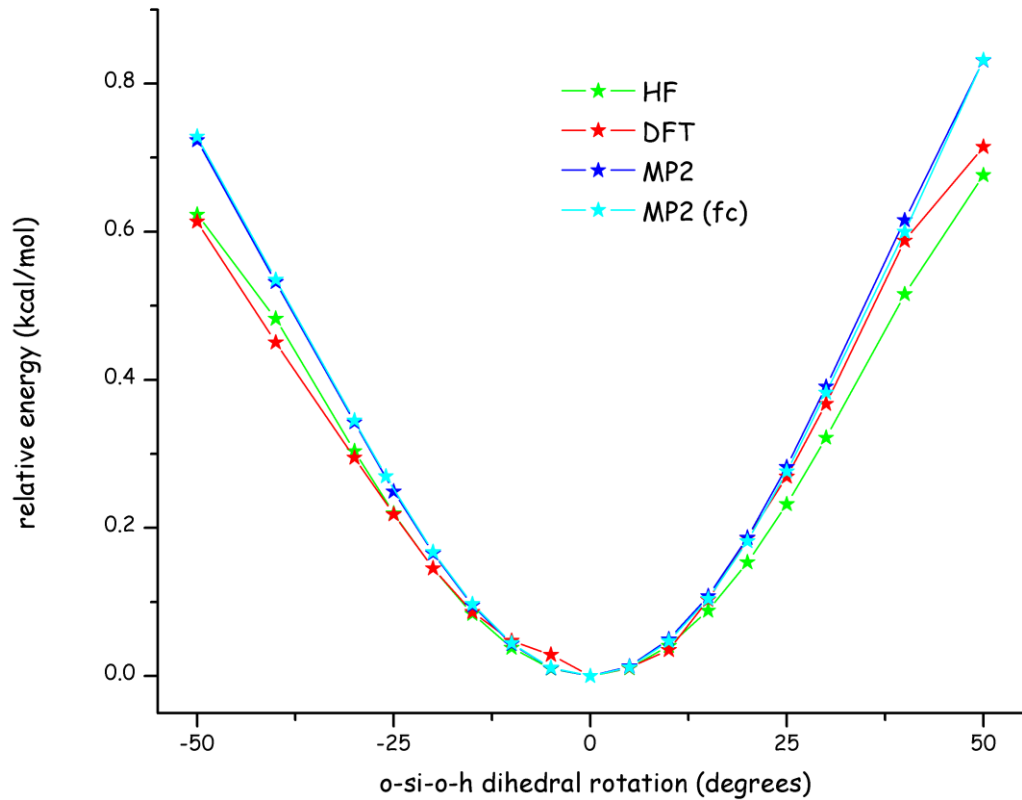
σχήμα 181: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2



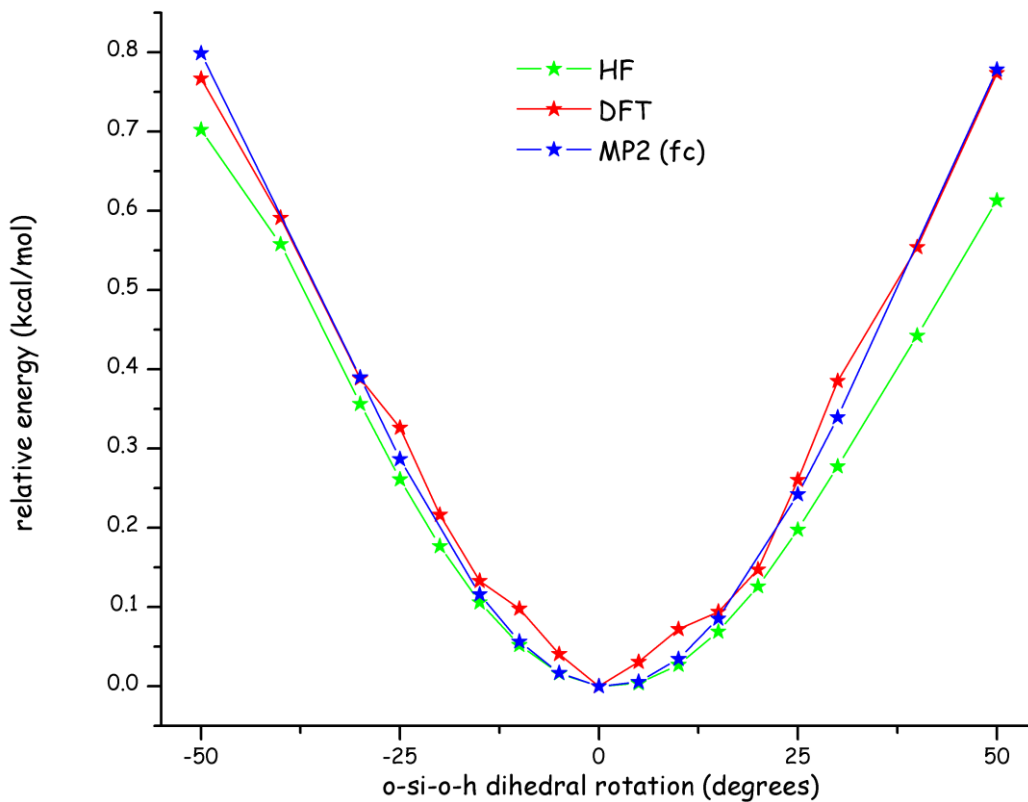
σχήμα 182: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVQZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP



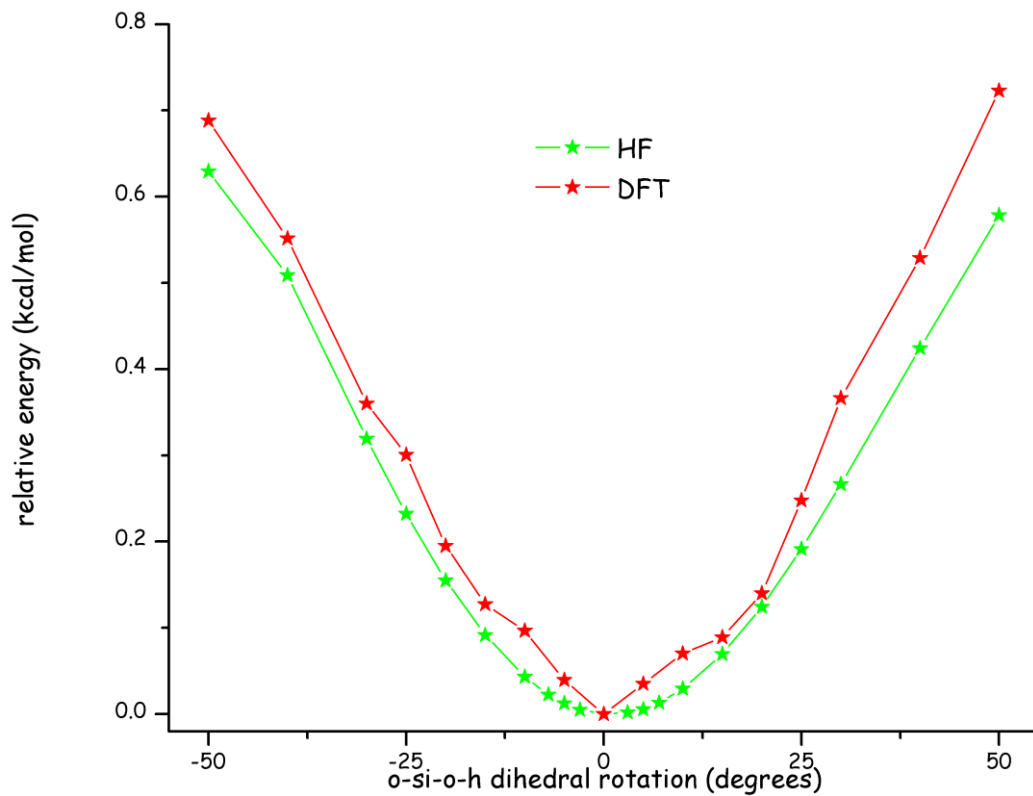
σχήμα 183: μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2



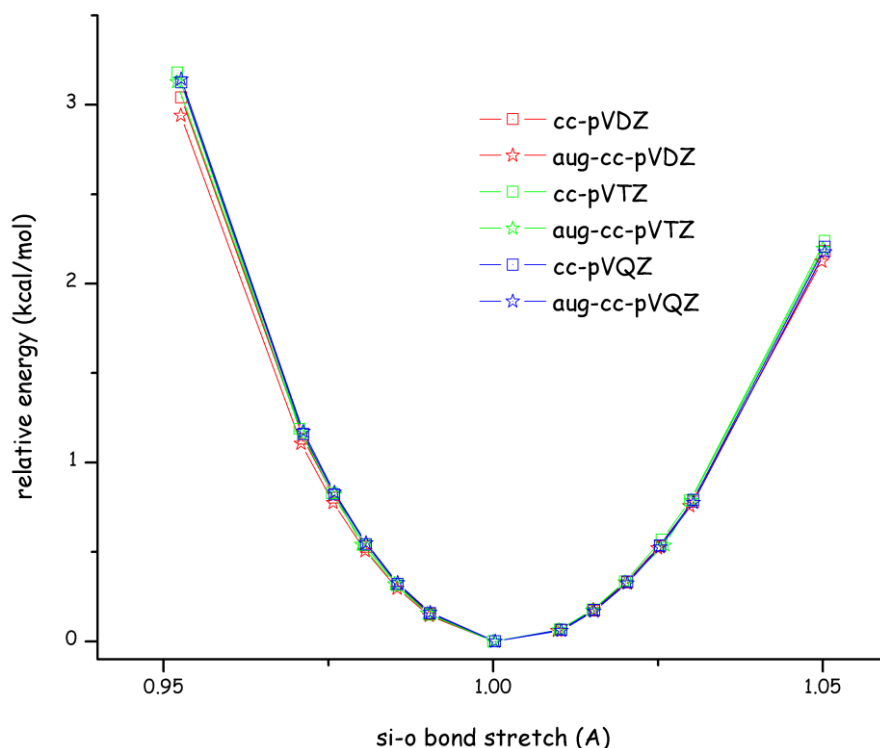
σχήμα 184: μεταβολή δίεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug- cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2



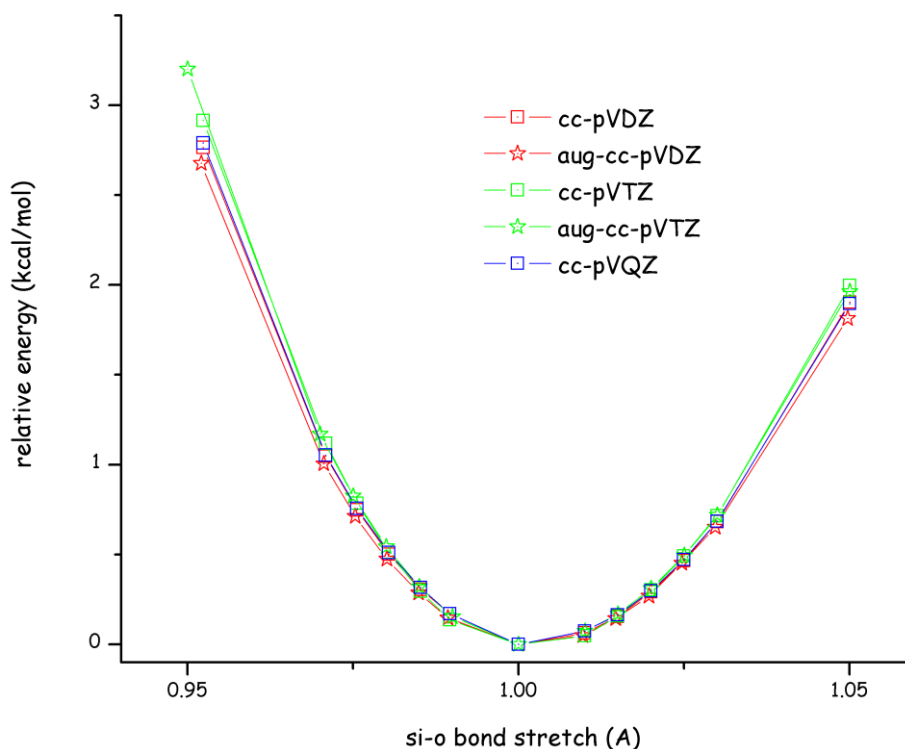
σχήμα 185: μεταβολή δίεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2



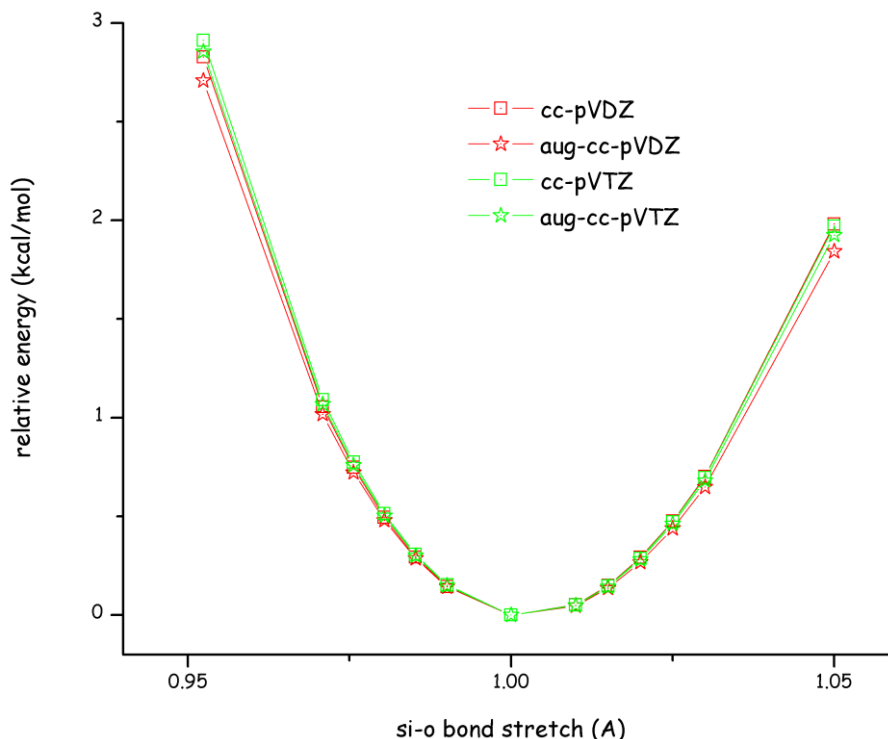
σχήμα 186: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug- cc-pVTZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP



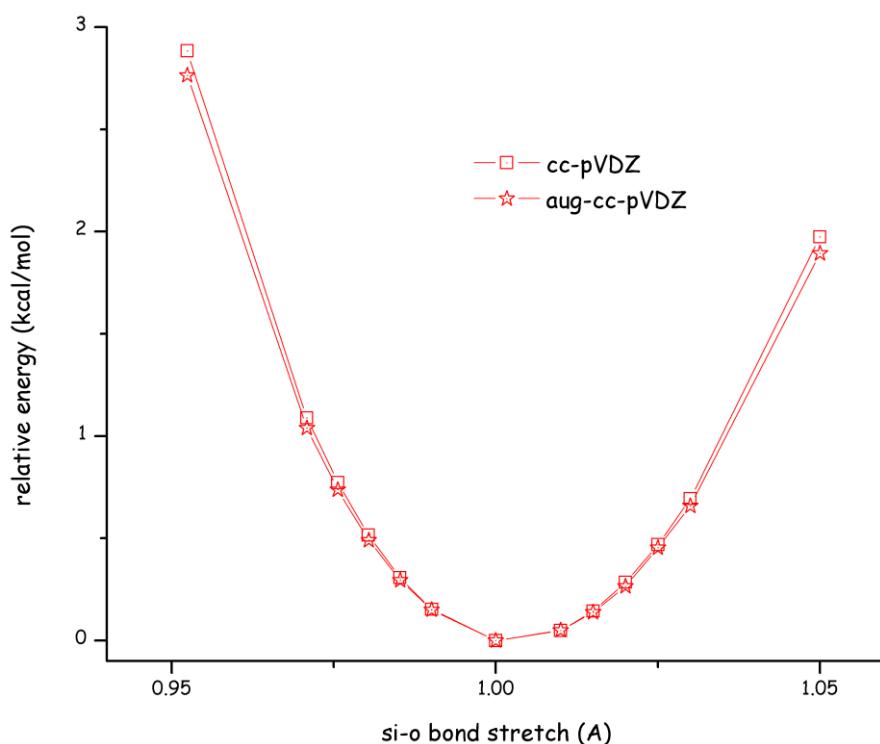
σχήμα 187: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



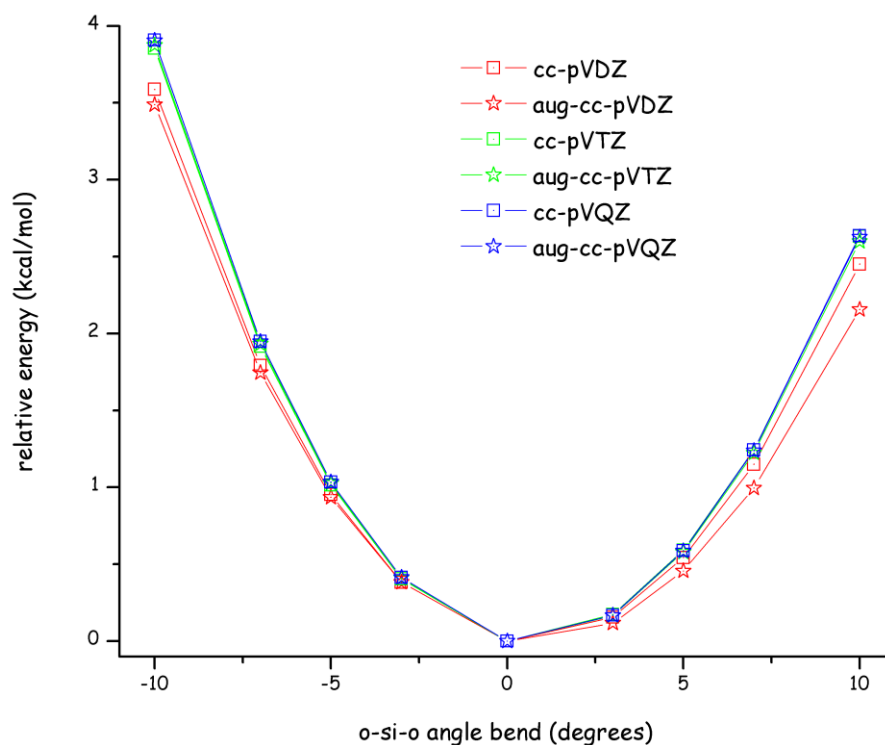
σχήμα 188: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



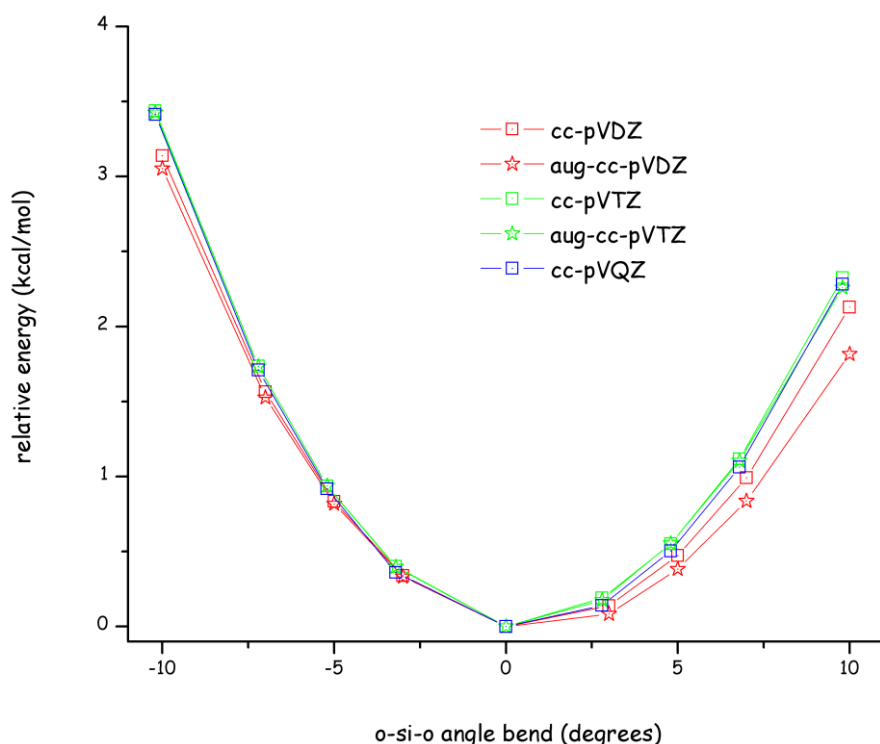
σχήμα 189: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



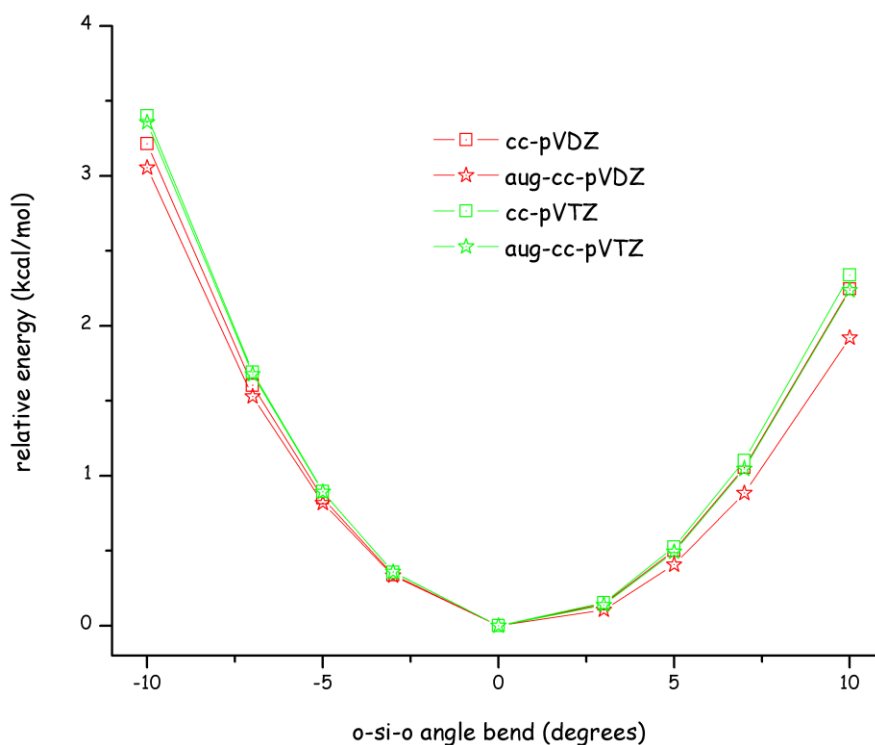
σχήμα 190: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



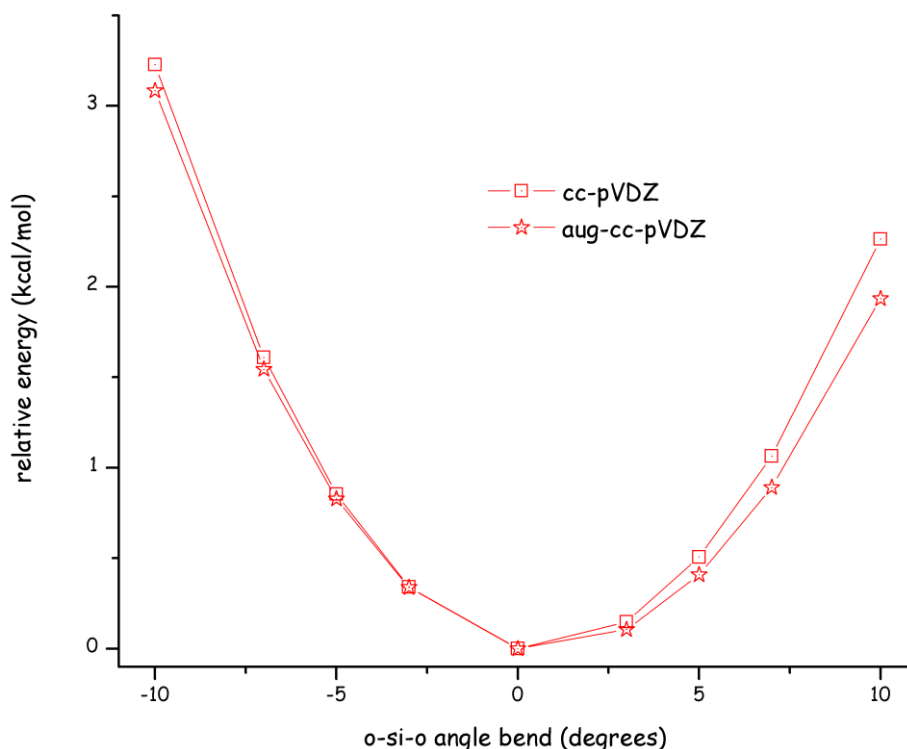
σχήμα 191: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



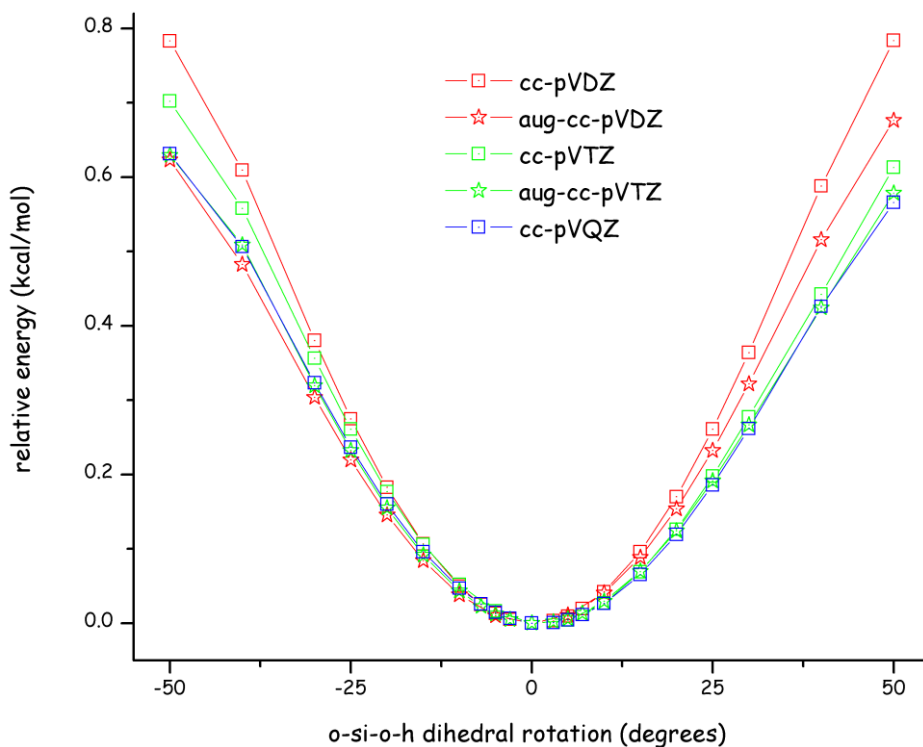
σχήμα 192: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



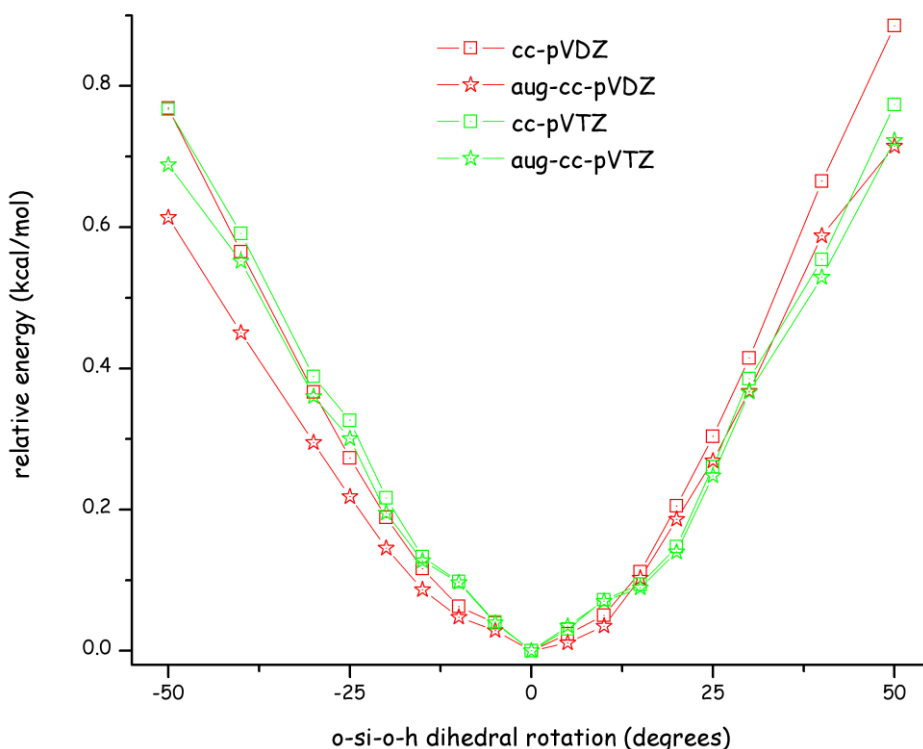
σχήμα 193: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



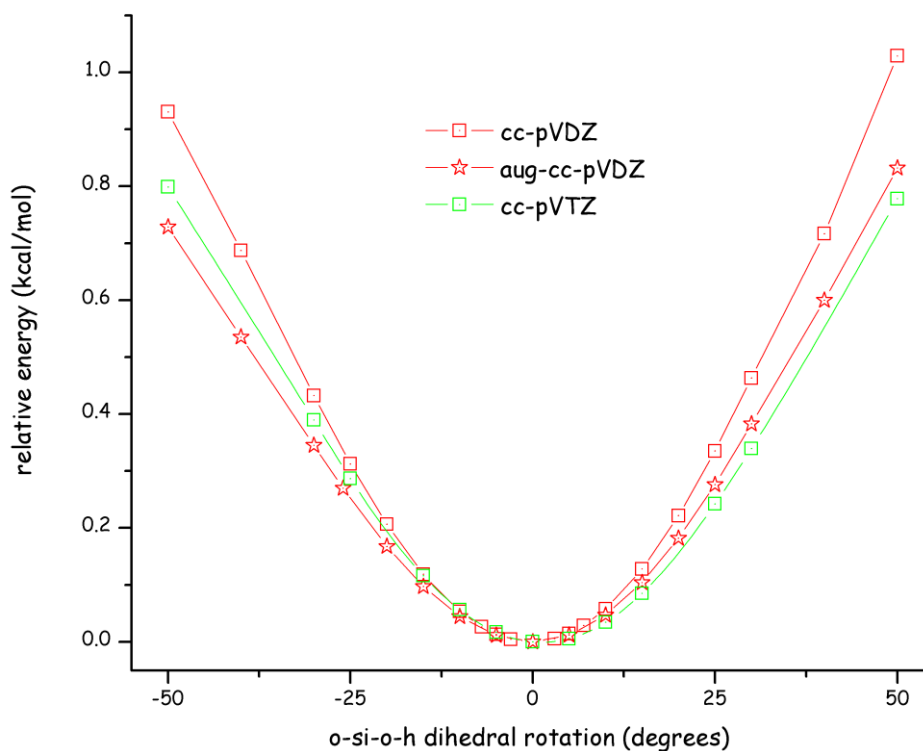
σχήμα 194: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



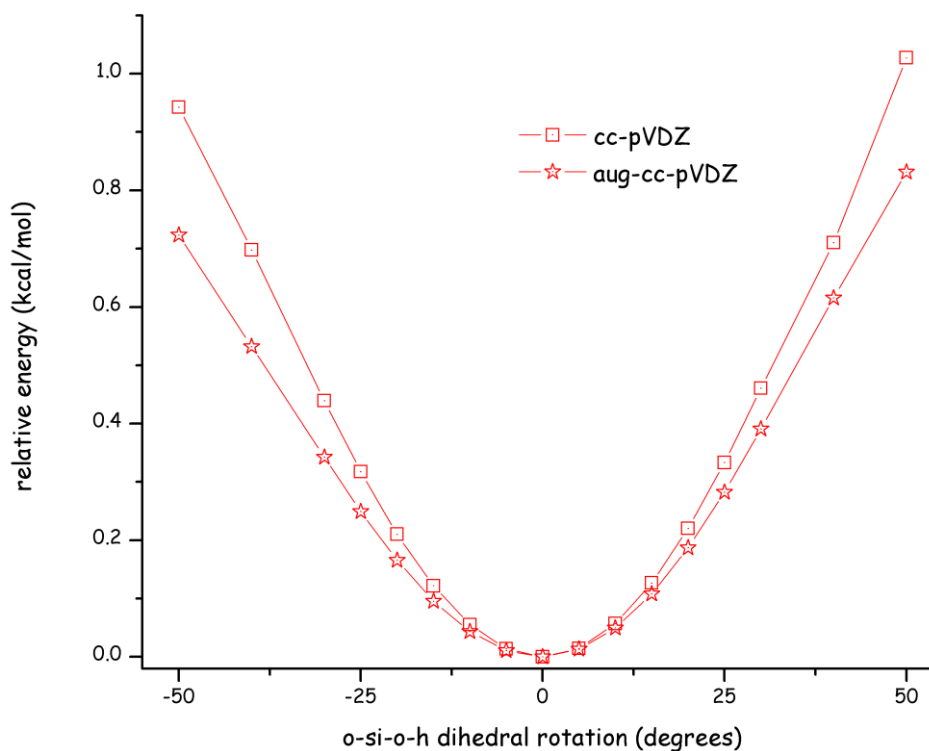
σχήμα 195: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



σχήμα 196: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



σχήμα 197: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις



σχήμα 198: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.3218	8	0.6419
9	0.3294	9	0.6528
10	0.3327	10	0.6576
11	0.3343	11	0.6598
12	0.3352	12	0.6610
13	0.3356	13	0.6616
∞	0.3365	∞	0.6628
full core MP2/ cc-pVDZ		full core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.5881	8	0.8315
9	0.5974	9	0.8421
10	0.6015	10	0.8467
11	0.6035	11	0.8489
12	0.6045	12	0.8500
13	0.6050	13	0.8506
∞	0.6059	∞	0.8516
full core MP2/ cc-pVTZ		full core MP2/ aug - cc-pVTZ	

πίνακας 81: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.3183	8	0.6407
9	0.3258	9	0.6516
10	0.3291	10	0.6564
11	0.3307	11	0.6586
12	0.3315	12	0.6598
13	0.3320	13	0.6604
∞	0.3329	∞	0.6615
frozen core MP2/ cc-pVDZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.5796	8	0.8151
9	0.5888	9	0.8257
10	0.5928	10	0.8302
11	0.5948	11	0.8324
12	0.5958	12	0.8335
13	0.5963	13	0.8341
∞	0.5972	∞	0.8351
frozen core MP2/ cc-pVTZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVTZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.7750	8	0.8751
9	0.7848	9	0.8856
10	0.7891	10	0.8901
11	0.7911	11	0.8922
12	0.7921	12	0.8933
13	0.7927	13	0.8939
∞	0.7936	∞	0.8948
frozen core MP2/ cc-pVQZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVQZ	

πίνακας 82: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVQZ.

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	1.3707	8	2.9885
9	1.3856	9	3.0118
10	1.3928	10	3.0231
11	1.3966	11	3.0290
12	1.3987	12	3.0323
13	1.4000	13	3.0342
∞	1.4024	∞	3.0382
full core MP2/ cc-pVDZ		full core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	2.0124	8	2.8479
9	2.0309	9	2.8697
10	2.0397	10	2.8800
11	2.0442	11	2.8852
12	2.0466	12	2.8881
13	2.0480	13	2.8897
∞	2.0505	∞	2.8927
full core MP2/ cc-pVTZ		full core MP2/ aug - cc-pVTZ	

πίνακας 83: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	1.3908	8	2.9572
9	1.4057	9	2.9803
10	1.4130	10	2.9915
11	1.4168	11	2.9973
12	1.4189	12	3.0005
13	1.4202	13	3.0024
∞	1.4227	∞	3.0064
frozen core MP2/ cc-pVDZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	2.0096	8	2.7090
9	2.0280	9	2.7304
10	2.0367	10	2.7404
11	2.0412	11	2.7455
12	2.0436	12	2.7483
13	2.0450	13	2.7498
∞	2.0474	∞	2.7526
frozen core MP2/ cc-pVTZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVTZ	

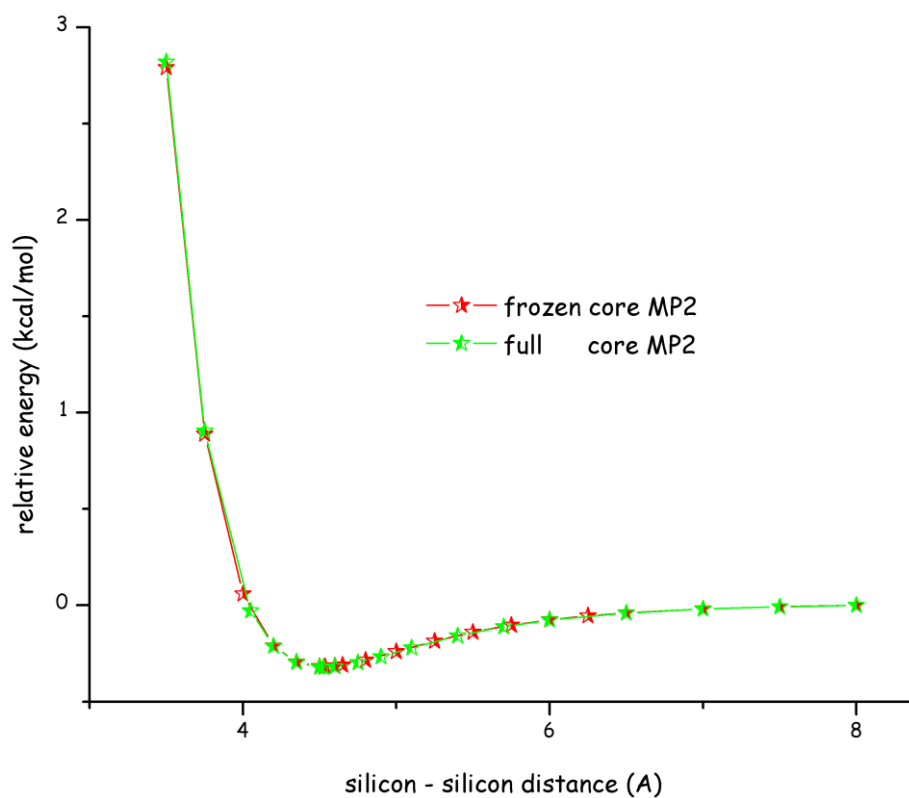
πίνακας 84: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.7672	8	1.4077
9	0.7762	9	1.4206
10	0.7805	10	1.4267
11	0.7827	11	1.4298
12	0.7839	12	1.4315
13	0.7846	13	1.4325
∞	0.7858	∞	1.4341
full core MP2/ cc-pVDZ		full core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	1.1723	8	1.5374
9	1.1831	9	1.5491
10	1.1882	10	1.5545
11	1.1908	11	1.5573
12	1.1922	12	1.5588
13	1.1930	13	1.5596
∞	1.1944	∞	1.5611
full core MP2/ cc-pVTZ		full core MP2/ aug - cc-pVTZ	

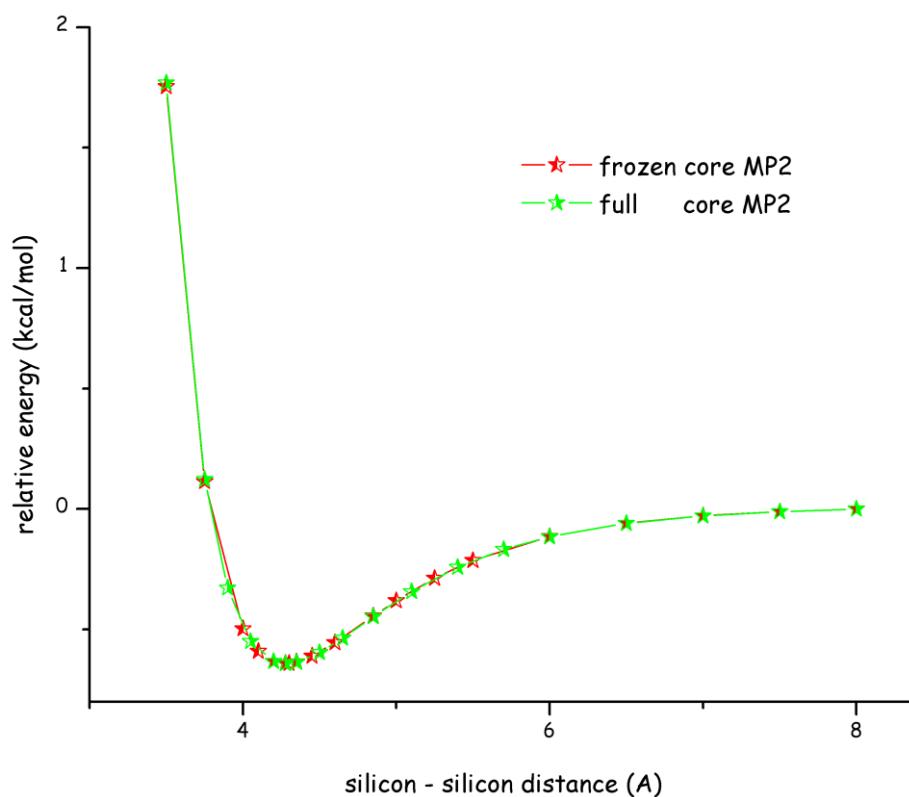
πίνακας 85: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.

r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	0.7650	8	1.4110
9	0.7737	9	1.4241
10	0.7778	10	1.4303
11	0.7800	11	1.4334
12	0.7812	12	1.4351
13	0.7819	13	1.4361
∞	0.7831	∞	1.4377
Frozen core MP2/ cc-pVDZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVDZ	
r_{∞}	ϵ_0	r_{∞}	ϵ_0
8	1.1677	8	1.5428
9	1.1780	9	1.5546
10	1.1829	10	1.5601
11	1.1853	11	1.5629
12	1.1867	12	1.5644
13	1.1874	13	1.5652
∞	1.1888	∞	1.5657
frozen core MP2/ cc-pVTZ		frozen core MP2/ aug - cc-pVTZ	

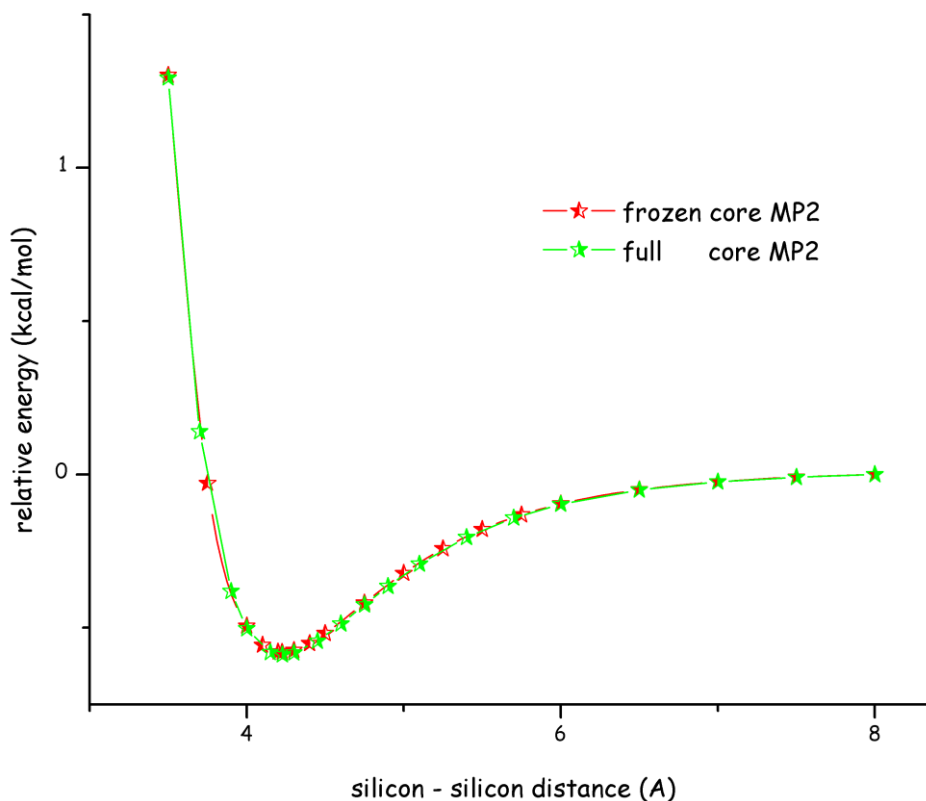
πίνακας 86: επίδραση της απόστασης r_{∞} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.



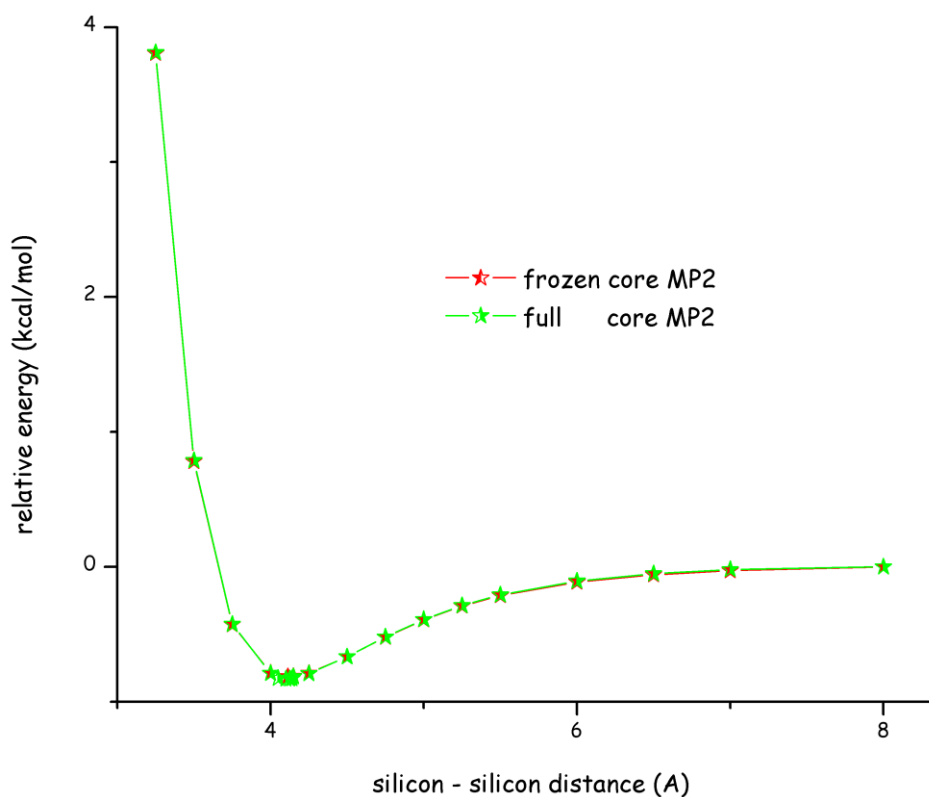
σχήμα 199: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ



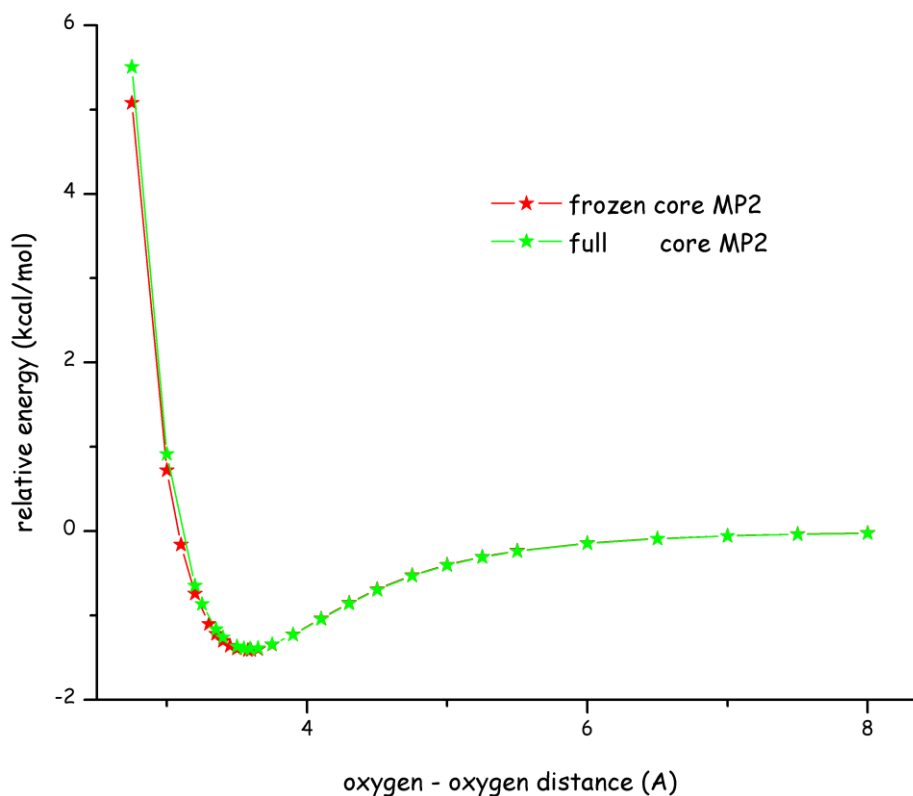
σχήμα 200: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ



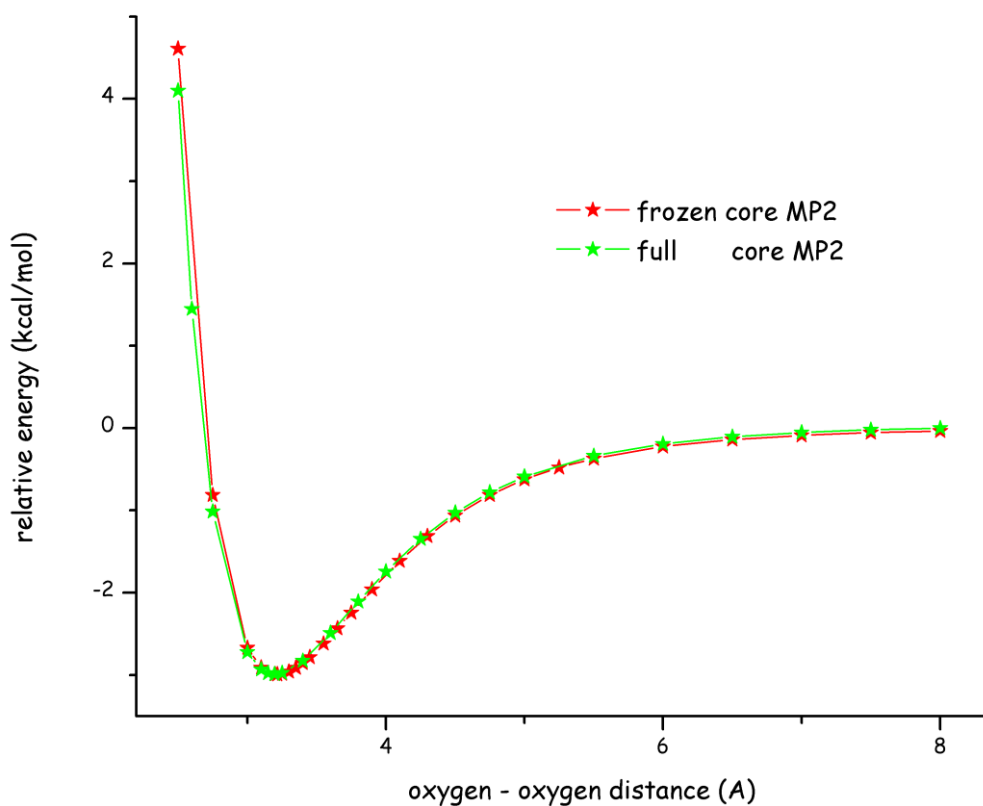
σχήμα 201: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ



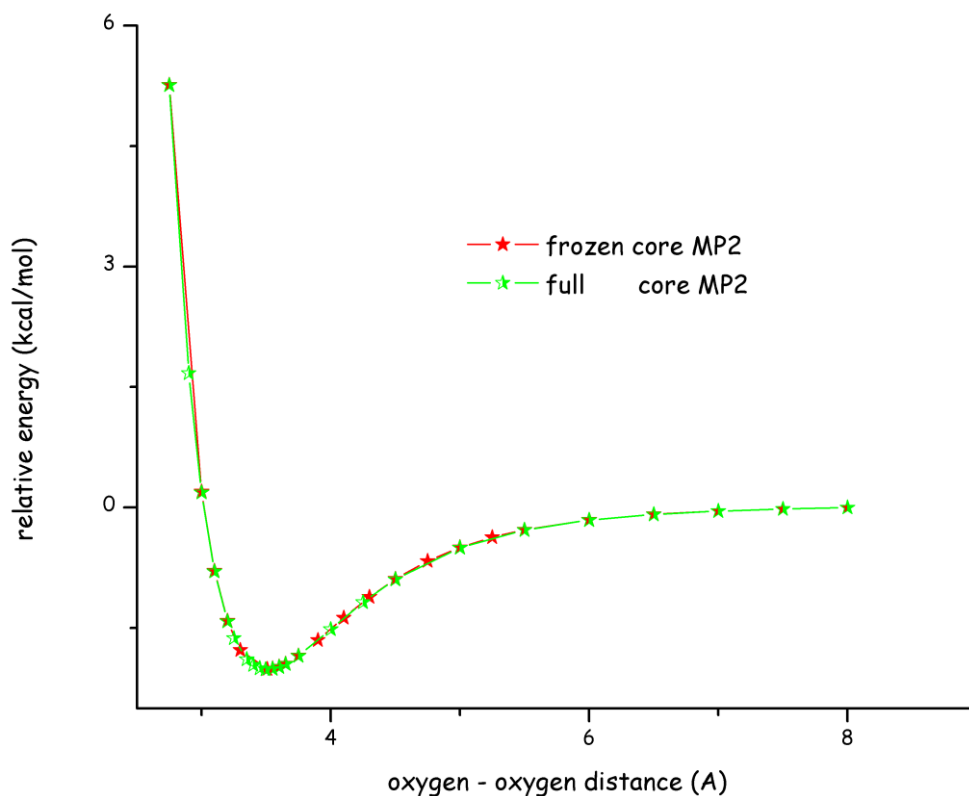
σχήμα 202: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ



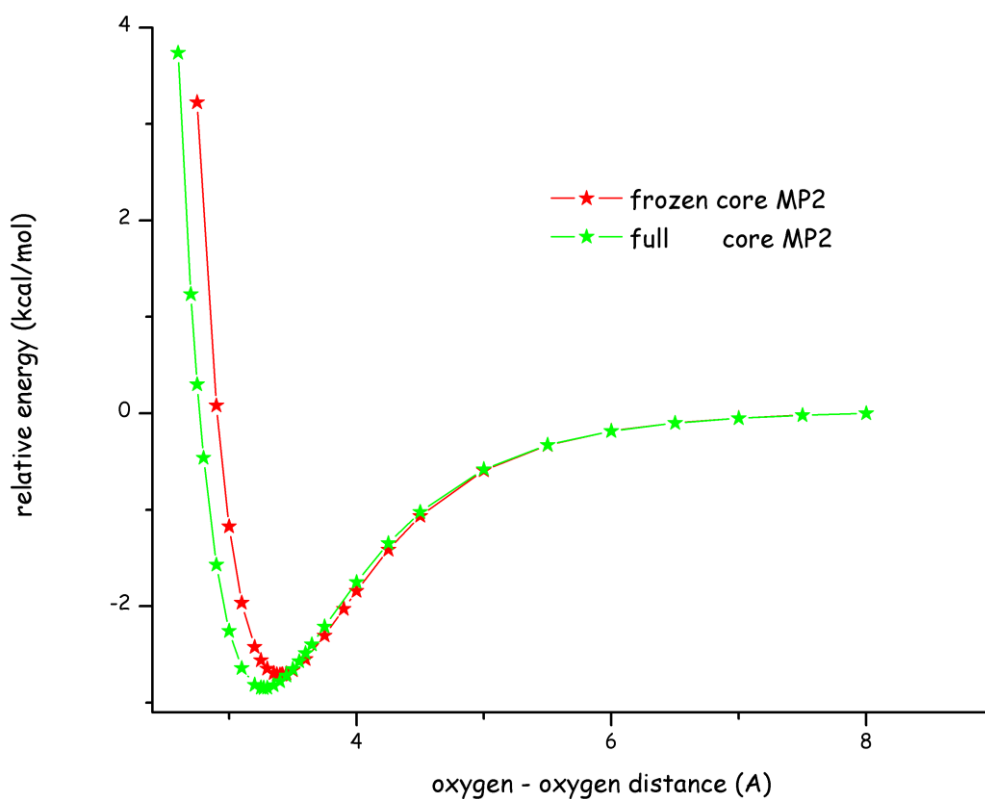
σχήμα 203: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ



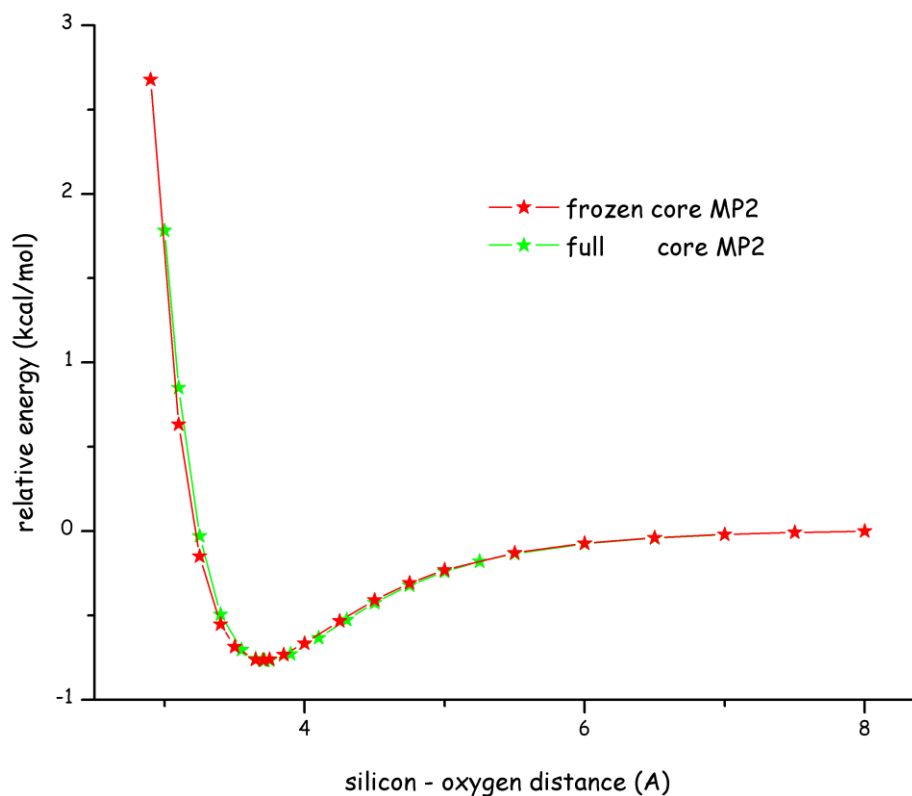
σχήμα 204: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ



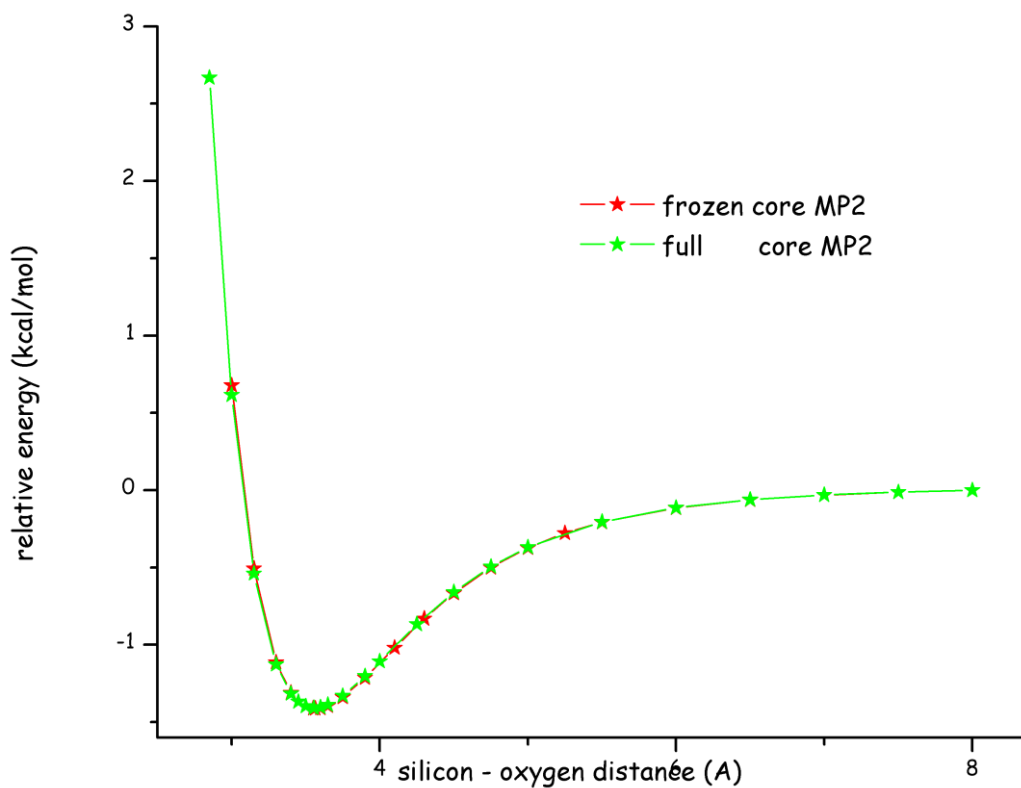
σχήμα 205: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ



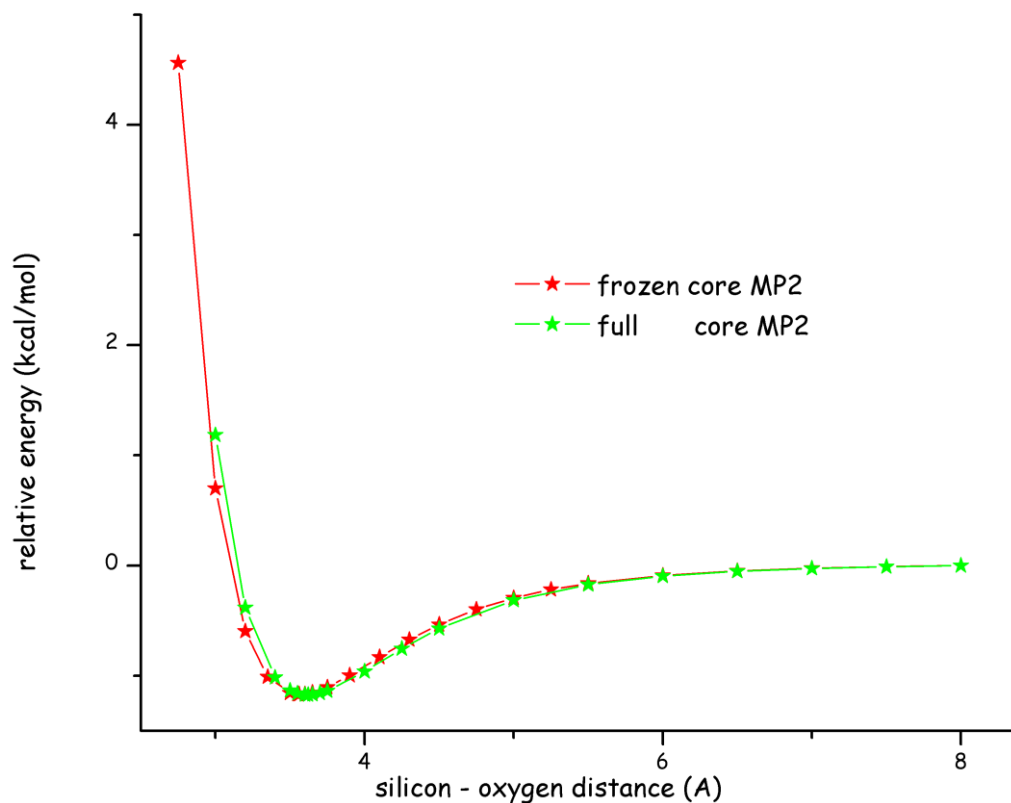
σχήμα 206: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ



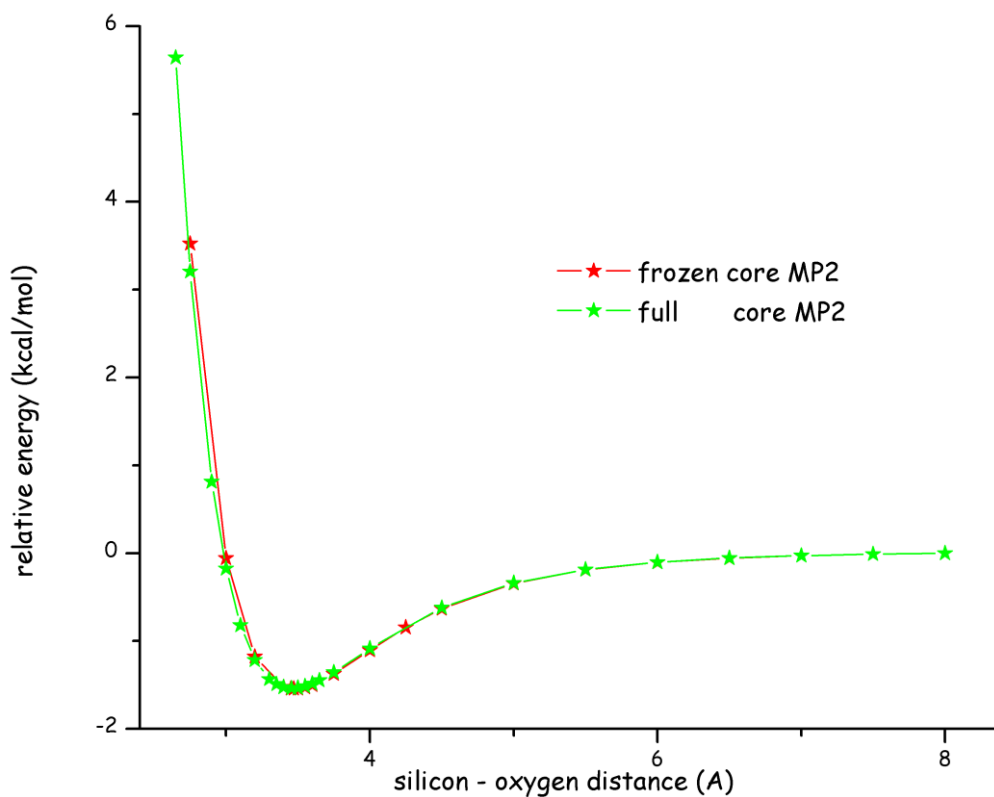
σχήμα 207: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ



σχήμα 208: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ



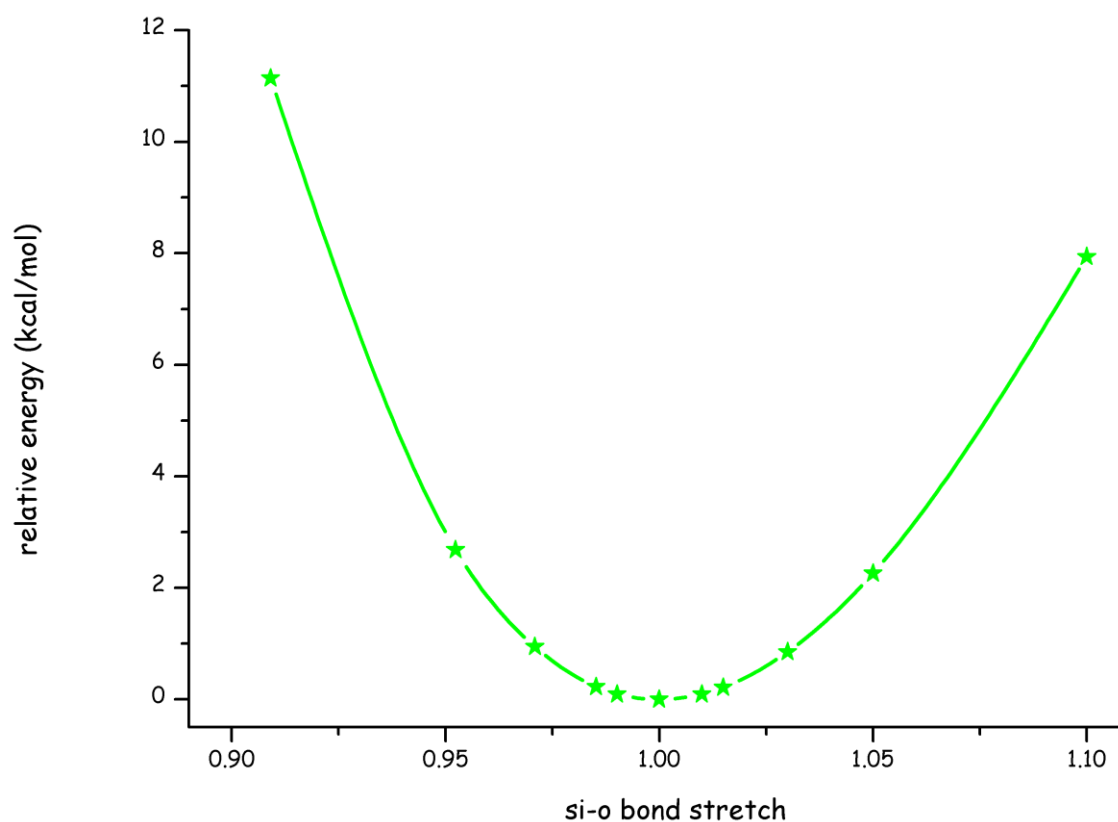
σχήμα 209: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ



σχήμα 210: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ

Η έκταση δεσμού στην πολλαπλή τετραεδρική δομή δεν διερευνήθηκε μαζί με τις υπόλοιπες δεσμικές αλληλεπιδράσεις αλλά εντάχθηκε στη μελέτη μας μετά από ανάγκη που προέκυψε όταν, κατά τη διάρκεια της εσωτερικής επικύρωσης του δυναμικού, η απουσία σχετικού όρου επέτρεπε στην πολλαπλή τετραεδρική δομή να καταρρεύσει προς το κέντρο.

Οι σχετικοί υπολογισμοί έγιναν στο ίδιο (τελικό) επίπεδο με τους λοιπούς υπολογισμούς δηλ. στο επίπεδο της θεωρίας διαταραχών με περιορισμένα τροχιακά με το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Το εύρος της έκτασης/ συμπίεσης που μελετήθηκε είναι [0,10%]³⁰. Η αλληλεπίδραση είναι ελαφρώς αναρμονική όπως φαίνεται στο σχήμα 211.

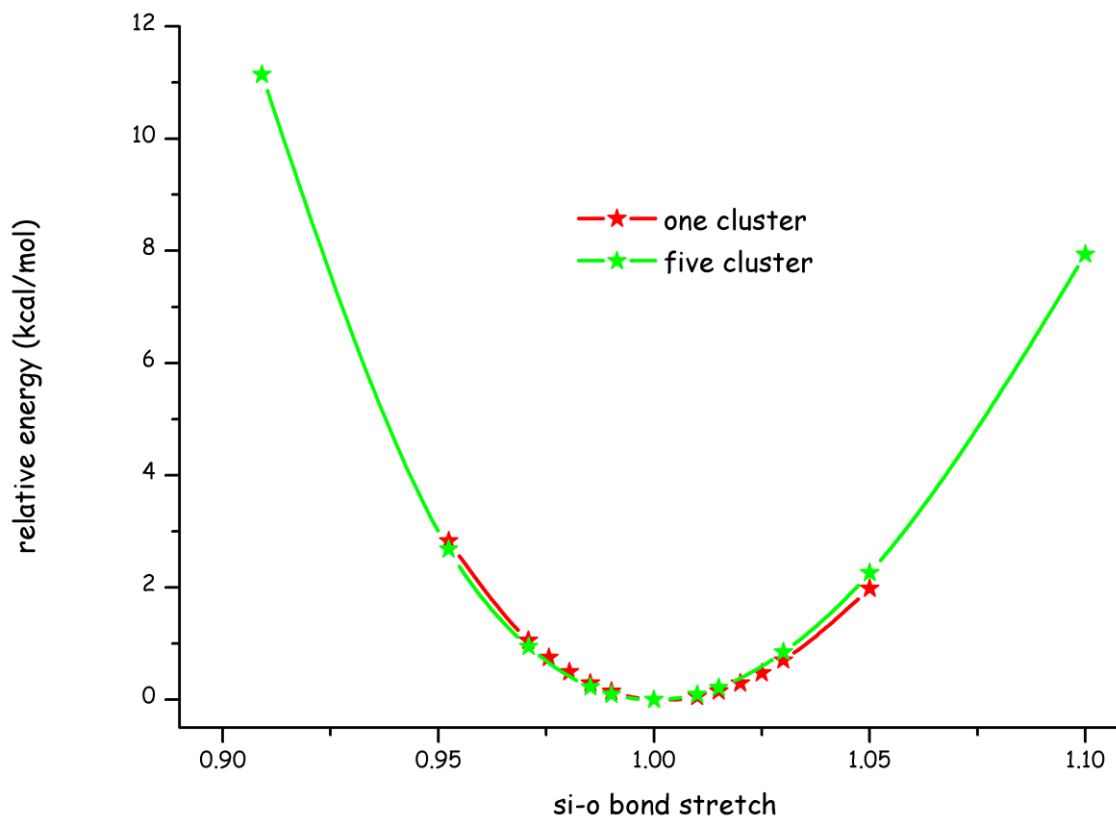


σχήμα 211: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο frozen core MP2.

επίδραση του μεγέθους της δομής στην καμπύλη αλληλεπίδρασης

Η αλληλεπίδραση αυτή δεν επηρεάζεται από το μέγεθος της δομής όπως φαίνεται και στο σχήμα 212

³⁰ Για λόγους κοινής απεικόνισης, η έκταση/συμπίεση εκφράζεται ως $\frac{\text{μήκος δεσμού}}{\text{μήκος δεσμού ισοροπίας}}$



σχήμα 212: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2.

Η αλληλεπίδραση αυτή, στην περιγραφή της από την πολλαπλή τετραεδρική δομή, είναι ελαφρώς αναρμονική. Εάν γράψουμε το πολυωνυμικό δυναμικό στην πλέον γενική του μορφή:

$$V = \sum_n k_{ij}^n (r_{ij} - r_o)^n$$

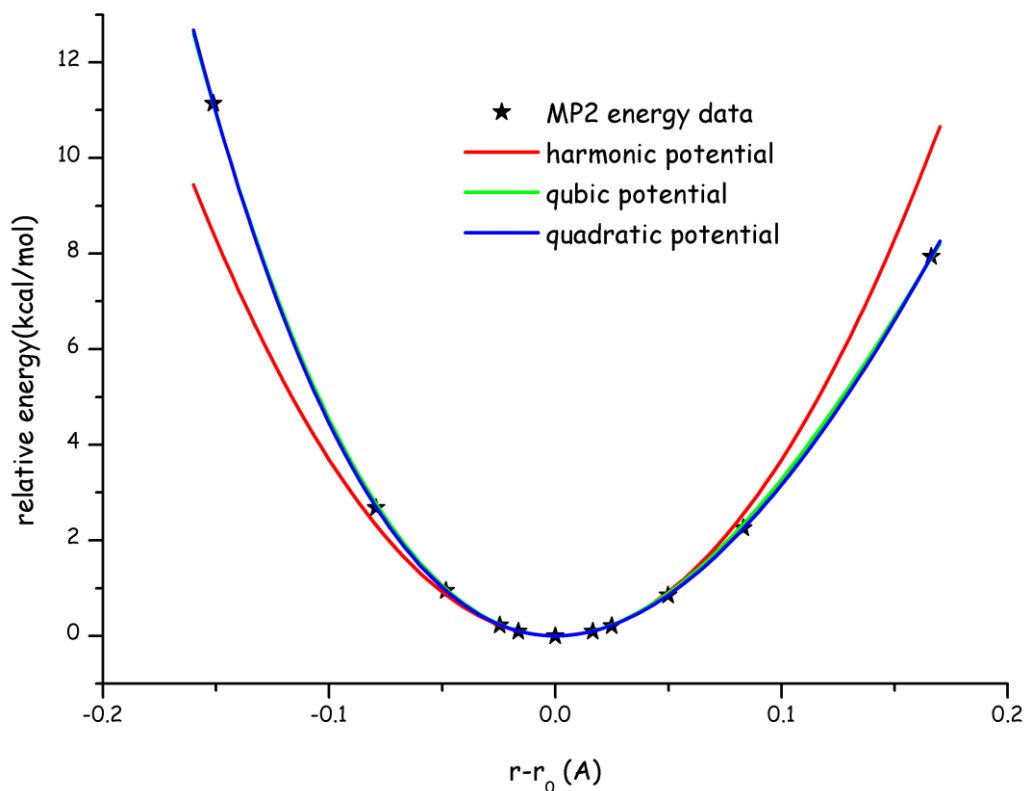
η τιμή ισορροπίας είναι $r_o = 1.6626 \text{ \AA}$ και οι συντελεστές k_{sio}^n παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

n_{\max}	k_{sio}^2	k_{sio}^3	k_{sio}^4
2	368.7879		
3	391.1038	-630.1356	
4	372.8965	-642.8126	768.2716

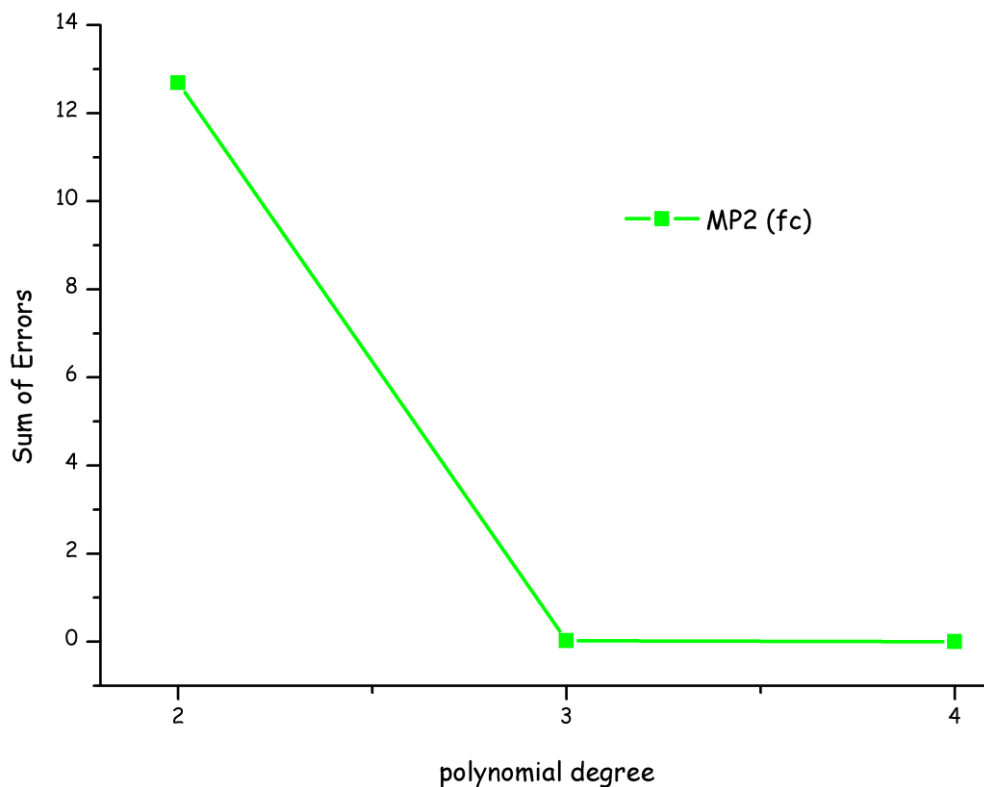
πίνακας 87: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο fcMP2/cc-pVDZ.

Στο σχήμα 213 παρουσιάζονται τα σχετικά «πειραματικά σημεία» καθώς και οι καμπύλες που προσδιορίζονται από τους συντελεστές του ανωτέρω πίνακα. Η οπτική επισκόπηση είναι ικανή να υποδείξει πως το αρμονικό δυναμικό παρουσιάζει συμπεριφορά που αποκλίνει από τα

«πειραματικά σημεία» για μεταβολή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου μεγαλύτερη του 0.05 Å.



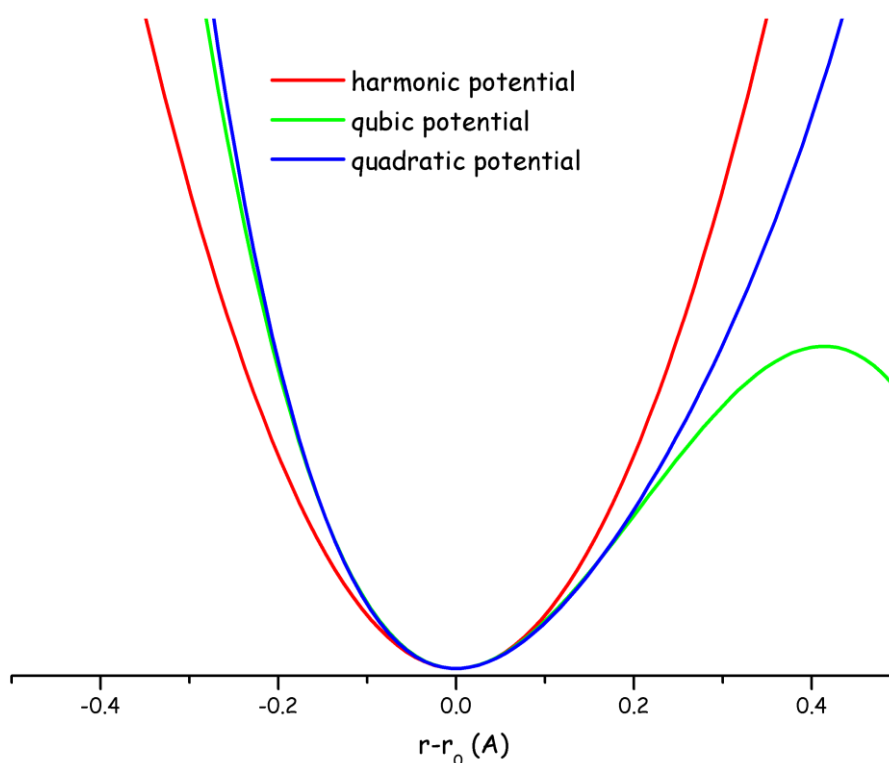
σχήμα 213: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 4. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.



σχήμα 214: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στο σχήμα 214 παρουσιάζεται η μεταβολή του αθροίσματος των τετραγωνικών αποκλίσεων $\sum(E_{\text{calculated}} - E_{\text{potential}})^2$ με την μαθηματική μορφή της καμπύλης. Παρατηρούμε πως με βάση αυτό το κριτήριο το πολυώνυμο τέταρτου βαθμού περιγράφει με τον καλύτερο τρόπο την καμπύλη. Η μεταβολή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στις παραπάνω καμπύλες καλύπτει εύρος [-0.15 Å, 0.15 Å]. Εξίσου σημαντικό με την ικανοποιητική περιγραφή των «πειραματικών» σημείων, είναι η συμπεριφορά της καμπύλης εκτός του αναφερόμενου εύρους.

Στο σχήμα 215 παρουσιάζονται τα πολυωνυμικά δυναμικά για εύρος μεταβολής του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου [-0.5 Å, 0.5 Å]. Παρατηρούμε πως η αποκλίνουσα συμπεριφορά του πολυώνυμου τρίτου βαθμού μεγεθύνεται αυξανόμενης της γωνίας και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης.



σχήμα 215: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-0.5 \text{ \AA}, 0.5 \text{ \AA}]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.

Στον πίνακα 88 παρατίθενται οι βαθμοί του πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνονται κατάλληλοι για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου με βάση τα κριτήρια (οπτικά, ποσοτικό) που περιγράψαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο

		MP2
Οπτική επισκόπηση	προσδιορισμένα σημεία	3 ^{ου} και 4 ^{ου} βαθμού
	εύρος μεταβολής της αλληλεπίδρασης	4 ^{ου} βαθμού
	Ποσοτική επισκόπηση	2 ^{ου} >3 ^{ου} ≈ 4 ^{ου}

πίνακας 88: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τη μέθοδο MP2.

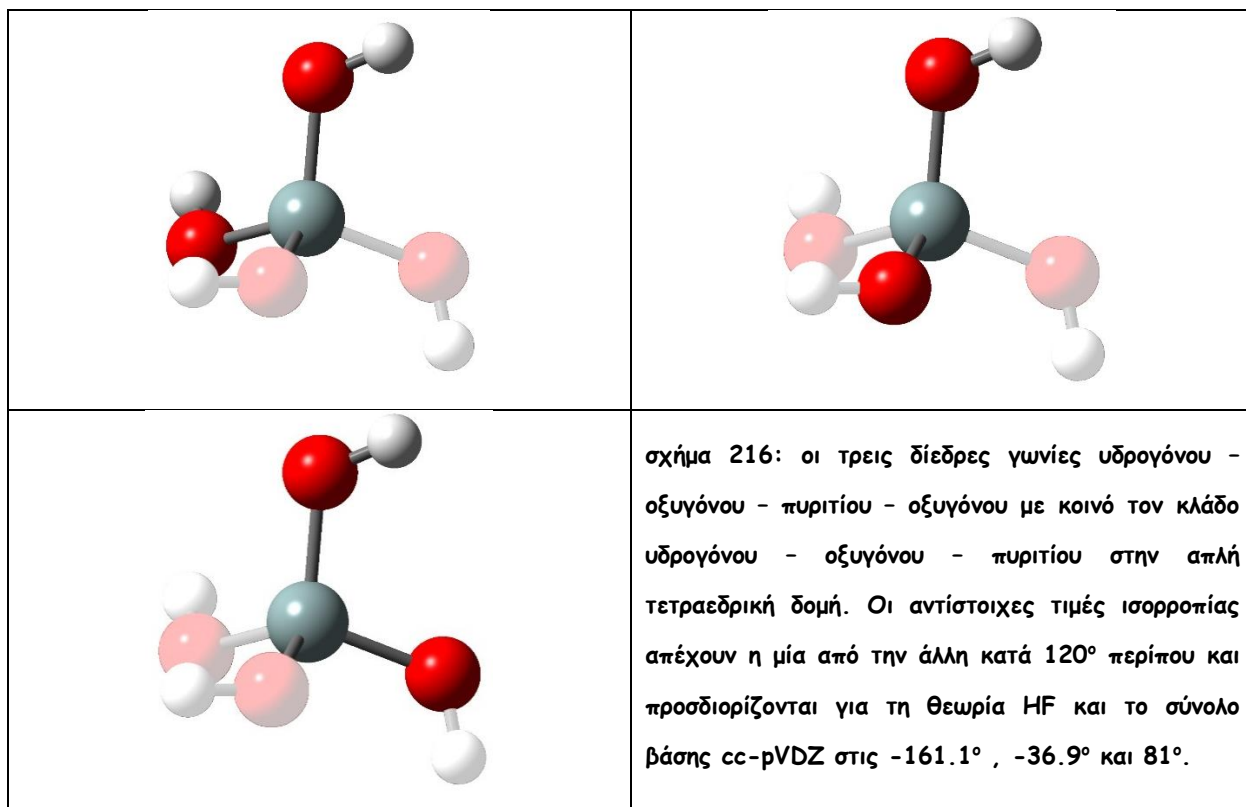
Στην αλληλεπίδραση αυτή συνδυάζοντας τα δύο οπτικά κριτήρια περιοριζόμαστε στο πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού. Η επιλογή αυτή ισχυροποιείται και από το ποσοτικό κριτήριο. Συνεπώς, για την αλληλεπίδραση έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου θα επιλέξουμε το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού.

Η αλληλεπίδραση στρέψης της γωνίας πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου μελετήθηκε διεξοδικά σε προηγούμενο κεφάλαιο. Παρόλο που η μελέτη της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας με τη μεταβολή της δίδρης γωνίας έγινε σε όλο το δυνατό εύρος της γωνίας (-180° , 180°) οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί μας δεν μπόρεσαν να εντοπίσουν τα τρία ελάχιστα που εμφανίζονται στην κατανομή των δίδρων γωνιών στο α -quartz, από τη μορφή των οποίων γίνεται προφανές ότι απαιτείται η χρήση ενός περιοδικού δυναμικού με τρεις κορυφές.

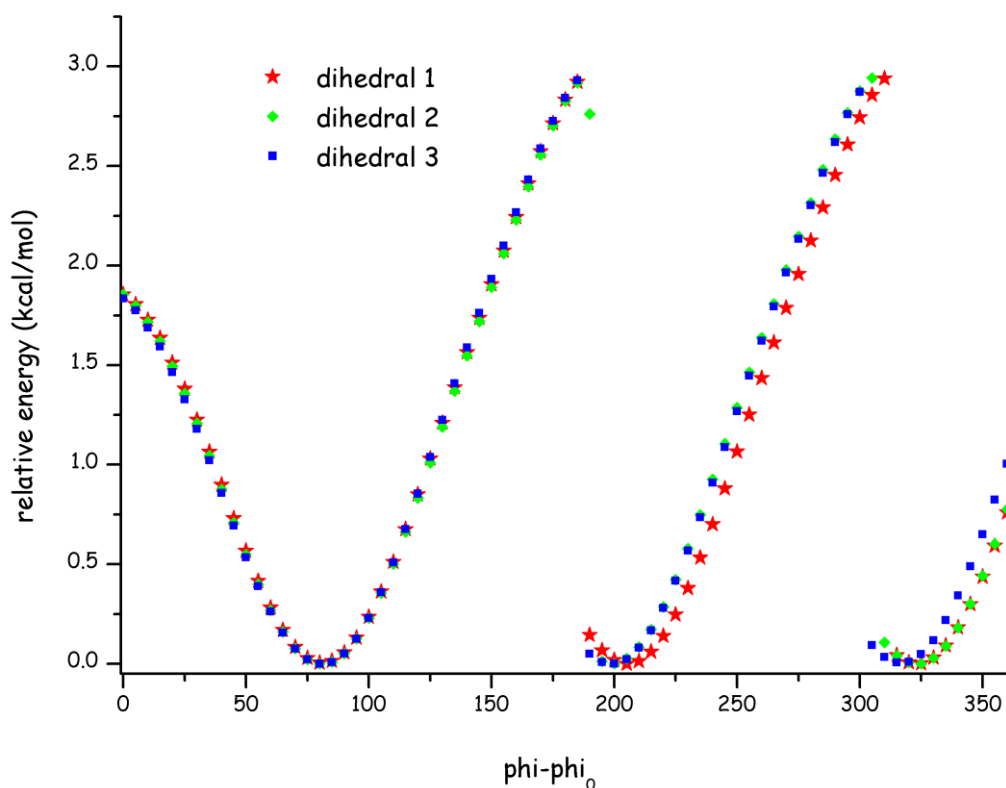
Για το λόγο αυτό, προχωράμε στη μελέτη της μεταβολής της ενέργειας γύρω από τις τρεις δίδρες γωνίες πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου που ορίζονται από ένα εξωτερικό τετράεδρο προς το εσωτερικό.

η δίδρη γωνία στην απλή τετραεδρική δομή

Στην απλή τετραεδρική δομή, η δίδρη γωνία που εξετάζεται είναι (ελλείπει άλλων τετραέδρων) η γωνία υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου. Ξεκινώντας από έναν (οποιοδήποτε) κλάδο (υδρογόνο - οξυγόνο - πυρίτιο) του τετραέδρου οι σχετικές δίδρες γωνίες είναι τρεις. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τρεις γωνίες μαζί με τις σχετικές τιμές ισορροπίας τους.



Δεδομένης της ευκολίας περιστροφής των δεσμών πυριτίου - οξυγόνου, η μελέτη της μεταβολής της ενέργειας με τη μεταβολή των γωνιών αυτών με συνεχή τρόπο είναι εφικτή σε εύρος μεταβολής $[0^\circ, 360^\circ]$. Οι τρεις καμπύλες είναι σχεδόν πανομοιότυπες.

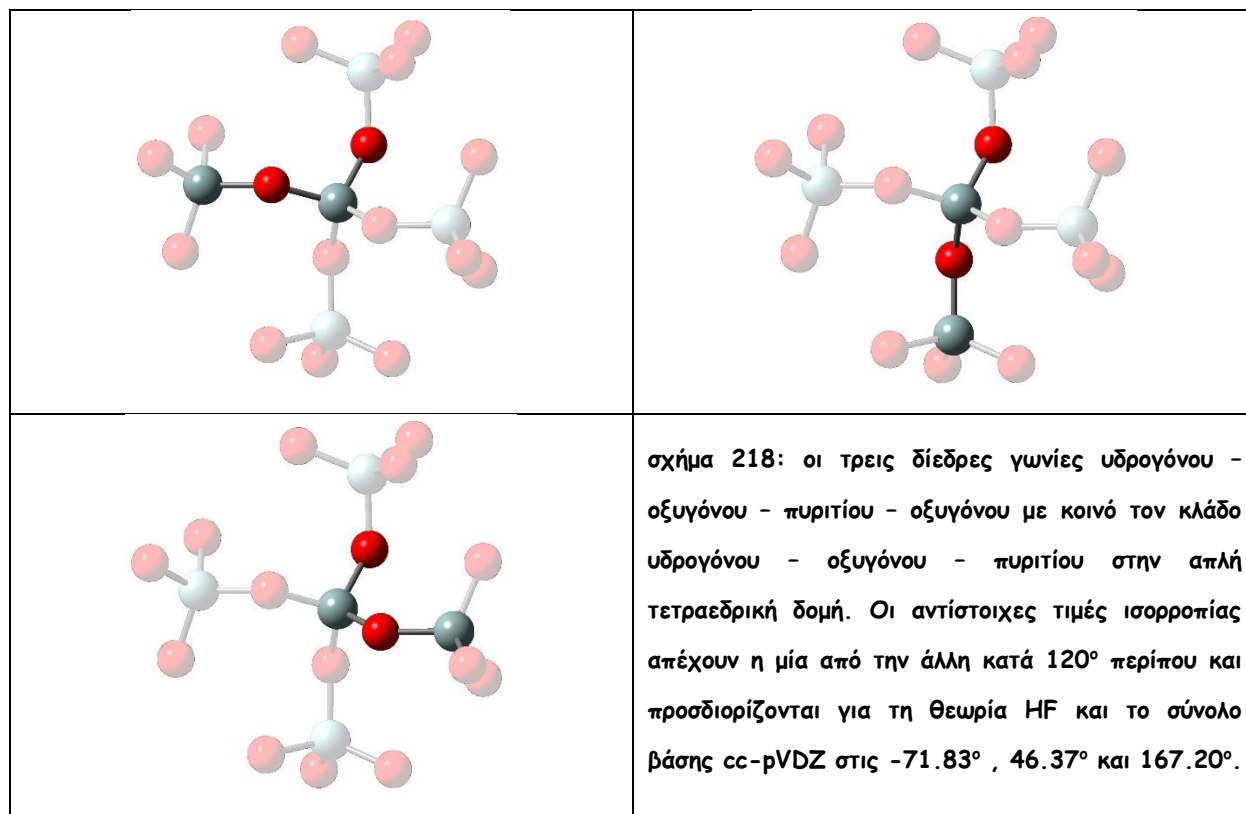


σχήμα 217: μεταβολή της ενέργειας με τη μεταβολή της απόκλισης από την τιμή ισορροπίας για τις τρεις δίδεδες γωνίες στην απλή τετραεδρική δομή. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει στο επίπεδο της θεωρίας HF με το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Η εικόνα δεν διαφοροποιείται ένα οι υπολογισμοί γίνουν στο επίπεδο DFT/B3LYP ή θεωρίας διαταραχών 2ας τάξης με περιορισμένα ή πλήρη τροχιακά.

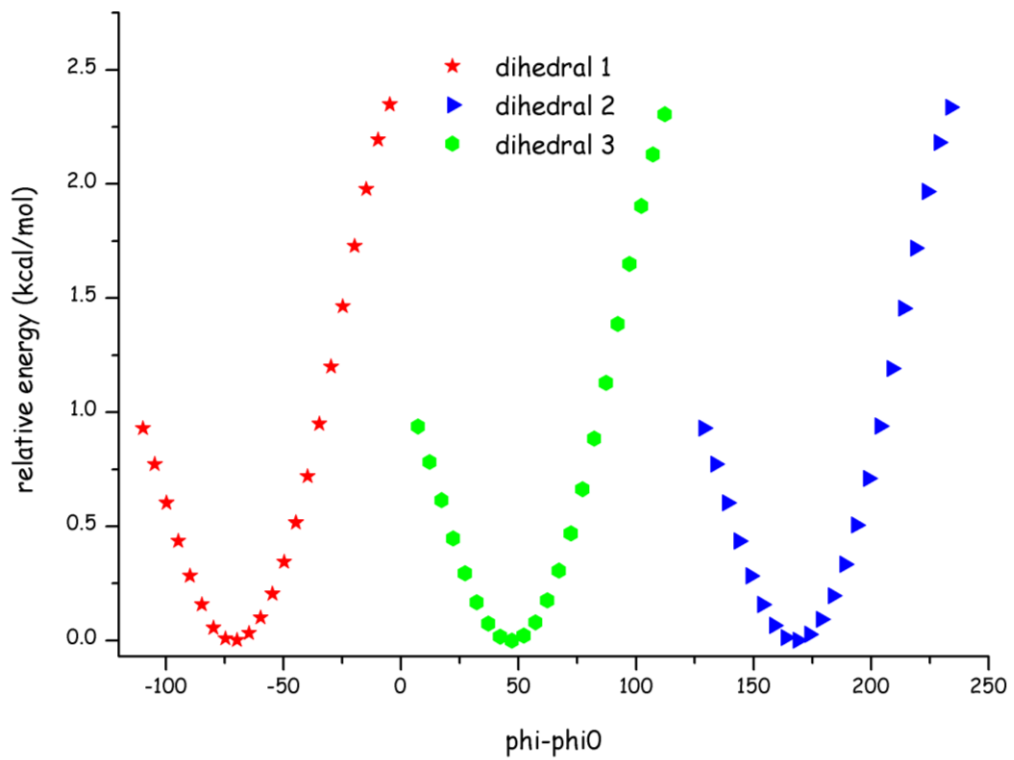
Από το σχήμα 217 είναι εμφανές ότι η αλληλεπίδραση στρέψης της γωνίας υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου είναι αρμονική με τρία ελάχιστα τα οποία εντοπίζονται γύρω από τις τιμές ισορροπίας των τριών δίδεδρων γωνιών.

η δίδεδη γωνία στην πολλαπλή τετραεδρική δομή

Στην πολλαπλή τετραεδρική δομή, μελετάμε αντίστοιχα τη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπου το (πρώτο) οξυγόνο γεφυρώνει το εσωτερικό τετράεδρο με ένα εξωτερικό ενώ το (δεύτερο) οξυγόνο ανήκει σε ένα από τα εξωτερικά τετράεδρα. Όπως και στο απλό τετράεδρο, ξεκινώντας από ένα κλάδο οξυγόνου - πυριτίου οι δυνατές δίδεδες γωνίες είναι τρεις. Η ύπαρξη τεσσάρων περιφερειακών τετραέδρων σημαίνει ότι έχουμε 4 διαφορετικούς τέτοιους σχηματισμούς.



Στη δομή αυτή δεν είναι ιδιαίτερα εύκολη η περιστροφή των εξωτερικών τετραέδρων ως προς τα εσωτερικά. Συνεπώς η μελέτη της μεταβολής της ενέργειας με τη μεταβολή της γωνίας αυτής δεν είναι ιδιαίτερα εύκολη. Δεδομένης της δυσκολίας περιστροφής των δεσμών πυριτίου - οξυγόνου, η μελέτη της μεταβολής της ενέργειας με τη μεταβολή των γωνιών αυτών με συνεχή τρόπο είναι εφικτή σε μικρό εύρος μεταβολής $[-40^\circ, 65^\circ]$ γύρω από την τιμή ισορροπίας. Οι τρεις καμπύλες είναι σχεδόν πανομοιότυπες. Από τις καμπύλες αυτές είναι εμφανές ότι δεν είναι δυνατόν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς να προσδιορίσουμε την αλληλεπίδραση στρέψης της γωνίας πυριτίου- οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου ως αρμονική με τρία ελάχιστα τα οποία να εντοπίζονται γύρω από τις τιμές ισορροπίας των τριών διεδρων γωνιών.



σχήμα 219: μεταβολή της ενέργειας με τη μεταβολή της απόκλισης από την τιμή ισοροπίας για τις τρεις δίδεδες γωνίες στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει στο επίπεδο της θεωρίας HF με το σύνολο βάσης cc-pVDZ.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

πίνακας 1: οπτικές και φυσικές ιδιότητες των δομών της silica	11
πίνακας 2: ενδεικτικά δυναμικά που αναπτύχθηκαν από το 1987 μέχρι σήμερα καθώς και ο αριθμός των αναφορών που έχουν λάβει έως το τέλος του 2016	19
πίνακας 3: μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων της πολλαπλής τετραεδρική δομή με την προσθήκη διάχυτων συναρτήσεων βάσης στο σύνολο διπλού ζήτα cc-pVDZ για μία σειρά από μεθόδους.....	52
πίνακας 4: μεταβολή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με την αύξηση του μεγέθους της δομής για τα σύνολα βάσης cc-pVDZ και aug-cc-pVDZ και μία σειρά από μεθόδους.....	53
πίνακας 5: μήκος δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF και το σύνολο βάσης cc-pVDZ.....	54
πίνακας 6: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικό για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	80
πίνακας 7: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	83
πίνακας 8: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.	86
πίνακας 9: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	89
πίνακας 10: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	92
πίνακας 11: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	95
πίνακας 12: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	98
πίνακας 13: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	101
πίνακας 14: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	104
πίνακας 15: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.	110
πίνακας 16: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.	110
πίνακας 17: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης	

και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τις μεθόδους HF, DFT και MP2.	110
πίνακας 18: εκατοστιαία βελτίωση (μεταβολή) της υπολογιζόμενης τιμής του ϵ_0 για το σύνολο των αλληλεπιδράσεων με την αύξηση του ζήτα του συνόλου βάσης.....	127
πίνακας 19 : εκατοστιαία βελτίωση (μεταβολή) της υπολογιζόμενης τιμής του ϵ_0 για το σύνολο των αλληλεπιδράσεων με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης (αύξηση του αριθμού των συναρτήσεων).	127
πίνακας 20: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για την full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	141
πίνακας 21: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pnQZ και aug-cc-pVQZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	143
πίνακας 22: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για την full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	146
πίνακας 23: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	148
πίνακας 24: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	151
πίνακας 25: επίδραση της διόρθωσης BSSE στο βάθος του πηγαδιού ϵ_0 και την απόσταση ισορροπίας r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ. Ως r_∞ έχουν ληφθεί τα 8 A.....	153
πίνακας 26: συντελεστές για το δυναμικό Mie m -6 για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς στο επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.	167
πίνακας 27: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.....	168
πίνακας 28: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό α) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.	169
πίνακας 29: συντελεστές για το δυναμικό Mie m -6 για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.	170
πίνακας 30: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.	171
πίνακας 31: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό α) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.	172

πίνακας 32: συντελεστές για το δυναμικό $Mie\ m^{-6}$ για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.....	175
πίνακας 33: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.....	176
πίνακας 34: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με πλήρη τροχιακά.....	177
πίνακας 35: συντελεστές για το δυναμικό $Mie\ m^{-6}$ για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.....	179
πίνακας 36: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.....	180
πίνακας 37: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.....	181
πίνακας 38: συντελεστές για το δυναμικό $Mie\ m^{-6}$ για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.....	184
πίνακας 39: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.....	185
πίνακας 40: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.....	186
πίνακας 41: συντελεστές για το δυναμικό $Mie\ m^{-6}$ για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.....	189
πίνακας 42: συντελεστές για το δυναμικό Buckingham που προκύπτει από το αντίστοιχο δυναμικό Mie (εκθέτης m) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από υπολογισμούς σε επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ με περιορισμένα τροχιακά.....	190
πίνακας 43: συντελεστές για το δυναμικό Morse (σταθερό και μεταβλητό a) για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα ϵ_0 και r_0 που προέκυψαν από MP2/aug-cc-pVTZ υπολογισμούς με περιορισμένα τροχιακά.....	191
πίνακας 44 : μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (συναρτησιακή μορφή, παράμετροι, απόσταση αποκοπής)....	193
πίνακας 45: όρος κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.....	195
πίνακας 46: όρος κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.....	195

πίνακας 47: μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.	196
πίνακας 48: μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.	196
πίνακας 49: μη δεσμική αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.	196
πίνακας 50: όρος στρέψης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό σε μορφή πίνακα όπως προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS. Σημειώνεται ότι δεν είναι διαθέσιμη η πρώτη παράγωγος της ενέργειας στα ίδια σημεία.	197
πίνακας 51: όρος έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο LAMMPS.	198
πίνακας 52: σύγκριση μήκους δεσμού πυριτίου-οξυγόνου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Τα μήκη δεσμών είναι σε Å.....	199
πίνακας 53: σύγκριση γωνίας δεσμών οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.	199
πίνακας 54: σύγκριση γωνίας δεσμών πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.	200
πίνακας 55: σύγκριση δίδεδρων γωνιών οξυγόνου - πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου για τη δομή ισορροπίας των κβαντομηχανικών υπολογισμών και των υπολογισμών Μοριακής Μηχανικής. Οι γωνίες είναι σε μοίρες.	200
πίνακας 56: όρος έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.	212
πίνακας 57: όρος κάμψης γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.	212
πίνακας 58: όρος κάμψης γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου και χρησιμοποιείται στο OpenMM. - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.....	213
πίνακας 59: όρος στρέψης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι για την αρμονική συνάρτηση όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιείται στο OPENMM.....	214
πίνακας 60: μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις στο αρχικό δυναμικό και οι σχετικές παράμετροι όπως προσδιορίστηκαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και χρησιμοποιούνται στο OPENMM.	215
πίνακας 61: αντικειμενική συνάρτηση και απόκλιση των τιμών για τις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.	217
πίνακας 62: τιμές των παραμέτρων ϵ και σ πριν και μετά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης.....	220
πίνακας 63: αντικειμενική συνάρτηση για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μετά τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.....	222

πίνακας 64: τιμές των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων πριν και μετά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης για το σύνολο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.	224
πίνακας 65: Η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α -quartz ($300^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.....	225
πίνακας 66: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το α -quartz ($300^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές	226
πίνακας 67: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το α -quartz ($300^\circ C$, 1 Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές	226
πίνακας 68: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α -quartz ($300^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.....	232
πίνακας 69: η ειδική θερμότητα του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.	234
πίνακας 70: ο συντελεστής ισοβαρούς διαστολής του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.	234
πίνακας 71: ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας	235
πίνακας 72: μεταβολή της τιμής της πυκνότητας για τη δομή του α -quartz με τη μεταβολή των τιμών των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.	235
πίνακας 73 : μεταβολή της τιμής της πυκνότητας για τη δομή του α -quartz με τη μεταβολή των τιμών των παραμέτρων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων	236
πίνακας 74: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το α -quartz ($300^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.....	236
πίνακας 75: η ειδική θερμότητα του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας	237
πίνακας 76: ο συντελεστής ισοβαρούς διαστολής του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας	238
πίνακας 77: ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας του α -quartz όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας	238
πίνακας 78: ισόβαρη θερμοχωρητικότητα, συντελεστής ισοβαρούς διαστολής και συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας για απόσταση αποκοπής τα 10 \AA και σύγκρισή της με τα αντίστοιχα μεγέθη για το συντελεστής ισοβαρούς διαστολής όπως προσδιορίζεται από το δυναμικό μας.....	238
πίνακας 79: Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας που προσδιορίζονται για το β -quartz ($800^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.....	241
πίνακας 80: η πυκνότητα που προσδιορίζεται από το δυναμικό μας για το β -quartz ($800^\circ C$, 1 Atm) και σύγκρισή της με την αντίστοιχη πειραματική τιμή.....	241
πίνακας 81: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	261
πίνακας 82: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVQZ.....	262
πίνακας 83: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	263

πίνακας 84: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	263
πίνακας 85: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την μέθοδο full MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	264
πίνακας 86: επίδραση της απόστασης r_{infinity} στο βάθος ϵ_0 του πηγαδιού της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	264
πίνακας 87: συντελεστές των πολυωνυμικών δυναμικών για την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως προσδιορίστηκαν με βάση τις καμπύλες που προέκυψαν από υπολογισμούς στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο fcMP2/ cc-pVDZ.....	272
πίνακας 88: βαθμός πολυωνυμικού δυναμικού που κρίνεται κατάλληλος για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού πυριτίου - οξυγόνου με βάση τα κριτήρια της οπτικής επισκόπησης και σειρά προτίμησης με βάση το κριτήριο ποσοτικής επισκόπησης για τη μέθοδο MP2.	275

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

σχήμα 1: σύνδεση μεταξύ πειράματος, θεωρίας και προσομοίωσης	1
σχήμα 2: κρυσταλλική δομή των α- και β- quartz	8
σχήμα 3: κρυσταλλική δομή των α- και β- tridymite	9
σχήμα 4: κρυσταλλική δομή των α- και β- cristobalite	10
σχήμα 5: κρυσταλλική δομή του coesite	10
σχήμα 6: κρυσταλλική δομή του stishovite	10
σχήμα 7: διάγραμμα φάσης silica	11
σχήμα 8: τυπική μορφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων	13
σχήμα 9: απλή τετραεδρική δομή. Το άτομο του πυριτίου είναι στο κέντρο του τετραέδρου (γκρι άτομο) και συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου (κόκκινα άτομα). Η δομή τερματίζει σε υδρογόνα (δεν εμφανίζονται).	40
σχήμα 10: πολλαπλή τετραεδρική δομή. Το κάθε οξυγόνο του κεντρικού τετραέδρου συνδέεται με ένα νέο τετραέδρο. Η δομή τερματίζει σε υδρογόνα (δεν εμφανίζονται).	40
σχήμα 11: μεταβολή της τιμής ισορροπίας του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης	44
σχήμα 12: μεταβολή της τιμής ισορροπίας του μήκους δεσμού οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης	45
σχήμα 13: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.	46
σχήμα 14: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.	47
σχήμα 15: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της διέδρης γωνίας υδρογόνου- οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.	49
σχήμα 16: μεταβολή της τιμής ισορροπίας της διέδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου στο απλό τετραέδρο με την κβαντομηχανική μέθοδο και το σύνολο βάσης.	50
σχήμα 17: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	56
σχήμα 18: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	57
σχήμα 19: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2. Αφορά στο εσωτερικό τετραέδρο.	58
σχήμα 20: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2	59
σχήμα 21: μεταβολή διέδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, MP2 και full core MP2	60
σχήμα 22: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη διέδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και (frozen core) MP2	61
σχήμα 23: λεπτομέρεια της μεταβολής της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη διέδρη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου για την μέθοδο MP2 (frozen core). Είναι εμφανή τα δύο ελάχιστα.	61

σχήμα 24: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο HF.....	64
σχήμα 25: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.....	64
σχήμα 26: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2.....	65
σχήμα 27: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο HF.....	66
σχήμα 28: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο DFT/B3LYP.....	66
σχήμα 29: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή και γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο MP2.....	67
σχήμα 30: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο HF.....	68
σχήμα 31: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.....	68
σχήμα 32: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή δομή και γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2.....	69
σχήμα 33: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.....	71
σχήμα 34: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με την κάμψη της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.....	71
σχήμα 35: μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης με τη δίδερη γωνία οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή με και χωρίς την διόρθωση για την ενέργεια μηδενικού σημείου για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο DFT/B3LYP.....	72
σχήμα 36: χαρακτηριστικά μεγέθη της αλληλεπίδρασης έκτασης δεσμού μεταξύ δύο ατόμων.....	73
σχήμα 37: χαρακτηριστικά μεγέθη της αλληλεπίδρασης κάμψης γωνίας μεταξύ δύο δεσμών με κοινό άτομο.....	75
σχήμα 38: διάφορες μορφές δυναμικού που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την αλληλεπίδραση κάμψης γωνίας δεσμών. Η γωνία είναι εκφρασμένη σε ακτίνια. Ως θ_0 χρησιμοποιήθηκε η γωνία 110.67° (ή 1.93 rad).....	77
σχήμα 39: δίδερη γωνία (torsion).....	78
σχήμα 40: μη σωστή δίδερη γωνία (improper torsion).....	78

σχήμα 41: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	81
σχήμα 42: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	82
σχήμα 43: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	83
σχήμα 44: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	84
σχήμα 45: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	85
σχήμα 46: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.....	86
σχήμα 47: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.	87
σχήμα 48: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.	88
σχήμα 49: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-180^\circ, 180^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο HF/ cc-pVDZ.	89
σχήμα 50: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	90
σχήμα 51: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.....	91
σχήμα 52: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος $[-90^\circ, 90^\circ]$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	92
σχήμα 53: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	93
σχήμα 54: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.....	94
σχήμα 55: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος $>75^\circ$. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.....	95

σχήμα 56: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	96
σχήμα 57: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	97
σχήμα 58: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος 360°. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.....	98
σχήμα 59: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	99
σχήμα 60: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	100
σχήμα 61: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος [-90°, 90°]. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	101
σχήμα 62: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	102
σχήμα 63: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	103
σχήμα 64: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου σε εύρος [-90°,90°] . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.....	104
σχήμα 65: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου-πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 3 έως 5. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	105
σχήμα 66: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο B3LYP/ cc-pVDZ.	106
σχήμα 67: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος [-180°,180°]. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	107
σχήμα 68: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με κορυφές Lorentz και Gauss. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/cc-pVDZ	108
σχήμα 69: δομή SiH4. Το πυρίτιο στο κέντρο είναι συνδεδεμένο τετραεδρικά με τέσσερα άτομα υδρογόνου.	114
σχήμα 70:δομή H ₃ SiOSiH ₃ . Το οξυγόνο στο κέντρο είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα πυριτίου, ενώ τα δύο πυρίτια είναι τετραεδρικά συνδεδεμένα με το οξυγόνο και τρία άτομα υδρογόνου.	114

σχήμα 71: σύστημα $\text{SiH}_4 \cdots \text{SiH}_4$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r	119
σχήμα 72: σύστημα $\text{H}_3\text{OSiOH}_3 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r	119
σχήμα 73: σύστημα $\text{SiH}_4 \cdots \text{H}_3\text{OSiOH}_3$ για την μελέτη της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου. Διακρίνεται η χαρακτηριστική απόσταση r	119
σχήμα 74: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	122
σχήμα 75: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ και aug-cc-pVQZ.....	123
σχήμα 76: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	124
σχήμα 77: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	124
σχήμα 78: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο full core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	125
σχήμα 79: κανονικοποιημένο βάθος πηγαδιού ϵ_0 της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου σαν συνάρτηση του r_{infinity} για την μέθοδο frozen core MP2 και τα σύνολα βάσης cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ και aug-cc-pVTZ.....	126
σχήμα 80: η μεταβολή του ϵ_0 με την αύξηση του μεγέθους της βάσης για την αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου και τον διαταρακτικό υπολογισμό με περιορισμένα τροχιακά και η προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.....	128
σχήμα 81: η μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης, και η προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση για τον διαταρακτικό υπολογισμό με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά.....	129
σχήμα 82 : μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης, και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.....	130
σχήμα 83: μεταβολή του ϵ_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και ενδεικτική προσέγγισή της με ημίτονο απομειούμενου πλάτους.....	131
σχήμα 84: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.....	132
σχήμα 85: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.....	132
σχήμα 86: μεταβολή του r_0 στην αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου με την αύξηση του μεγέθους του συνόλου βάσης και μία ενδεικτική προσέγγισή της με εκθετική συνάρτηση.....	133
σχήμα 87: επίδραση του συνόλου βάσης στην (BSE corrected) καμπύλη αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για την μέθοδο full core MP2.....	134

σχήμα 110: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	149
σχήμα 111: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	150
σχήμα 112: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την full core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	150
σχήμα 113: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	151
σχήμα 114: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	152
σχήμα 115: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	152
σχήμα 116: BSSE και non-BSSE corrected καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για την frozen core MP2 και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ. Ως r_{∞} έχουν ληφθεί τα 8 Å.....	153
σχήμα 117: γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard- Jones 12-6. Πηγή: wikipedia	155
σχήμα 118: δυναμικό Buckingham. Πηγή : wikipedia	156
σχήμα 119: το δυναμικό Morse. Πηγή: www.cryst.bbk.ac.ukl	157
σχήμα 120: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	167
σχήμα 121: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	168
σχήμα 122: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	169
σχήμα 123: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.....	170
σχήμα 124: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	171
σχήμα 125: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης m του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	172
σχήμα 126: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 10 Å.....	173
σχήμα 127: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ.....	174

σχήμα 128: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	176
σχήμα 129: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m του δυναμικού <i>Mie</i> μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	177
σχήμα 130: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	178
σχήμα 131: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικά <i>Mie</i> , Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.....	179
σχήμα 132: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	180
σχήμα 133: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m του δυναμικού <i>Mie</i> μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	181
σχήμα 134: περιγραφή της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	182
σχήμα 135: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου με δυναμικά <i>Mie</i> , Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ.....	183
σχήμα 136: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	185
σχήμα 137: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m του δυναμικού <i>Mie</i> μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	186
σχήμα 138: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	187
σχήμα 139: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικά <i>Mie</i> , Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/ aug-cc-pVTZ.....	188
σχήμα 140: τετραγωνικό σφάλμα κατά την περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2/aug-cc-pVTZ.....	189
σχήμα 141: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό <i>Mie</i> . Ο εκθέτης m μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2 (frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	190

σχήμα 142: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Buckingham όπως αυτό προκύπτει από το δυναμικό Mie. Ο εκθέτης n του δυναμικού Mie μεταβάλλεται από 12 έως 8. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	191
σχήμα 143: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικό Morse με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή a . Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ και ως απόσταση αποκοπής λαμβάνονται τα 9 Å.....	192
σχήμα 144: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με δυναμικά Mie, Buckingham, Morse και Morse με μεταβλητό συντελεστή. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στο επίπεδο MP2(frozen core)/ aug-cc-pVTZ.....	192
σχήμα 145: δομή ισορροπίας πριν και μετά την ελαχιστοποίηση ενέργειας με δυναμικό χωρίς όρο έκτασης δεσμού πυριτίου οξυγόνου.....	198
σχήμα 146: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή του δεσμού πυριτίου - οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου όπως αυτή προσδιορίστηκε από υπολογισμούς Μοριακής Μηχανικής και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.....	202
σχήμα 147: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή της γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου του κεντρικού τετραέδρου όπως αυτή προσδιορίστηκε από υπολογισμούς Μοριακής Μηχανικής και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.....	203
σχήμα 148: μεταβολή της ενέργειας της πολλαπλής τετραεδρικής δομής με τη μεταβολή της γωνίας δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου γύρω από τις δύο γωνίες ισορροπίας που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό και σύγκρισή της με την αντίστοιχη καμπύλη όπως αυτή προσδιορίστηκε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.....	204
σχήμα 149: η διάκριση του προβλήματος της βελτιστοποίησης του δυναμικού σε τρία μέρη: το δυναμικό, η αντικειμενική συνάρτηση και ο αλγόριθμος ελαχιστοποίησης.....	211
σχήμα 150: προσέγγιση της καμπύλης της αλληλεπίδρασης στρέψης με απλό αρμονικό και πολυωνυμικό δυναμικό.....	214
σχήμα 151: Η πολλαπλή τετραεδρική δομή και η γωνία δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση της ομώνυμης αλληλεπίδρασης.....	219
σχήμα 152: η μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - πυριτίου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής.....	220
σχήμα 153: η μη δεσμική αλληλεπίδραση οξυγόνου - οξυγόνου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Σημειώνεται ότι, για τις αρχικές τιμές των παραμέτρων η αλληλεπίδραση επεκτείνεται σε ιδιαίτερα μεγάλες τιμές της ενέργειας για τις πολύ μικρές αποστάσεις. Τα σημεία αυτά δεν εμφανίζονται στο σχήμα.....	221
σχήμα 154: η μη δεσμική αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου όπως περιγράφεται από τα κβαντομηχανικά σημεία, από την αλληλεπίδραση LJ με τις αρχικές τιμές των παραμέτρων και από την αλληλεπίδραση LJ με τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Σημειώνεται ότι, για τις αρχικές τιμές των παραμέτρων η αλληλεπίδραση επεκτείνεται σε ιδιαίτερα μεγάλες τιμές της ενέργειας για τις πολύ μικρές αποστάσεις. Τα σημεία αυτά δεν εμφανίζονται στο σχήμα.....	221
σχήμα 155: μεταβολή της αντικειμενικής συνάρτησης με τη διαδοχική τροποποίηση των παραμέτρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.....	222

σχήμα 156: κατανομή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό. Οι τέσσερις γραφικές παραστάσεις απλά ταυτίζονται.	227
σχήμα 157: κατανομή των γωνιών οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου και πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.	228
σχήμα 158: κατανομή των γωνιών πυριτίου - οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.	228
σχήμα 159: κατανομή των γωνιών οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου για τη δομή του α-quartz (300° C, 1Atm) ανάλογα με τους όρους δεσμικής αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνονται στο δυναμικό.	229
σχήμα 160: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος πυριτίου - πυριτίου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)	230
σχήμα 161: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος οξυγόνου - οξυγόνου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)	230
σχήμα 162: μεταβολή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για το ζεύγος πυριτίου - οξυγόνου με την μεταβολή των όρων δεσμικών αλληλεπιδράσεων του δυναμικού για τη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm)	231
σχήμα 163: μεταβολή της πυκνότητας με τη μεταβολή των όρων των δεσμικών αλληλεπιδράσεων για τη δομή του α-quartz και σύγκριση με την πειραματική τιμή.....	231
σχήμα 164: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm).....	233
σχήμα 165: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm).....	237
σχήμα 166: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του α-quartz (300°C, 1 Atm) για το δυναμικό με απόσταση αποκοπής τα 10 Å (συνεχής γραμμή) και σύγκρισή του με την αντίστοιχη για το δυναμικό με απόσταση αποκοπής τα 9 Å (αστεράκια).	239
σχήμα 167: σύγκριση μεταξύ των δυναμικών Lennard-Jones, Morse και Buckingham για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις πυριτίου- πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου. Το βάθος του πηγαδιού και η απόσταση ισορροπίας είναι αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς Μοριακής Δυναμικής για τη δομή του α-quartz.	240
σχήμα 168: συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ατόμων πυριτίου - πυριτίου, πυριτίου - οξυγόνου και οξυγόνου - οξυγόνου στη δομή του β-quartz (800°C, 1 Atm).....	242
σχήμα 169: σύγκριση της ακτινικής συνάρτησης κατανομής μεταξύ των κρυσταλλικών δομών α και β quartz όπως αυτές προσδιορίζονται με χρήση του δυναμικού μας. Επάνω αριστερά : ζεύγη πυριτίου - πυριτίου. Επάνω δεξιά : ζεύγη οξυγόνου - οξυγόνου. Κάτω αριστερά: ζεύγη πυριτίου - οξυγόνου. Κάτω δεξιά : λεπτομερέστερη εμφάνιση για τα ζεύγη πυριτίου - οξυγόνου.....	243
σχήμα 170: κατανομή του μήκους δεσμού πυριτίου - οξυγόνου για τις δομές του α-quartz (300° C, 1Atm) και του β-quartz (800°C, 1 Atm)	244
σχήμα 171: κατανομή των γωνιών οξυγόνου -πυριτίου - οξυγόνου - οξυγόνου για τις δομές του α-quartz (300° C, 1Atm) και του β-quartz (800°C, 1 Atm).....	244
σχήμα 172: γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και τα σχετικά μήκη δεσμών στη δομή του α-quartz	245

σχήμα 173: γωνία δεσμών πυριτίου - οξυγόνου - πυριτίου και τα σχετικά μήκη δεσμών στη δομή του β -quartz	245
σχήμα 174: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	248
σχήμα 175: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2.....	248
σχήμα 176: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2	249
σχήμα 177: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVQZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP	249
σχήμα 178: κάμψη γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	250
σχήμα 179: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	250
σχήμα 180: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2	251
σχήμα 181: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2	251
σχήμα 182: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVQZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP	252
σχήμα 183: μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	252
σχήμα 184: μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP, frozen core και full core MP2	253
σχήμα 185: μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVTZ και τις μεθόδους HF, DFT-B3LYP και frozen core MP2	253
σχήμα 186: μεταβολή διεδρης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ και τις μεθόδους HF και DFT-B3LYP	254
σχήμα 187: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	255
σχήμα 188: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	255
σχήμα 189: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	256
σχήμα 190: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	256
σχήμα 191: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις	257

σχήμα 192: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	257
σχήμα 193: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	258
σχήμα 194: κάμψη γωνίας δεσμών οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις	258
σχήμα 195: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο HF με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τετραπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	259
σχήμα 196: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο DFT/B3LYP με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις	259
σχήμα 197: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο frozen core MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος που κυμαίνεται από διπλού μέχρι τριπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις	260
σχήμα 198: μεταβολή δίδερης γωνίας οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου - υδρογόνου στην απλή τετραεδρική δομή για την μέθοδο MP2 με σύνολα βάσης της οικογένειας των correlation consistent και μέγεθος διπλού ζήτα με ή χωρίς διάχυτες συναρτήσεις.....	260
σχήμα 199: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ	265
σχήμα 200: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ	265
σχήμα 201: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ.....	266
σχήμα 202: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - πυριτίου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ	266
σχήμα 203: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ	267
σχήμα 204: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ	267
σχήμα 205: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ	268
σχήμα 206: καμπύλες αλληλεπίδρασης οξυγόνου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ	268
σχήμα 207: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVDZ	269
σχήμα 208: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVDZ	269
σχήμα 209: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης cc-pVTZ	270
σχήμα 210: καμπύλες αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου για τις μεθόδους MP2 με πλήρη και περιορισμένα τροχιακά και το σύνολο βάσης aug-cc-pVTZ	270

σχήμα 211: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και τη μέθοδο frozen core MP2.	271
σχήμα 212: έκταση δεσμού πυριτίου - οξυγόνου στην απλή δομή και στην πολλαπλή τετραεδρική δομή για το σύνολο βάσης cc-pVDZ και την μέθοδο MP2.	272
σχήμα 213: περιγραφή της αλληλεπίδρασης πυριτίου-οξυγόνου με πολυωνυμικό δυναμικό. Ο βαθμός του πολυωνύμου μεταβάλλεται από 2 έως 4. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	273
σχήμα 214: sum of errors για τις προσεγγίσεις της αλληλεπίδρασης πυριτίου - οξυγόνου με πολυωνυμικά δυναμικά. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	274
σχήμα 215: συμπεριφορά των πολυωνυμικών δυναμικών που περιγράφουν την αλληλεπίδραση πυριτίου - οξυγόνου σε εύρος [-0.5 Å, 0.5 Å]. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί είναι στην πολλαπλή τετραεδρική δομή στο επίπεδο MP2(fc)/ cc-pVDZ.	275
σχήμα 216: οι τρεις διέδρες γωνίες υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με κοινό τον κλάδο υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου στην απλή τετραεδρική δομή. Οι αντίστοιχες τιμές ισορροπίας απέχουν η μία από την άλλη κατά 120° περίπου και προσδιορίζονται για τη θεωρία HF και το σύνολο βάσης cc-pVDZ στις -161.1° , -36.9° και 81°.	276
σχήμα 217: μεταβολή της ενέργειας με τη μεταβολή της απόκλισης από την τιμή ισορροπίας για τις τρεις διέδρες γωνίες στην απλή τετραεδρική δομή. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει στο επίπεδο της θεωρίας HF με το σύνολο βάσης cc-pVDZ. Η εικόνα δεν διαφοροποιείται ένα οι υπολογισμοί γίνουν στο επίπεδο DFT/B3LYP ή θεωρίας διαταραχών 2ας τάξης με περιορισμένα ή πλήρη τροχιακά.	277
σχήμα 218: οι τρεις διέδρες γωνίες υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου με κοινό τον κλάδο υδρογόνου - οξυγόνου - πυριτίου στην απλή τετραεδρική δομή. Οι αντίστοιχες τιμές ισορροπίας απέχουν η μία από την άλλη κατά 120° περίπου και προσδιορίζονται για τη θεωρία HF και το σύνολο βάσης cc-pVDZ στις -71.83° , 46.37° και 167.20°.	278
σχήμα 219: μεταβολή της ενέργειας με τη μεταβολή της απόκλισης από την τιμή ισορροπίας για τις τρεις διέδρες γωνίες στην πολλαπλή τετραεδρική δομή. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει στο επίπεδο της θεωρίας HF με το σύνολο βάσης cc-pVDZ.	279

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Cornell, W.D., et al., *A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(19): p. 5179-5197.
2. Mayo, S.L., B.D. Olafson, and W.A. Goddard, *DREIDING: a generic force field for molecular simulations*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(26): p. 8897-8909.
3. MacKerell, A.D., et al., *All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(18): p. 3586-3616.
4. Halgren, T.A., *Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94*. Journal of Computational Chemistry, 1996. **17**(5-6): p. 490-519.
5. Rappe, A.K., et al., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
6. Ren, P. and J.W. Ponder, *Polarizable Atomic Multipole Water Model for Molecular Mechanics Simulation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(24): p. 5933-5947.
7. Ewald, P.P., *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*. Annalen der Physik, 1921. **369**(3): p. 253-287.
8. Toukmaji, A.Y. and J.A. Board, *Ewald summation techniques in perspective: a survey*. Computer Physics Communications, 1996. **95**(2): p. 73-92.
9. Darden, T., D. York, and L. Pedersen, *Particle mesh Ewald: An N-log(N) method for Ewald sums in large systems*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(12): p. 10089-10092.
10. Essmann, U., et al., *A smooth particle mesh Ewald method*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **103**(19): p. 8577-8593.
11. Greengard, L. and V. Rokhlin, *A Fast Algorithm for Particle Simulations*. Journal of Computational Physics, 1997. **135**(2): p. 280-292.
12. Ding, H.-Q., N. Karasawa, and W.A. Goddard, *The reduced cell multipole method for Coulomb interactions in periodic systems with million-atom unit cells*. Chemical Physics Letters, 1992. **196**(1): p. 6-10.
13. Shimada, J., H. Kaneko, and T. Takada, *Efficient calculations of coulombic interactions in biomolecular simulations with periodic boundary conditions*. Journal of Computational Chemistry, 1993. **14**(7): p. 867-878.
14. Stillinger, F.H. and T.A. Weber, *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. Physical Review B, 1985. **31**(8): p. 5262-5271.
15. Tersoff, J., *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*. Physical Review B, 1988. **37**(12): p. 6991-7000.
16. Brenner, D.W., *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Physical Review B, 1990. **42**(15): p. 9458-9471.
17. Woodcock, L.V., C.A. Angell, and P. Cheeseman, *Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica*. The Journal of Chemical Physics, 1976. **65**(4): p. 1565-1577.
18. Lasaga, A.C. and G.V. Gibbs, *Applications of quantum mechanical potential surfaces to mineral physics calculations*. Physics and Chemistry of Minerals, 1987. **14**(2): p. 107-117.
19. Tsuneyuki, S., et al., *First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics*. Physical Review Letters, 1988. **61**(7): p. 869-872.
20. Feuston, B.P. and S.H. Garofalini, *Empirical three-body potential for vitreous silica*. The Journal of Chemical Physics, 1988. **89**(9): p. 5818-5824.
21. Tersoff, J., *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*. Physical Review B, 1988. **38**(14): p. 9902-9905.
22. Tersoff, J., *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*. Physical Review B, 1989. **39**(8): p. 5566-5568.
23. Yonezawa, F., *Molecular Dynamics Simulations: Proceedings of the 13th Taniguchi Symposium Kashikojima, Japan, November 6-9, 1990*. 1992: Springer Berlin Heidelberg.

24. Vashishta, P., et al., *Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations*. Physical Review B, 1990. **41**(17): p. 12197-12209.
25. van Beest, B.W.H., G.J. Kramer, and R.A. van Santen, *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations*. Physical Review Letters, 1990. **64**(16): p. 1955-1958.
26. Kramer, G.J., et al., *Interatomic force fields for silicas, aluminophosphates, and zeolites: Derivation based on ab initio calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(6): p. 5068-5080.
27. Hill, J.R. and J. Sauer, *Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(4): p. 1238-1244.
28. Hill, J.-R. and J. Sauer, *Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(23): p. 9536-9550.
29. Schröder, K.-P. and J. Sauer, *Potential Functions for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 3. A Shell Model Ion Pair Potential for Silica and Aluminosilicates*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(26): p. 11043-11049.
30. Demiralp, E., T. Çağın, and W.A. Goddard Iii, *Morse Stretch Potential Charge Equilibrium Force Field for Ceramics: Application to the Quartz-Stishovite Phase Transition and to Silica Glass*. Physical Review Letters, 1999. **82**(8): p. 1708-1711.
31. Takanobu Watanabe, et al., *Novel Interatomic Potential Energy Function for Si, O Mixed Systems*. Japanese Journal of Applied Physics, 1999. **38**(4A): p. L366.
32. Watanabe, T., et al., *Improved interatomic potential for stressed Si, O mixed systems*. Applied Surface Science, 2004. **234**(1-4): p. 207-213.
33. Watanabe, T., *Dynamic bond-order force field*. Journal of Computational Electronics, 2011. **10**(1-2): p. 2-20.
34. Tangney, P. and S. Scandolo, *An ab initio parametrized interatomic force field for silica*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(19): p. 8898-8904.
35. van Duin, A.C.T., et al., *ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems*. The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(19): p. 3803-3811.
36. Pedone, A., et al., *A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silicas-based glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(24): p. 11780-11795.
37. Munetoh, S., et al., *Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization*. Computational Materials Science, 2007. **39**(2): p. 334-339.
38. Carré, A., et al., *New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations: Application to silica*. EPL, 2008. **82**(1).
39. Carré, A., et al., *Developing empirical potentials from ab initio simulations: The case of amorphous silica*. Computational Materials Science, 2016. **124**: p. 323-334.
40. Born, M. and J.E. Mayer, *Zur Gittertheorie der Ionenkristalle*. Zeitschrift für Physik, 1932. **75**(1): p. 1-18.
41. Mayer, J.E., *Dispersion and Polarizability and the van der Waals Potential in the Alkali Halides*. The Journal of Chemical Physics, 1933. **1**(4): p. 270-279.
42. Huggins, M.L. and J.E. Mayer, *Interatomic Distances in Crystals of the Alkali Halides*. The Journal of Chemical Physics, 1933. **1**(9): p. 643-646.
43. Lasaga, A.C. and G.V. Gibbs, *Quantum mechanical potential surfaces and calculations on minerals and molecular clusters*. Physics and Chemistry of Minerals, 1988. **16**(1): p. 29-41.
44. Soules, T.F., *A molecular dynamic calculation of the structure of sodium silicate glasses*. The Journal of Chemical Physics, 1979. **71**(11): p. 4570-4578.
45. Tersoff, J., *New empirical model for the structural properties of silicon*. Physical Review Letters, 1986. **56**(6): p. 632-635.

46. Tersoff, J., *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon*. Physical Review Letters, 1988. **61**(25): p. 2879-2882.
47. Yamahara, K., K. Okazaki, and K. Kawamura, *Molecular dynamics study of the thermal behaviour of silica glass/melt and cristobalite*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **291**(1-2): p. 32-42.
48. Dick, B.G. and A.W. Overhauser, *Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals*. Physical Review, 1958. **112**(1): p. 90-103.
49. Schröder, K.-P., et al., *Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H · Y zeolites)*. Chemical Physics Letters, 1992. **188**(3): p. 320-325.
50. Rappe, A.K. and W.A. Goddard, *Charge equilibration for molecular dynamics simulations*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(8): p. 3358-3363.
51. van Duin, A.C.T., et al., *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(41): p. 9396-9409.
52. Al-Derzi, A.R., et al., *Molecular prototypes for simple SiO₂ potentials*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(52): p. 11679-11683.
53. Davidson, E.R., *Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets"*. Chemical Physics Letters, 1996. **260**(3): p. 514-518.
54. Dunning, T.H., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. The Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(2): p. 1007-1023.
55. Kendall, R.A., T.H. Dunning, and R.J. Harrison, *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*. The Journal of Chemical Physics, 1992. **96**(9): p. 6796-6806.
56. Woon, D.E. and T.H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(2): p. 1358-1371.
57. Morse, P.M., *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review, 1929. **34**(1): p. 57-64.
58. Kremer, K. and G.S. Grest, *Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **92**(8): p. 5057-5086.
59. Mayer, I., *Towards a "Chemical" Hamiltonian*. International Journal of Quantum Chemistry, 1983. **23**(2): p. 341-363.
60. Boys, S.F. and F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Molecular Physics, 1970. **19**(4): p. 553-566.
61. Jones, J.E., *On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1924. **106**(738): p. 463-477.
62. Mie, G., *Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper*. Annalen der Physik, 1903. **316**(8): p. 657-697.
63. Buckingham, R.A., *The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1938. **168**(933): p. 264-283.
64. Plimpton, S., *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics, 1995. **117**: p. 1-19.
65. Vaiana, A.C., et al., *AFMM: A molecular mechanics force field vibrational parametrization program*. Computer Physics Communications, 2005. **167**(1): p. 34-42.
66. Ercolessi F, A.J.B., in *Europhysics Letters*. 1994. p. 583.
67. Waldher, B., et al., *ForceFit: A code to fit classical force fields to quantum mechanical potential energy surfaces*. Journal of Computational Chemistry, 2010. **31**(12): p. 2307-2316.
68. Brommer, P. and F. Gähler, *Effective potentials for quasicrystals from ab-initio data*. Philosophical Magazine, 2006. **86**(6-8): p. 753-758.

69. Brommer, P., et al., *Classical interaction potentials for diverse materials from ab initio data: a review of potfit*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2015. **23**(7): p. 074002.
70. Brommer, P. and F. Gähler, *Potfit: effective potentials from ab initio data*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2007. **15**(3): p. 295.
71. Wang, L.-P., T.J. Martinez, and V.S. Pande, *Building Force Fields: An Automatic, Systematic, and Reproducible Approach*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014. **5**(11): p. 1885-1891.
72. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
73. Valiev, M., et al., *NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations*. Computer Physics Communications, 2010. **181**(9): p. 1477-1489.
74. Todorov, I.T., et al., *DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(20): p. 1911-1918.
75. Pearlman, D.A., et al., *AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules*. Computer Physics Communications, 1995. **91**(1): p. 1-41.
76. Case, D.A., et al., *The Amber biomolecular simulation programs*. Journal of Computational Chemistry, 2005. **26**(16): p. 1668-1688.
77. Powell, M.J.D., *A Method for Minimizing a Sum of Squares of Non-Linear Functions Without Calculating Derivatives*. The Computer Journal, 1965. **7**(4): p. 303-307.
78. Stone, J.E., J. Gullingsrud, and K. Schulten, *A system for interactive molecular dynamics simulation*, in *Proceedings of the 2001 symposium on Interactive 3D graphics*. 2001, ACM. p. 191-194.
79. Corana, A., et al., *Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm*. ACM Trans. Math. Softw., 1987. **13**(3): p. 262-280.
80. Berendsen, H.J.C., D. van der Spoel, and R. van Drunen, *GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation*. Computer Physics Communications, 1995. **91**(1): p. 43-56.
81. Ponder, J.W. and F.M. Richards, *An efficient newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules*. Journal of Computational Chemistry, 1987. **8**(7): p. 1016-1024.
82. Eastman, P., et al., *OpenMM 4: A Reusable, Extensible, Hardware Independent Library for High Performance Molecular Simulation*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013. **9**(1): p. 461-469.
83. Lorentz, H.A., *Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase*. Annalen der Physik, 1881. **248**(1): p. 127-136.
84. Berthelot, D., *Sur le mélange des gaz*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 1898. **126**: p. 1703-1855.
85. Hemingway, B.S., *Quartz: Heat capacities from 340 to 1000 K and revised values for the thermodynamic properties*. American Mineralogist, 1987. **72**: p. 273-279.
86. Dorogokupets, P.I., *Equation of state for lambda transition in quartz* Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1995. **100**(B5): p. 8489-8499.